

Ю. К. Егоров-Тисменко,
Г. П. Литвинская,
Ю. Г. Загальская

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Под редакцией
профессора

В. С. Урусова

Рекомендовано Комитетом по высшей школе Министерства науки, высшей школы и технической политики Российской Федерации в качестве учебника для студентов геологических специальностей высших учебных заведений

ий,
те.
вы
аве
ет-
др.
но-
ом,
ях,

до-
ан-
я о
про-
ня-
по-
ущ-
гал-
по-
бра-
зда-
йст-
тве.
сту-
фи-
рме
цент
ской
авы-
ема-
кого
грое-
ьной
в са-
дач-
делы

ББК 26.303
Е 30
УДК 548.0

ЗРД
Е-302



Рецензенты:

кафедра минералогии и геохимии Московского
геологоразведочного института им. С. Орджоникидзе;
кандидат геолого-минералогических наук Л. С. Дубровинский

03
06
НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
им. Горького
МГУ

1770-7-92

Егорov-Тисменко Ю. К., Литвинская Г. П., Загальская Ю. Г.
Е 30 Кристаллография: Учебник/Под ред. проф. В. С. Урусова. — М.: Изд-во МГУ, 1992. — 288 с.: ил.
ISBN 5—211—02377—3.

В учебнике в краткой и доступной форме изложены основы классической кристаллографии, кристаллохимии и кристаллофизики: симметрия и морфология кристаллов, физические свойства и связь их со строением кристаллов, основы учения о росте и особенностях реальных кристаллов, а также методы исследования кристаллов. Включены задачи и упражнения, охватывающие широкий круг вопросов кристаллографии.

Для студентов геологических специальностей вузов.

Е 1804020200(4309000000)—021 120—92
077(02)—92

ББК 26.303

ISBN 5—211—02377—3

© Егорov-Тисменко Ю. К.,
Литвинская Г. П.,
Загальская Ю. Г., 1992

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебник «Кристаллография» написан на основе курса лекций, читаемых авторами в Московском государственном университете. В учебнике кратко изложены основы кристаллографии — основы первого учебного курса из цикла наук о вещественном составе земной коры, служащего базисом для изучения минералогии, петрографии, геохимии, курсов полезных ископаемых, литологии и др. Кроме того, он может быть полезен всем, кто в своей профессиональной деятельности имеет дело с кристаллическим веществом, т. е. нуждается в элементарных кристаллографических знаниях, в частности студентам металлургам, физикам и химикам.

В первой части учебника авторы попытались в краткой и доступной форме изложить исторически сложившуюся более раннюю — классическую — часть кристаллографии: основы учения о симметрии и морфологии идеальных и реальных кристаллов, проблемы кристаллогенезиса, а во второй, посвященной общим понятиям кристаллохимии, — раскрыть то основное, что присуще подавляющему большинству минералов, — их кристаллическую сущность — и на этой основе объяснить физические свойства кристаллических тел, кристаллохимические категории: морфотропию, полиморфизм, политипию, изоморфизм с выходом на условия образования и поведения минералов в земной коре, а также на создание синтетических кристаллов с полезными физическими свойствами и возможности их использования в народном хозяйстве. И хотя материал, излагаемый в учебнике, ориентирован на студентов младших курсов и основывается на школьных знаниях физики, химии и математики, авторы старались в доступной форме отразить современное состояние науки, сделав при этом акцент не на пассивном описании материала, а на развитии творческой активности будущих специалистов, — обучении студентов навыкам практической работы с кристаллами, овладении ими приемами грамотного описания главных особенностей кристаллического индивида — его внешней формы и внутреннего (атомного) строения, необходимых в дальнейшем как для понимания специальной литературы, так и для правильной интерпретации результатов самостоятельной научной работы. Эту же цель преследует и задачник — более 200 задач, охватывающих все основные разделы курса.

Авторы благодарят всех, кто в той или иной степени способствовал появлению этой работы. Особую признательность авторы выражают доктору геолого-минералогических наук Ю. А. Пятенко за полезные замечания по лекционному курсу, а также нашим коллегам — сотрудникам кафедры кристаллографии Ленинградского государственного университета и сотрудникам геологического факультета МГУ: доктору геолого-минералогических наук Д. Ю. Пушаровскому, профессору Н. И. Леонюку, ст. науч. сотр. Д. Г. Кошугу и ассистенту Г. И. Дороховой за прочтение рукописи и полезные замечания. Особая благодарность — профессору В. С. Урусову, взявшему на себя труд редактирования данного учебника.

Кристаллография — наука о кристаллах — изучает процессы образования кристаллов, их внешнюю форму, внутреннее строение (структуру), физико-химические свойства. Современная кристаллография включает следующие основные разделы: симметрия и морфология кристаллов, кристаллогенезис, кристаллохимия (структурная кристаллография), кристаллофизика.

Первоначально кристаллографические идеи зародились при наблюдении и изучении природных объектов — минералов и горных пород, слагающих земную кору, в большинстве своем кристаллических, ибо кристаллы — основная форма существования твердых тел. Поэтому можно считать, что в создании кристаллографии как науки большую роль сыграла геология.

Мир минералов поражает своим разнообразием. К настоящему времени насчитывается более трех тысяч минеральных видов. И чтобы разобраться в этом многообразии, надо, установив то общее, что объединяет минералы, — их кристаллическую сущность, прежде всего понять, в чем главная специфика кристаллов, чем они отличаются от других, некристаллических, образований, и лишь зная, как «устроены» кристаллы, как их строение связано с химическим составом, можно попытаться объяснить и даже предсказать те удивительные свойства кристаллов минералов, которые веками привлекали к себе интерес людей.

Законы природы, относящиеся к возникновению, существованию и разрушению этих естественных образований, изучает минералогия — одна из ветвей науки о твердом теле. Кристаллография в равной степени представляет интерес для всех, кто изучает твердое состояние материи.

История развития науки о кристаллах интересна и своеобразна. Кристаллография как наука развивалась неравномерно. Длительный — многовековой — период постепенного накопления сведений о камнях, с которыми со времен глубокой древности люди имели дело, употребляя их для самых различных целей, используя их полезные свойства (твердость, прозрачность, способность определенным образом раскалываться), можно считать предысторией науки. Отдельные находки кристаллов минералов удивляли и даже поражали людей своей необыкновенной формой, прозрачностью, световой игрой на гранях. Часто образование таких уди-

вительных камней связывали с божественными силами, а самим кристаллам приписывали магические свойства. Так, еще несколько веков назад в Китае при погребении на язык умершего клали специальный амулет из агата — символ воскрешения мертвых. Считалось, что ношение того или иного камня может сделать человека приятным в обществе, а его речь осмысленной и выразительной, что, например, кристаллы горного хрусталя предохраняют от дурных снов, помогают в ведении судебных дел, врачуют душевное расстройство и меланхолию.

Даже в средние века ученые еще не могли объяснить истинное происхождение кристаллов. Полагали, например, что кристаллы горного хрусталя — это устойчивая форма льда, — да и само слово «кристалл» произошло от греческого «кристаллос», во времена Гомера означавшего «прозрачный лед». Впоследствии этот термин был распространен сначала на прозрачные, а затем и на непрозрачные тела с природной многогранной формой. Вплоть до XVI в. дальше описания «удивительных угловатых тел» дело не шло.

Лишь в эпоху Возрождения появились первые правдоподобные предположения о возможных способах образования и о внутреннем устройстве кристаллов, в многогранной естественной форме которых естествоиспытатели угадывали признак определенного внутреннего порядка.

По-видимому, первым стал рассматривать кристалл не как что-то незыблемое, неизменяющееся, а в динамике итальянский математик и философ Кардано Джероламо (1501—1576), который считал, что кристаллы рождаются, живут, болеют, стареют, погибают. Он попытался объяснить шестигранные призматические формы кристаллов горного хрусталя укладкой шарообразных частиц, предвосхитив этим современное представление о плотнейшей укладке атомов в структурах многих кристаллов.

В 1611 г. немецкий математик и астроном Иоганн Кеплер (1571—1630) развил идею изменчивости форм кристаллов, возможности сочетания в одном кристалле нескольких различных кристаллографических форм. Заинтересовавшись естественной геометрией снежинок, он также высказал предположение о связи их правильной шестиугольной (шестилучевой) формы с плоскостной плотнейшей укладкой шаров — частиц вещества.

Дату рождения кристаллографии как науки связывают с выходом в свет в 1669 г. работы датского естествоиспытателя Николая Стенона (Нильса Стенсена) «О твердом, естественно содержащемся в твердом», в которой он, в частности, показал, что кристаллы различной формы одного и того же вещества (минерала) имеют неизменные углы между соответствующими гранями. Причем эту особенность кристаллов Стенон связал с моделью механизма роста кристаллов: он нервно предположил, что кристаллы растут не изнутри, подобно живым организмам, как думали до него, а путем послышного нарастания вещества на поверхность грани. К сожалению, из-за неполного перевода работы Н. Стенона с латинского на общепринятые европейские языки

открытый им закон *постоянства углов* остался неизвестным современникам и надолго забыт.

Впоследствии такая же участь постигла многих авторов, независимо друг от друга отмечавших неизменность углов кристаллов, в том числе и М. В. Ломоносова, который в 1740 г. в своей диссертационной работе «О рождении кристаллов селитры» объяснил постоянство углов плотнейшей укладкой шарообразных частиц — корпускул (рис. 1).

Рис. 1. Расположение шарообразных частиц (корпускул) в кристалле селитры (по М. В. Ломоносову)

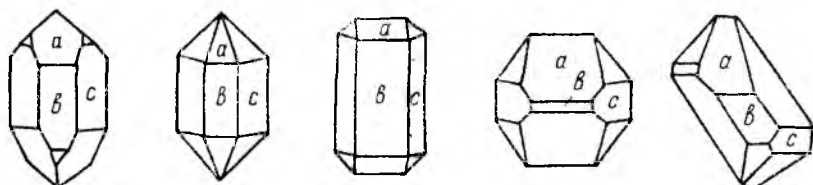
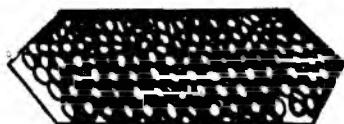


Рис. 2. Кристаллы кварца, иллюстрирующие закон постоянства углов (из «Кристаллографии» Роме де Лиля, 1783)

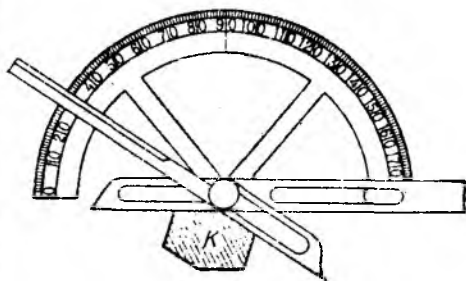


Рис. 3. Прикладной гониометр М. Каранжо (К — кристалл)

Окончательно закон постоянства углов кристаллов был сформулирован и утвердился в науке более чем через 100 лет после первого его открытия — в 1783 г., когда был опубликован труд французского минералога Жан Б. Роме де Лиля «Кристаллография», где он написал: «Грани кристалла могут изменяться по своей форме и относительным размерам, но их взаимные наклоны постоянны и неизменны для каждого рода кристаллов» (рис. 2).

Этот закон, который по справедливости и по существу следует называть законом Стенона — Ломоносова — Роме де Лиля, явился надежным фундаментом для развития кристаллографии.

Необходимость измерения углов при изучении кристаллов привела к изобретению в конце XVIII в. М. Каранжо, сотрудником Роме де Лиля, специального прибора — прикладного гониометра

(рис. 3) и зарождению первого кристаллографического метода изучения вещества — *гонометрии*, позволяющего, в частности, определять симметрию кристаллов, а также путем сравнения измеренных углов кристалла с эталонными данными идентифицировать исследуемое вещество. Впоследствии на смену примитивному прибору Каранжо пришли более совершенные — отражательные — гониометры разных систем.

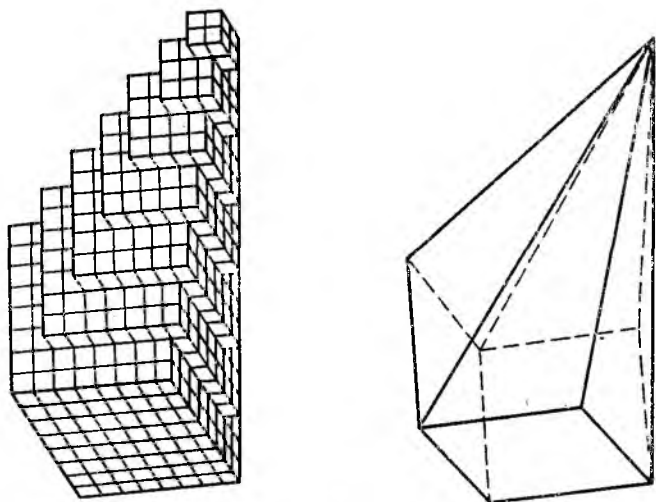


Рис. 4. Строение скаленоэдра кальцита (по Р. Ж. Гаюи)

Роме де Лиль был первым, кто признал за кристаллографией право — и обосновал его — быть самостоятельной наукой, равноправной с другими естественными науками. Однако в своих исследованиях кристаллов он придерживался чисто описательных методов, занимаясь внешней геометрией кристаллов и не затрагивая их внутреннего строения.

Гораздо смелее в этом отношении был современник Роме де Лиля французский аббат, профессор минералогии и кристаллографии, почетный член Петербургской Академии наук Рене Жюст Гаюи (1743—1822), предложивший гипотезу о строении кристаллов. Рассматривая кристалл исландского шпата CaCO_3 , Гаюи случайно уронил его, и кристалл раскололся на куски по плоскостям спайности, причем эти плоскости не совпадали с гранями первоначального кристалла. Продолжая дробить кристалл и изучая остающуюся неизменной форму все более мелких обломков, ученый предположил, что кристалл, вероятно, представляет собой как бы кладку из множества мельчайших одинаковых кирпичиков, названных им интегральными молекулами (рис. 4). Разнообразие форм кристаллов минералов он объяснил результатом различных способов завершения кладки. Он считал, что у каждого вещества

своя форма таких молекул-кирпичиков, соответствующая спайности: у поваренной соли NaCl — куб, у исландского шпата (кальцита) CaCO_3 — ромбоэдр (куб, сплюснутый вдоль одной из его телесных диагоналей) и т. д. Однако не всегда его теория работала безотказно; так, у флюорита CaF_2 плоскости спайности совпадают с гранями октаэдра, а октаэдрами нельзя выполнить пространство без промежутков, и чтобы оправдать свою теорию, Гаюи пришлось прибегнуть к искусственным рассуждениям и построениям.

Однако, несмотря на некоторую наивность и противоречивость, теория Гаюи сыграла большую историческую роль, дав толчок зарождению теории решетчатого строения кристаллов.

Заслуга Гаюи не только в том, что он был одним из первых, кто уловил симметричное строение множества кристаллических тел, но и в том, что он предложил способ математической характеристики взаимного расположения граней кристалла, установив один из основных законов кристаллографии — *закон рациональности отношений параметров*, с помощью которого можно, в частности, решить, какие именно грани возможны на данном кристалле.

К этому же времени относится и разработка немецким кристаллографом и минералогом Х. Вейсом (1780—1856) другого основного закона кристаллографии — *закона зон (полюсов)*, устанавливающего связь между положением граней и ребер кристалла.

В 1848 г. французский инженер Огюст Браве, подхватив идею Гаюи об «интегральных молекулах» и отбросив многогранную форму «частиц», заменил их точками — центрами тяжести «молекул», что привело его в конечном счете к понятию о трехмерной периодичности расположения материальных частиц в геометрически однородных телах — кристаллах, т. е. к установлению главного отличия кристаллического вещества от аморфного. В качестве геометрического образа, отражающего трехмерную периодичность расположения эквивалентных точек, служит *пространственная решетка*.

В 1855 г. О. Браве вывел 14 типов пространственных решеток, известных теперь как 14 решеток Браве, заложив этим основу современной структурной кристаллографии. В 1848 г. Браве дал вывод 32 классов симметрии для конечных фигур; ему принадлежат и общепринятые сейчас обозначения элементов симметрии. Однако его рассуждения и выводы относились к любым геометрическим многогранникам; специфика кристаллографической симметрии им не выявлялась.

Справедливости ради надо сказать, что еще в 1830 г. немецкий профессор минералогии Иоган Гессель, а четырьмя годами раньше, в 1826 г., Мартин Франкенгейм пришли к тем же выводам, что и Браве, но их работы оказались непонятыми современниками и просто забыты.

В 1867 г. профессор Петербургского артиллерийского училища, академик Аксель Вильгельмович Гадолин, опираясь на закон рациональности отношений параметров (закон Гаюи), пока-

зал, что в кристаллах набор элементов симметрии ограничен, в них невозможны оси 5-го и выше 6-го порядков, и независимо от неизвестных ему работ Гесселя и Франкенгейма дал стройный и четкий вывод 32 кристаллографических видов (групп) симметрии.

Дальнейший крупный вклад в учение о симметрии кристаллов составили труды великого русского кристаллографа Евграфа Степановича Федорова (1853—1919), который уже в своей первой работе «Начала учения о фигурах» (1855), будучи студентом и еще не зная работ Гесселя, Франкенгейма и Гадолина, заново дал оригинальный вывод 32 классов симметрии (точечных групп), которым подчиняется внешняя огранка кристаллов. Е. С. Федоров был первым, кто занялся выяснением геометрических законов, управляющих расположением слагающих кристалл атомов, молекул и ионов, и уже в 1890 г. вывел 230 способов размещения материальных частиц в кристаллах — 230 пространственных групп симметрии, по праву называемых федоровскими.

Практически одновременно с Е. С. Федоровым в 1890—1891 гг. и независимо от него исследованием всех теоретически возможных случаев размещения точек в кристаллическом пространстве занимался немецкий математик Артур Шенфлис (1853—1928), который чуть позже Федорова пришел к тому же числу (230) пространственных групп симметрии.

Эти работы, явившиеся гениальным предвидением — вершиной учения о симметрии кристаллов, остались почти незамеченными современниками до тех пор, пока в 1912 г. немецким физиком Максом Лауэ не было открыто явление дифракции рентгеновских лучей на кристаллах. Этими работами, с одной стороны, были подтверждены волновая природа рентгеновских лучей и соизмеримость длин волн этих лучей с расстояниями между атомными плоскостями в кристаллах, сыгравших роль трехмерной дифракционной решетки, а с другой — доказана трехмерная периодичность распределения атомов в структурах кристаллов. Благодаря этому замечательному открытию появилась возможность посредством рентгеновских лучей исследовать кристаллы, т. е. начался новый — современный — этап изучения кристаллических структур разнообразных — природных и синтетических — веществ, заложивший прочные основы кристаллохимии.

Через несколько месяцев после открытия Лауэ работами английского ученого Уильяма Лоуренса Брэгга и русского кристаллографа Георгия Викторовича Вульфа (1863—1925) было положено начало рентгеноструктурному анализу. Оба ученых независимо друг от друга истолковали явление дифракции рентгеновских лучей на кристаллах и предложили простую и удобную в практической работе формулу, названную их именами (формула Брэгга — Вульфа), связавшую длины волн рентгеновских лучей с межплоскостными расстояниями в кристаллах.

Вслед за открытием дифракции рентгеновских лучей на кристаллах отец и сын Брэгги (Уильям Генри Брэгг, 1862—1942;

Уильям Лоуренс Брэгг, 1890—1971) на основании своих опытов расшифровали структуры ряда кристаллических веществ. Одной из первых была расшифрована структура меди, вслед за ней — структуры таких простых соединений, как поваренная соль, пирит, цинковая обманка, а также алмаз и т. д.

К середине 20-х годов были исследованы более сложные соединения, начали расшифровывать структуры силикатов. Сведения о расположении атомов в кристаллическом пространстве, о межатомных расстояниях позволили У. Л. Брэггу предложить первую систему эффективных радиусов атомов для почти половины химических элементов.

Работы Брэггов положили начало новому разделу кристаллографии — структурной кристаллографии.

К настоящему времени расшифрованы сотни тысяч кристаллических структур природных, синтетических, в том числе и органических, соединений. И если первоначально кристаллография занимала довольно скромное место среди фундаментальных наук, изучая и описывая главным образом внешнюю форму кристаллов минералов, то в дальнейшем ее роль возросла, поскольку объектом ее исследований стало и внутреннее строение не только природных, но и синтетических кристаллов, способов их выращивания.

Современная кристаллография — это самостоятельная наука, занимающая почетное место среди других наук, в частности наук о Земле. На «пересечении» кристаллографии с этими науками возникли новые, промежуточные, причем резких границ между ними нет — это система взаимопроникающих и влияющих друг на друга, обогащающих друг друга областей знаний.

1. На стыке кристаллографии и математики возникла *математическая кристаллография* — основа учения о внешней и внутренней симметрии кристаллов и о формах кристаллических многогранников.

2. *Кристаллохимия* — раздел кристаллографической науки, изучающий связь между расположением атомов в структурах кристаллов и их химическим составом, характером химической связи, их свойствами. Накопление и обобщение знаний о кристаллах позволяют проследить отдельные принципы их устройства — «увидеть», как некоторые типы атомных построек оказываются результатом определенных соотношений размеров атомов и сил их взаимодействия. В этом направлении получил глубокое развитие и во многом заново переосмыслен предмет минералогии, которая по существу стала структурной минералогией. Удалось понять причины многих усложнений состава, казавшихся ранее капризом природы. Нередко в их основе заложен помимо химического еще и геометрический принцип.

Надежность определения положений атомов в структурах кристаллов позволяет с точностью в одну тысячную ангстрема рассчитывать расстояния между химически связанными атомами, а также углы между связями. Кристаллохимия вследствие этого

начинает играть все более важную роль в развитии теории химической связи. Методы исследования сложнейших структур, автоматизация измерений, широкое использование ЭВМ и компьютерной графики достигли той стадии, когда расшифровке поддаются структуры даже таких кристаллов, химический состав которых не установлен!

Особенно ярко проявили себя кристаллохимические исследования силикатов — минералов, составляющих около 90% объема земной коры. Ведущая роль в разработке структурной теории силикатов принадлежит академику Николаю Васильевичу Белову (1891—1982) (рис. 5) и его ученикам.

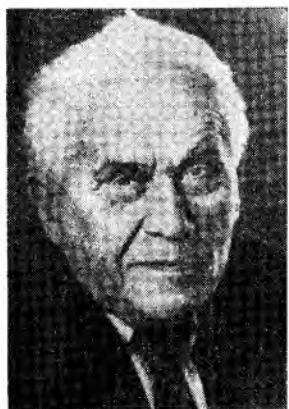


Рис. 5. Николай Васильевич Белов (1891—1982)

В настоящее время *структурная кристаллография* переходит к анализу распределения электронной плотности в структурах кристаллов, анализу химических связей, к исследованию кристаллов с особыми физическими свойствами в экстремальных термодинамических условиях. Все это позволяет по-новому подойти к проблемам внутреннего строения Земли, проблемам превращений и эволюций минералов земной коры.

3. Описательная в прошлом наука минералогия с появлением методов рентгеноструктурного анализа получила возможность «заглянуть внутрь» кристаллов, увидеть их атомное строение и на этой основе построить более совершенные классификации — систематику минералов, понять многие свойства минералов, понять уже после расшифровки их кристаллических структур, т. е. возникла еще одна ветвь кристаллографии — *минералогическая кристаллография*.

Огранка кристаллов минералов, особенности их строения зависят от температуры, давления, концентрации питающей среды, скорости роста. Существует ряд минералов, для которых эта зависимость выражена весьма четко; такие минералы несут в себе информацию об условиях образования и служат геотермометрами, геобарометрами и даже геоспидометрами. Важнейшая задача минералогической кристаллографии — не только выявление таких типоморфных особенностей структур минералов, используемых в качестве признаков, указывающих на условия минералообразования, но и выяснение влияния этих условий на особенности внешней формы и структуры кристаллов.

4. Специфика *органической кристаллохимии* заключается в том, что объектами исследований здесь служат часто сложнейшие по структуре органические соединения, т. е. кристаллы, имеющие самое непосредственное отношение к животному и растительному миру.

Методами кристаллохимии к настоящему времени созданы модели кристаллических структур ДНК, гигантских молекул белков и других органических соединений, состоящих из тысяч и сотен тысяч атомов, например пенициллин, витамин В₁₂ и др.

Таким образом, кристаллохимия вносит неоценимый вклад в развитие молекулярной биологии.

5. Физические свойства кристаллов (электрические, оптические, механические и др.), их зависимость от состава и симметрии рассматривает *кристаллофизика*, непосредственно примыкающая к физике твердого тела, которая в свою очередь сосредоточивает внимание на анализе общих закономерностей физических свойств и энергетического спектра кристаллической структуры. Кристаллофизика исследует корреляцию между физическими свойствами и атомной структурой кристаллов.

Отцом современной кристаллофизики по праву считается академик Алексей Васильевич Шубников (1887—1970). Он ввел понятие о симметрии математических величин и тем самым по-новому подошел к формулированию многих основных законов, устанавливающих связь симметрии кристаллов и явлений. Вершиной его достижений в этой области явилось применение понятия *антисимметрии* в кристаллофизике.

Еще одно направление в науке о кристаллах, ее динамическая область — это *учение о генезисе кристаллов*, т. е. процессах их образования и роста, — область кристаллографии, имеющая во многом прикладной характер.

Широкое использование кристаллов в народном хозяйстве (люминофоры, магнитные кристаллы, оптические — световоды, волноводы, лазеры, электрические — сегнетоэлектрики, пьезо- и пироэлектрики, сверхпроводники, кристаллы-абразивы, ювелирные кристаллы и т. д.) потребовало создания промышленности выращивания кристаллов. Разработаны методы искусственного получения алмазов, рубинов, изумрудов, кристаллов кремния, германия и др. Но основной задачей в настоящее время является создание кристаллов с заданными свойствами. А так как многие свойства кристаллов обусловлены их дефектами, то задача кристаллографов-ростовиков — это получение кристаллов с управляемыми дефектами.

Примером может служить выдающееся событие последних лет — открытие высокотемпературной сверхпроводимости (т. е. исчезновения электрического сопротивления, которое позволит в будущем осуществлять передачу энергии без потерь на большие расстояния, поднять мощность электрических машин и т. д.). До 1986 г. все известные сверхпроводники переходили в это состояние при температурах, близких к абсолютному нулю. Высокотемпературные сверхпроводники начинают «работать» при $T=100\text{ К}$ ($-173\text{ }^\circ\text{С}$). Немаловажная роль в получении и исследовании этих веществ принадлежит кристаллографам многих ростовых лабораторий мира.

Таким образом, кристаллография — это, с одной стороны, наука о структуре кристаллов, их симметрии и форме, с другой, в более широком смысле, — о взаимосвязи структуры, условий образования и свойств кристаллов.

Кристаллография по праву считается фундаментальной наукой, так как включает в себя поиск и обнаружение неизвестных ранее явлений и закономерностей, нахождение объектов с неизвестными ранее свойствами, теоретическое обобщение, объяснение и предсказание явлений, свойств, развитие новых методов исследований. Но в то же время нужно отметить и прикладные аспекты этой науки, т. е. использование результатов кристаллографических исследований для решения конкретных задач: создание новых приборов, материалов, освоение новых производственных процессов, технологий, совершенствование методов измерений и т. д. Ее конечная фаза уже как бы срастается с техникой.

В заключение, говоря о роли кристаллографии в современном знании, нельзя не упомянуть о воздействии ее идей (упорядоченности, симметрии (гармонии) и др.) на самые общие концепции познания природы. Фундаментальные физические теории, законы сохранения, теории элементарных частиц основаны на использовании идей симметрии. И наконец, в гуманитарных науках, даже в искусстве, идеи упорядоченности, симметрии, ритма играют важную роль.

1.1. ЧТО ТАКОЕ КРИСТАЛЛ? ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

Кристаллическими называются твердые, однородные, анизотропные вещества, способные в определенных условиях самоограничаться. Это классическое определение кристалла, сформулированное еще в те времена, когда о внутреннем строении этих удивительных природных многогранников строились лишь гипотезы, не потеряло своей значимости и в наши дни.

Одно из основных свойств кристалла — его однородность — самое важное следствие, вытекающее из взаимодействия атомов в кристалле. Расстояние между двумя соседними атомами в кристалле при постоянной температуре имеет вполне конкретную величину (речь, разумеется, идет о расстоянии между положениями, около которых атомы совершают колебания!), определяемую равновесием сил притяжения и отталкивания атомов. Таким образом, если однородность рассматривать с современных позиций, с учетом дискретности строения материи, то можно достаточно просто прийти к заключению о решетчатой природе строения кристаллического вещества.

Однородным должно считаться тело, в котором на конечных расстояниях от любой его точки найдутся другие, эквивалентные ей не только в физическом отношении, но и геометрически, т. е. находящиеся в таком же окружении, как и исходная. Остановим на одной из точек свое внимание и, назвав ее «нулевой» (рис. 6, а), найдем на кратчайшем от нее расстоянии $a = a_{\min}$ точку 1, во всех отношениях эквивалентную выбранной. Из условия эквивалентности точек 0 и 1 следует, что на расстоянии a от точки 1 в направлении вектора $\vec{T}_a = 01$ должна находиться точка 2, не отличимая от первых двух. Продолжая рассуждение (0—1—2—3...) приходим к прямолинейному ряду эквивалентных точек (узлов), находящихся на одинаковых расстояниях друг от друга; причем из построения ($a = a_{\min}$) следует, что между членами этого ряда невозможны дополнительные аналогичные точки. В некотором другом направлении (\vec{T}_b на рис. 6, б), не параллельном вектору \vec{T}_a , эквивалентные точки также выстроятся в шеренгу с межузловым расстоянием $b \geq a$, и эти два пересекающихся узловых ряда определяют собой бесконечную плоскую сетку — узловую сетку. Можно доказать, что внутри петли сетки невозможна еще одна эквивалентная точка. Приняв во внимание и третья некомпланар-

ное направление — вектор \vec{T}_c ($\vec{T}_a \leq \vec{T}_b \leq \vec{T}_c$), получим трехмерную узловую сетку — *пространственную решетку* — также с пустыми ячейками (рис. 6, в).

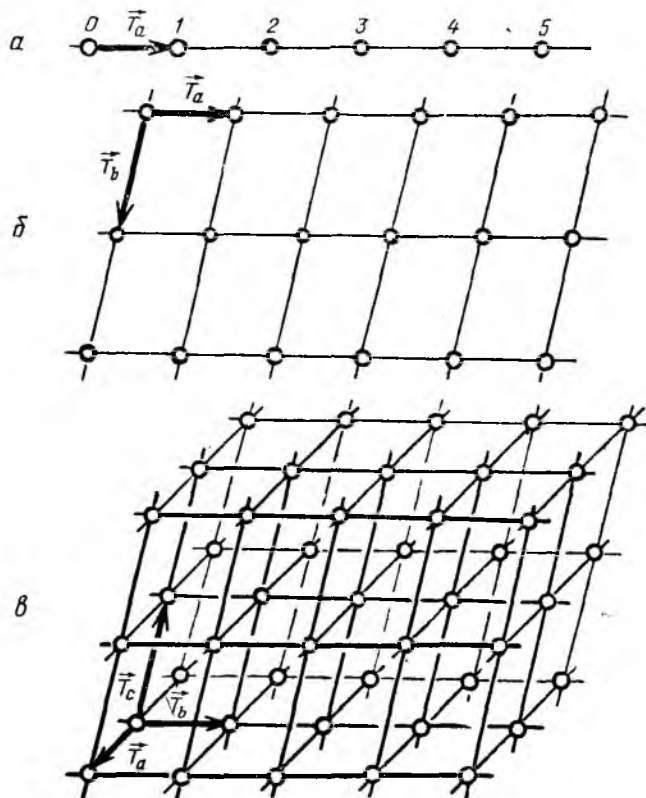


Рис. 6. Узловой ряд (а); узловая сетка (б); пространственная решетка и ее ячейка (в)

И действительно, если кристаллическое вещество рассматривать при сверхувеличении в миллиарды раз, то можно увидеть, что одинаковые частицы регулярно повторяются с равным шагом в параллельных рядах и плоских параллельных слоях. Таким образом, главная особенность однородного тела (кристалла) заключается в трехмерной периодичности расположения эквивалентных материальных частиц. Решетчатое строение кристаллов объясняет все остальные характеристики кристаллического вещества — плоскогранность, анизотропность, способность самоограничаться и его симметрию.

Поскольку размещением материальных частиц в кристаллическом пространстве «управляет» пространственная решетка, можно считать, что *грань кристалла* — это материализованная пло-

ская узловая сетка, а ребро — материализованный узловой ряд. Как правило, хорошо развитые грани кристалла определяются узловыми сетками с наибольшей ретикулярной плотностью — наибольшей густотой расположения узлов; следовательно, ребрам кристаллов должны соответствовать наиболее плотные узловые ряды решетки. Взаимное расположение граней и ребер кристалла, таким образом, соответствует взаимному расположению узловых сеток и рядов пространственной решетки, а значит, постоянно для данного вещества. Поэтому угловые величины — углы между гранями и ребрами кристаллов — не зависят от случайных изменений условий кристаллизации (рис. 7), приводящих к изменению относительных размеров граней (ребер), т. е. к искажению облика кристаллов. В этом суть закона Н. Стенона — первого закона кристаллографии.

Анизотропность — это способность кристаллов проявлять различные свойства в разных направлениях. Поскольку различные направления в кристаллической структуре вещества, построенного по закону трехмерной периодичности, могут характеризоваться неодинаковыми расстояниями между атомами («узлами»), а следовательно, и разными по силе химическими связями, то и свойства по таким направлениям могут отличаться, а сами кристаллы будут анизотропны относительно этих свойств. Если свойство не изменяется в зависимости от направления, то говорят, что вещество изотропно в отношении этого свойства.

В **способностях самоограняться**, т. е. при определенных условиях принимать естественную многогранную форму, также проявляется его правильное внутреннее строение. Именно это свойство отличает кристаллическое вещество от аморфного. Так, если выточить два шарика — один из кристалла кварца, другой из кварцевого стекла — и опустить их в раствор, содержащий кремнезем, то шарик кварца покроется гранями, а стеклянный останется без изменения. То же самое будет и с обломками обоих веществ. Этот пример иллюстрирует не только способность кристаллов к самоограничению, но и анизотропию, проявляющуюся в различии скоростей роста по разным направлениям (если бы скорости были одинаковыми во всех направлениях, то вместо многогранника получился бы увеличенный в размерах шар), а также его симметрию.

Симметрия — наиболее общая закономерность, присущая строению и свойствам кристаллического вещества, — является одним из обобщающих фундаментальных понятий физики и естествознания в целом.

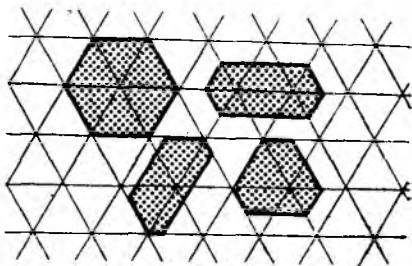


Рис. 7. Иллюстрация закона постоянства углов

Е. С. Федоров в 1901 г. дал следующую формулировку понятия симметрии: «Симметрия есть свойство геометрических фигур повторять свои части, или, выражаясь точнее, свойство их в различных положениях приходить в совмещение с первоначальным положением».

Таким образом, *симметричным* считается такой объект, который может быть совмещен сам с собой определенными преобразованиями: поворотами или (и) отражениями. Такие преобразования называются *симметрическими*.

1.2. ОПЕРАЦИИ СИММЕТРИИ. ЭЛЕМЕНТЫ СИММЕТРИИ КРИСТАЛЛОВ

Изучение кристаллов начнем с рассмотрения их внешней формы, поскольку особенности морфологии, являясь своеобразным ключом к пониманию сложного внутреннего строения кристаллов, их структурных особенностей, часто позволяют объяснить и даже предсказать ряд физических свойств кристаллических веществ, установить условия образования минералов. Огранка кристаллов может быть успешно использована также для направленных поисков и оценки месторождений полезных ископаемых. Известный русский минералог и геохимик А. Е. Ферсман (1883—1945) писал: «Кристалл неизменно несет на себе следы предыдущих моментов своего существования, и по его форме, по скульптуре его граней, мелочам и деталям его поверхности мы можем читать его прошлое».

Однако на первом этапе, при изучении симметрии, нас будут интересовать кристаллы, не искаженные внешними воздействиями, образованные в близких к идеальным условиях и представляющие собой многогранники, в которых одинаковые по атомному строению грани, ребра и вершины могут быть совмещены друг с другом путем *симметрических операций (операций симметрии)* — поворотов или (и) отражений. Идеальная внешняя форма таких кристаллов наиболее полно представляет особенности их внутреннего строения. Но поскольку кристаллы идеальной формы в природе встречаются крайне редко, законы симметрии удобнее изучать на их идеализированных моделях.

Геометрические образы (плоскости, прямые линии, точки), с помощью которых задаются или осуществляются симметрические операции, называются *элементами симметрии*. Нетрудно увидеть, что элементы симметрии суть геометрические места инвариантных точек, т. е. точек, которые остаются неподвижными при заданной симметрической операции.

В зависимости от характера операций различают элементы симметрии *I и II родов*. Элементы симметрии I рода «связывают» друг с другом *конгруэнтно равные фигуры* (или их части), т. е. фигуры, совмещающиеся при наложении (или «вложении»), в то время как элементы симметрии II рода связывают *зеркально равные — энантиоморфные — фигуры* (или их части). Условно на-

зав фигуру (или ее часть) по какому-нибудь признаку «правой», очевидно, следует «правыми» называть все фигуры, конгруэнтно равные первой, а «левыми» — энантиоморфно равные ей (рис. 8). Таким образом, операции элементов симметрии I рода связывают «правые» фигуры с «правыми», «левые» с «левыми», а операции элементов симметрии II рода — «правые» с «левыми».

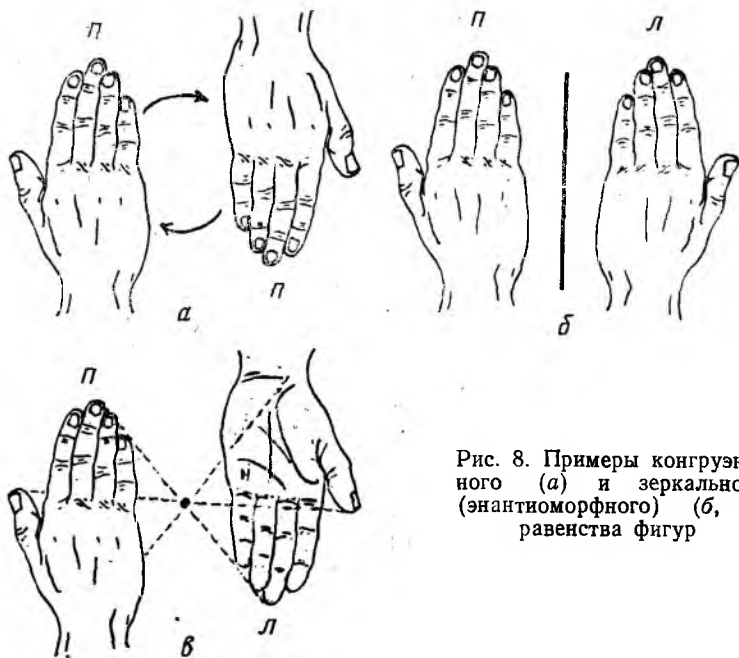


Рис. 8. Примеры конгруэнтного (а) и зеркального (энантиоморфного) (б, в) равенства фигур

Обратим внимание, что, иллюстрируя операцию симметрии, всегда следует пользоваться асимметричным объектом, например тетраэдром или плоской фигурой, имеющей лицевую и изнаночную стороны, так как симметричный объект (кружок, точка) не позволит различить операции I и II родов.

1.2.1. Элементы симметрии I рода

① Поворотная ось симметрии — это прямая, при повороте вокруг которой на какой-либо угол фигура совмещается сама с собой, т. е. совмещаются ее равные части, и она занимает в пространстве положение, эквивалентное исходному. Наименьший угол поворота вокруг оси, приводящий фигуру к самосовмещению, называют элементарным углом поворота оси симметрии α , его величина определяет порядок оси n , т. е. число самосовмещений фигуры при полном повороте на 360° ($n = \frac{360^\circ}{\alpha}$) (рис. 9, а, б). Заметим, что

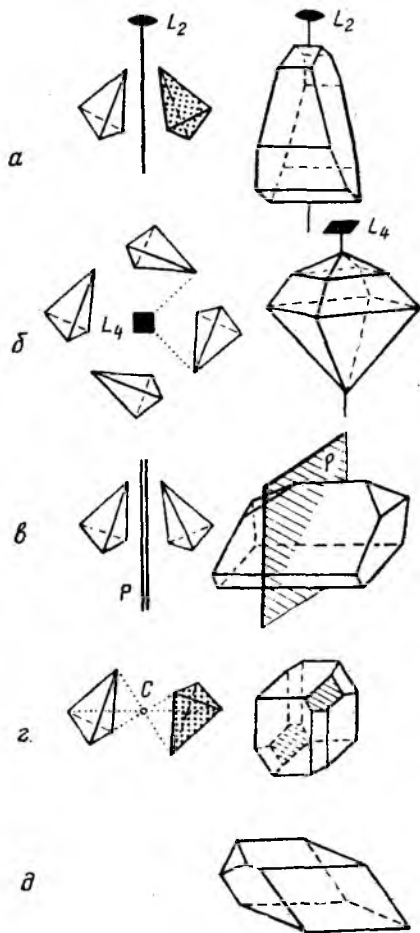


Рис. 9. Иллюстрация действия элементов симметрии I (а, б) и II (в, г) родов и их реализация в кристаллах:

а — поворотная ось симметрии 2-го порядка (лактоза $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$);
 б — поворотная ось симметрии 4-го порядка (фтористое серебро $AgF \cdot H_2O$);
 в — зеркальная плоскость симметрии (паратолуидо-изомаслянокислый эфир $CH_3 \cdot C_6H_4NH \cdot C_3H_8 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$);
 г — центр инверсии (аксинит $Ca_2(Fe, Mn)Al_2BSiO_4(OH)$);
 д — гипотетический кристалл без каких-либо элементов симметрии (L_1)



Рис. 10. Примеры разбиения фигуры, обладающей осью 6-го порядка, резакон, ось которого совмещена с осью симметрии фигуры

фигура, обладающая осью симметрии n -го порядка, может быть рассечена на n конгруэнтных частей бесконечным числом способов (рис. 10).

В геометрических фигурах возможны оси симметрии любых порядков, в кристаллических же многогранниках порядки осей ограничены числами $n=1, 2, 3, 4$ и 6 , т. е. в кристаллах невозможны оси симметрии 5-го и выше 6-го порядков. В этом суть основного закона симметрии кристаллов, установленного эмпирически, но впоследствии подтвержденного «решетчатым» строением кристаллов.

Приводим здесь доказательство, предложенное Н. В. Беловым, выгодно отличающееся от других тем, что оно выявляет и подчеркивает некоторые интересные и важные особенности кристаллической пространственной решетки.

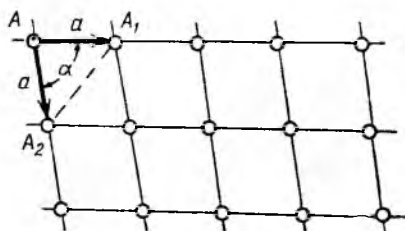


Рис. 11. К доказательству невозможности в пространственной решетке кристаллов осей симметрии 5-го и выше 6-го порядков

Докажем сначала, каков может быть минимальный угол между эквивалентными узловыми рядами и, следовательно, максимальный порядок оси симметрии, перпендикулярной узловой сетке.

Пусть два пересекающихся в точке A узловых ряда (рис. 11) определяются одним и тем же межузловым расстоянием, минимальным для данной пространственной решетки ($a = a_{\text{мин}}$). Тогда в треугольнике AA_1A_2 сторона A_1A_2 должна быть либо равна a , либо больше a ($A_1A_2 \geq a$), а следовательно, $\alpha \geq 60^\circ$. Значит, если узел A взят на оси L_n , перпендикулярной к узловой сетке, построенной на рядах $AA_1 \dots$ и $AA_2 \dots$, то порядок оси не может превышать шести ($n \leq 6$).

Теперь решим, все ли оси порядков ниже шести возможны в кристаллах.

Любая узловая сетка всякой пространственной решетки представляет собой параллелограмматическую сетку, а следовательно, как в этом нетрудно убедиться по рис. 6, б, обладает осевой симметрией 2-го порядка. Если в кристалле есть ось нечетного порядка ($L_{n=2k+1}$), то узловая сетка такого кристалла, перпендикулярная к этой оси, будет иметь симметрию четного (вдвое большего) порядка как результат взаимодействия оси $L_{n=2k+1}$ с параллельной ей осью 2-го порядка, присущей каждой сетке:

$$L_{n=2k+1} \cdot L_{2\parallel} = L_{2n=4k+2}.$$

Следовательно, если предположить, что в кристалле имеется ось 5-го порядка ($n < 6!$), то окажется, что узловая сетка, пер-

пендикулярная к этой оси, должна иметь симметрию 10-го порядка, что противоречит доказанному ($n \leq 6$).

Таким образом, пространственная решетка кристалла, а следовательно, и кристаллический многогранник, допускает оси симметрии лишь следующих порядков: $n=1, 2, 3, 4, 6$, при этом оси порядков выше 2-х принято считать *осями высшего порядка*.

Интересно отметить, что в живых организмах, растениях ось 5-го порядка встречается весьма часто.

Оси симметрии в символике Браве («учебной») обозначают буквой L с цифровым индексом n , указывающим на порядок оси, — L_n . Графически оси симметрии разных порядков изображаются многоугольниками: \circ — L_6 , \square — L_4 , \triangle — L_3 и сферическим двугульником (фюзю) \diamond — L_2 .

Для описания операций симметрии к обозначениям осей симметрии добавляют показатель степени, который соответствует числу повторенных операций — в данном случае элементарных поворотов. Знак минус при показателе степени указывает на поворот в противоположном направлении. Так, если L_6^1 — поворот на 60° по часовой стрелке, то $L_6^{-1} = L_6^5$ — такой же поворот против часовой стрелки. Таким образом, $L_6^2 = L_3^1$, а $L_6^3 = L_2^1$. (L_1 — операция идентичности, или тождественности).

1.2.2. Элементы симметрии II рода

① Зеркальная плоскость симметрии — плоскость, «отражаясь» в которой как в «двустороннем зеркале» правая фигура (часть фигуры) совмещается с левой; таким образом, фигуры, связанные плоскостью симметрии, относятся друг к другу как предмет и его зеркальное отражение (см. рис. 9, в).

Зеркальная плоскость симметрии (и операция отражения в плоскости) обозначается в символике Браве буквой P ; графически плоскость симметрии изображается обычно двойной линией.

② Центр инверсии (центр симметрии) можно представить как «зеркальную точку», «отражаясь» в которой правая фигура (часть фигуры) становится не только левой, но и перевернутой, т. е. центр инверсии играет здесь роль фокуса оптической линзы, а фигуры, связанные инверсией, относятся друг к другу как предмет и его изображение на фотопленке (см. рис. 9, г). Иными словами, любой точке фигуры, обладающей центром инверсии, соответствует эквивалентная точка на продолжении прямой, соединяющей первую точку с центром, причем расстояния от центра до обеих точек равны между собой; поэтому каждой вершине центросимметричного многогранника соответствует равноудаленная от центра эквивалентная вершина, каждому ребру — равноудаленное, равное, параллельное, но противоположно направленное ребро, а каждой грани — равноудаленная, равная, антипараллельная грань (см. рис. 9, г). На рис. 12 хорошо видно, что центр инверсии — это зеркальная точка, в которую обратилась («свернулась») зеркальная плоскость.

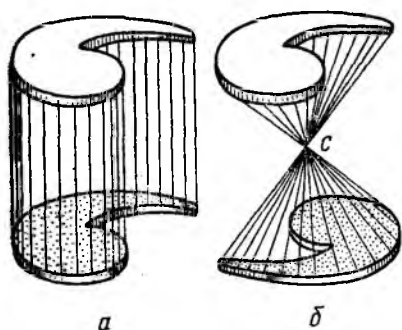


Рис. 12. Иллюстрация операций (элементов) симметрии II рода: *a* — отражение в зеркальной плоскости; *b* — инверсия (отражение в точке) — плоскость симметрии «свернулась» в точку

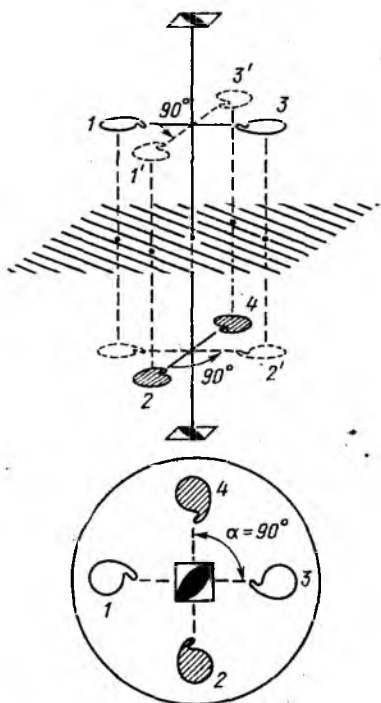


Рис. 13. Действие зеркальной оси 4-го порядка →

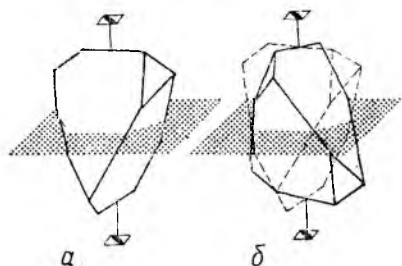


Рис. 14. Многогранник с единственным элементом симметрии — зеркальной осью 4-го порядка (*a*); иллюстрация мнимых операций сложной оси симметрии 4-го порядка (*b*)

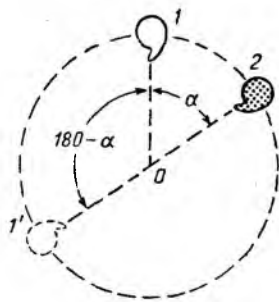


Рис. 15. Зависимость между зеркальным и инверсионным поворотами

Центр инверсии в символике Браве обозначают буквой C , а графически отмечают точкой или также буквой C . Для обозначения операции инверсии служит буква i (фр. inverse — обратный).

Сложные оси симметрии позволяют совмещать равные фигуры (части фигуры) путем двойной операции — поворота (операция I рода) и отражения (операция II рода). Если поворот вокруг некоторой оси сопровождается отражением в перпендикулярной к ней плоскости, то такую сложную ось называют *зеркально-поворотной* (или зеркальной). Если за поворотом следует «отражение» в точке, т. е. инверсия, то такую ось называют *инверсионной*. В общем случае каждое из совместных действий — поворот и отражение — мнимые (рис. 13, 14). Последовательность, в которой производятся эти операции, безразлична, иными словами, операции коммутируют.

В символике Браве зеркальные оси обозначают Φ_n , инверсионные — L_n .

На рис. 15 можно увидеть, что операция каждой зеркальной оси с элементарным углом поворота α может быть заменена операцией инверсионной оси с элементарным углом поворота $\alpha' = 180^\circ - \alpha$:

$$\Phi_n^1 \frac{360^\circ}{\alpha} = L_n^{-1} \frac{360^\circ}{180^\circ - \alpha}$$

поэтому при описании симметрии кристаллов пользуются каким-либо одним видом сложных осей — либо инверсионными, либо зеркальными.

Не все сложные оси симметрии оказываются оригинальными элементами симметрии. Так, в сложных осях 1-го порядка (L_1 и Φ_1) поворотная компонента равна нулю, поэтому другая, зеркальная, операция (отражение в точке или в плоскости) оказывается единственной и не мнимой, а действительной, т. е. $L_1 = C$, $\Phi_1 = P$ (точнее, Φ_1 — это нормаль к P). Учитывая взаимозаменяемость зеркальных и инверсионных осей (см. рис. 15), можно записать $L_1 = \Phi_2 = C$, $\Phi_1 = L_2 = P \perp \Phi_1$. Эквивалентность

сложных осей 2-го порядка одному из простых элементов симметрии (C или P) можно непосредственно проследить на рис. 12; так, две мнимые операции — «отражение в плоскости» и «поворот на 180° » — эквивалентны отражению в точке — инверсии, а мнимый поворот на 180° , сопровождаемый мнимым отражением в точке, можно заменить отражением в реальной плоскости симметрии, перпендикулярной оси.

Размножая асимметричную фигурку, нетрудно убедиться, что преобразования сложных осей 3-го и 6-го порядков могут быть заменены сочетаниями действительных операций: $\Phi_3(L_6) = L_3 P (P \perp L_3)$, $\Phi_6(L_3) = L_3 C$ (рис. 16). (Советуем читателю обратить внимание на особенности сложных осей нечетных порядков.)

Оригинальной (незаменимой) оказывается в кристаллах лишь сложная ось 4-го порядка (см. рис. 13), причем $\Phi_4 = L_4$, поэтому

специальное графическое обозначение (▣) необходимо в кристаллах лишь для этой оси.

Из вышеизложенного ясно, что симметрия любого многогранника, т. е. закономерная повторяемость одинаковых его частей, может быть описана только осями симметрии — простыми (поворотными) и сложными (зеркальными или инверсионными), однако на практике сложные оси 1-го и 2-го порядков удобно заменять их эквивалентами — плоскостью симметрии и центром инверсии.

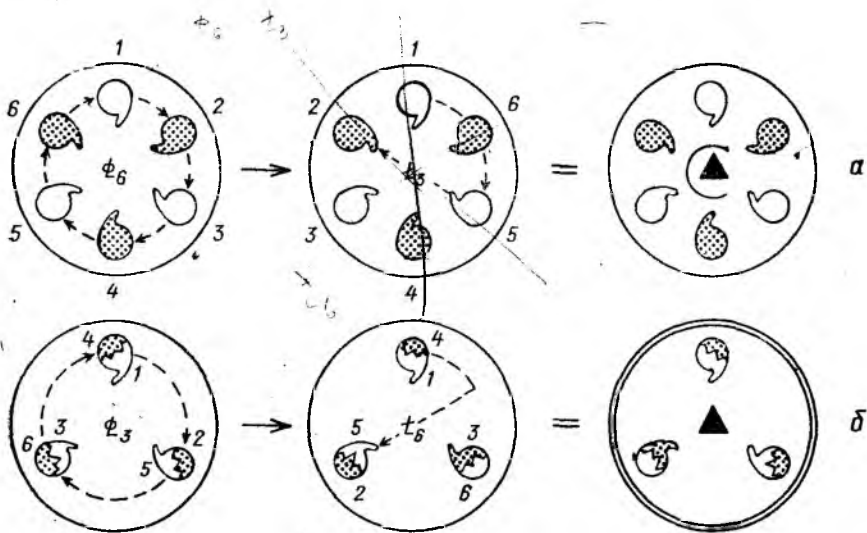
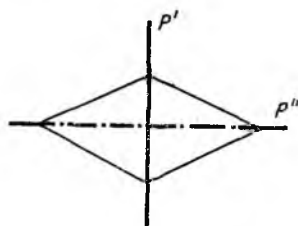
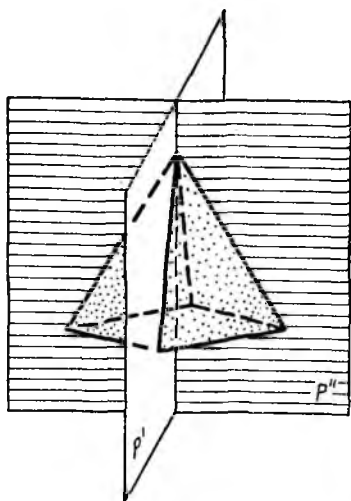


Рис. 16. Иллюстрация замены некоторых сложных осей простыми элементами симметрии:

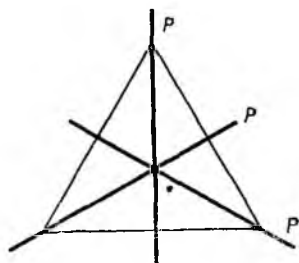
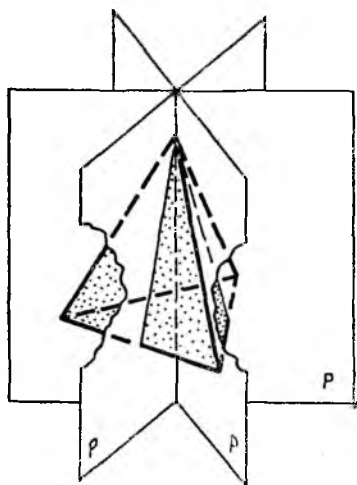
$$a - \Phi_6 = L_3 = L_3C; \quad b - \Phi_3 = L_3P$$

Записывая в виде формулы комплекс элементов симметрии кристалла, одноименные элементы симметрии (оси одинаковых порядков или плоскости симметрии) объединяют коэффициентами (например: $4P$, $6L_2$ и т. п.). Однако целесообразно различать *неэквивалентные* и *эквивалентные одноименные элементы симметрии*; понимая под последними элементы, связанные какими-либо операциями симметрии данного комплекса, и группируя их посредством соответствующих коэффициентов, т. е. вместо L_22P можно записать $L_2P'P''$, вместо $L_44P - L_42P'2P''$, но без изменения остается запись L_33P (рис. 17).

Любое симметрическое преобразование — поворот с отражением или без него — удобно показать с помощью координат x, y, z точек — исходной и преобразованной (они могут представлять атомы кристаллической структуры). Так, поворот вокруг вертикальной оси на 180° запишется как $xyz \rightarrow \bar{x}\bar{y}z$, поворот вокруг



а



б

Рис. 17

вертикальной оси 4-го порядка по часовой стрелке — $xuz \rightarrow u\bar{x}z$,
 отражение в горизонтальной плоскости симметрии — $xuz \rightarrow xuz$,
 инверсия — $xuz \rightarrow \bar{x}\bar{y}\bar{z}$.

1.3. МЕТОДЫ ПРОЕКТИРОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ

Главная задача при проектировании кристаллов — используя основной закон постоянства углов, зафиксировать расположение граней кристалла относительно его элементов симметрии. Наи-

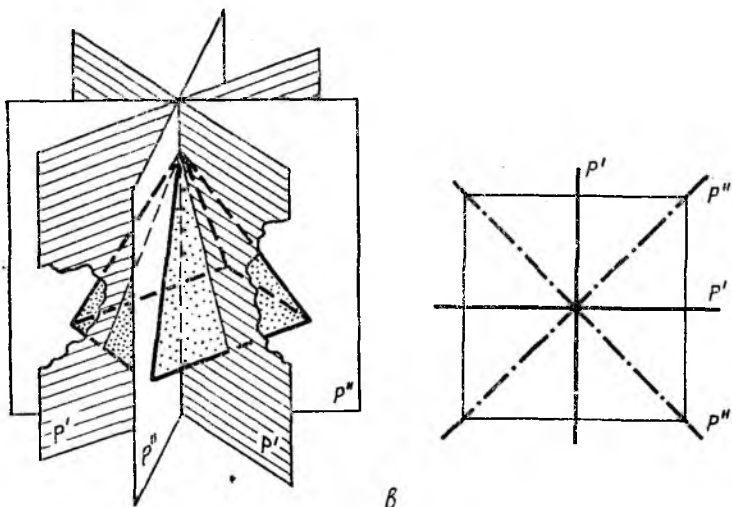


Рис. 17. Иллюстрация неэквивалентных и эквивалентных элементов симметрии:

а — $L_2 2P = L_2 P' P''$; б — $L_3 3P$; в — $L_4 4P = L_4 2P' 2P''$

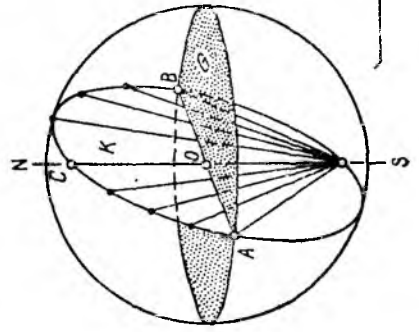
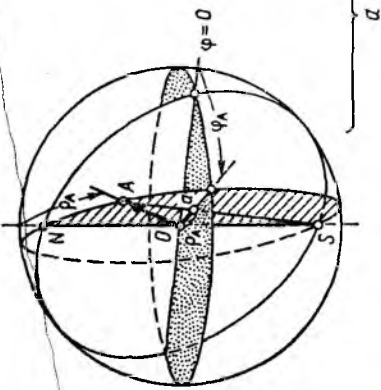
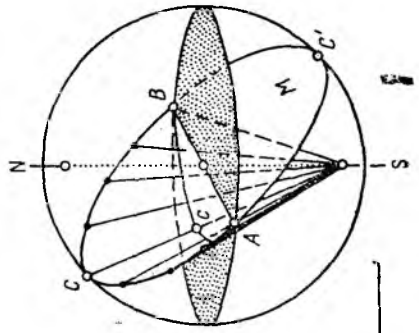
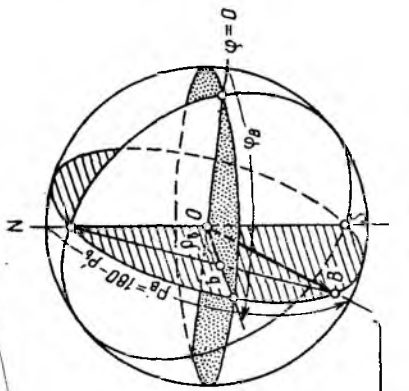
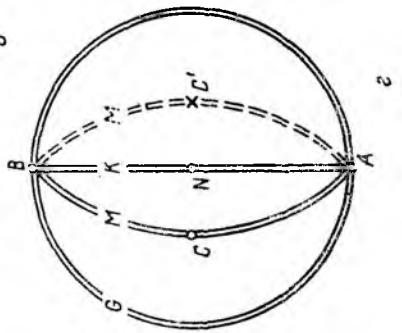
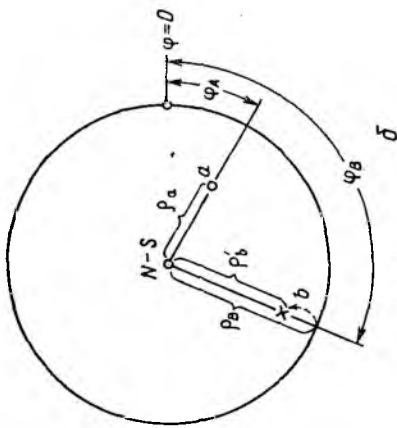
большее распространение в кристаллографической практике получили сферическая и стереографическая проекции кристаллов.

1.3.1. Сферическая проекция

Для получения *сферической проекции направления* вокруг принятой за центр точки O , взятой произвольно на проектируемом векторе OA (рис. 18, а), описывают шаровую поверхность — сферу. Точка A — точка пересечения вектора со сферой — будет его сферической проекцией. Проградуировав шар системой параллелей и меридианов (подобно градусной сетке на глобусе) и приняв за начала отсчетов определенные точки: точку пересечения экватора с одним из меридианов и точку пересечения меридианов — полюс, можно с помощью сферических координат (φ и ρ) зафиксировать на сфере («сфере проекций») положение любой точки, в частности сферической проекции направления.

В кристаллографии приняты следующие сферические координаты: φ — угол между меридианами, отсчитываемый по часовой стрелке от нулевого меридиана и измеряемый величиной экваториальной дуги; ρ — угол, измеряемый меридиональной дугой и отсчитываемый от «северного полюса» сферы проекций. Очевидно, что φ отвечает географической долготе и изменяется в пределах $0^\circ \leq \varphi \leq 360^\circ$, а ρ — полярному расстоянию — $0^\circ \leq \rho \leq 180^\circ$ (на «северном полюсе» $\rho = 0^\circ$, на экваторе $\rho = 90^\circ$, на «южном полюсе» $\rho = 180^\circ$).

Сферической проекцией плоскости, проходящей через центр сферы проекций O (рис. 18, в), будет дуга большого круга, т. е.



a

b

c

d

окружность ($ACBC'$), образованная пересечением сферы и плоскости.

Работа со сферической (объемной) проекцией на практике неудобна. Поэтому разработан ряд способов перенесения сферической проекции на экваториальную плоскость — плоскость чертежа. В кристаллографии наиболее распространен стереографический метод проектирования.

1.3.2. Стереографическая проекция направления и плоскости

Для построения стереографической проекции направления OA точку зрения располагают в одном из полюсов сферы проекций: в S , если $0^\circ < \rho < 90^\circ$, и в N , если $90^\circ < \rho < 180^\circ$. Выбранный полюс (точку S на рис. 18, а) соединяют лучом SA со сферической проекцией направления — точкой A . Тогда точка пересечения луча SA с плоскостью проекций (экваториальной плоскостью) — точка a — будет стереографической проекцией данного направления (вектора).

На полученной стереограмме направления (рис. 18, б) координату φ_A отсчитывают по экватору — окружности круга проекций, а координату ρ_A — по радиусу от центра круга проекций (полюса N). Нетрудно убедиться, что вертикальные направления SON спроектируются в центре круга проекций, горизонтальные, т. е. лежащие в плоскости чертежа, — на окружности этого круга, а наклонные (например, OA) — внутри него.

Готовая стереограмма направлений \vec{OA} и \vec{OB} показана на рис. 18 б, где вектор, выходящий в верхней полусфере, отмечен кружком (\circ), а в нижней полусфере — крестиком (\times).

Для построения *стереографической проекции плоскости* точки ее сферической проекции (дуги $ACBC'$) соединяют лучами зрения с полюсами S и N соответственно. Две дуги ACB и $AC'B$, являющиеся геометрическим местом точек, в которых лучи зрения пересекут плоскость проекции, и симметрично расположенные относительно некоторого диаметра, будут стереографической проекцией «северной» и «южной» половин искомой плоскости $ACBC'$ (см. рис. 18, в)¹.

Таким образом, стереографической проекцией плоскости, проходящей через центр сферы проекций, будет дуга большого круга, т. е. дуга, опирающаяся на диаметр. Стереографическая про-

¹ На рис. 18, в показанная дуга $AC'B$ получена при точке зрения в южном полюсе S .

Рис. 18. К методу стереографического проектирования: а — построение сферической и стереографической проекций направлений: $\rho < 90^\circ$ (вектор A) и $\rho > 90^\circ$ (вектор B); б — стереограмма направлений A и B ; в — построение сферической и стереографической проекций плоскости, проходящей через центр сферы проекций; г — стереограмма таких плоскостей (ohne граней!)

екция горизонтальной плоскости (G на рис. 18, в) совпадает с окружностью основного круга проекций; при выведении плоскости из горизонтального положения получим на стереограмме две симметричные дуги («видимую» (C) и «невидимую» (C') части плоскости), причем по мере увеличения угла наклона плоскости крутизна дуг будет уменьшаться, и в пределе, в случае вертикальной плоскости ($ANBS$ на рис. 18, г), эти дуги сольются с диаметром круга проекций.

1.3.3. Стереографическая проекция кристалла

Построение стереографической проекции (стереограммы) кристалла проводится в два этапа:

- 1) проектирование элементов симметрии кристалла,
- 2) проектирование его граней.

Проектирование элементов симметрии — осей симметрии (т. е. направлений) и плоскостей симметрии — сводится фактически к описанному выше методу стереографического проектирования.

Выходы (проекции) осей симметрии разных порядков обозначают соответствующими многоугольниками (рис. 19), при этом обычно выходы горизонтальной оси соединяют прямой линией. Нижний выход оси симметрии, изображенный на рис. 19, а пунктиром, не показывают. Плоскости симметрии (P) на стереографических проекциях принято показывать двойными линиями (рис. 19, б).

Проектирование граней кристаллов (т. е. плоскостей) в виде дуг неудобно, ибо такая стереограмма оказывается слишком сложной, особенно для многогранных кристаллов, и недостаточно информативной за счет перекрывания дуг верхних и нижних граней и элементов симметрии кристалла. Поэтому грани кристалла при стереографическом проектировании обычно заменяют нормалью, опущенными на них из центра тяжести кристалла. Такие проекции называются *гномостереографическими* (греч. гномон — перпендикуляр).

В результате гномостереографическими проекциями граней (плоскостей) (1, 2 на рис. 20, а) будут не дуги (1', 2' на рис. 20, б), как в стереографической проекции, а точки («полюсы граней») (1', 2' на рис. 20, в), расположенные на угловых расстояниях в 90° от этих дуг. Это позволяет зафиксировать положение граней — их полюсов — сферическими координатами φ и ρ .

Стереографической проекцией ребра (вектора) (на рис. 20, а — ребра A между гранями 3 и 4) будет точка A' — точка пересечения двух дуг (стереографических проекций граней 3 и 4 (рис. 20, б). При гномостереографическом проектировании ребро A' (вектор) заменяется перпендикулярной к нему плоскостью и на стереограмме изображается дугой большого круга. Переход от стереографической проекции к гномостереографической легко осуществим, ибо они связаны как «экватор» и «полюс».

Грани верхней полусферы («северного полушария»), для которых $\rho \leq 90^\circ$, принято изображать кружочками (о), нижней полусферы («южного полушария») с $\rho > 90^\circ$ — соответственно крестиком (х).

Рис. 19. Стереографические проекции:

a — поворотных осей (вертикальной — L_1 , горизонтальной — L_2 , наклонной — L_3);
б — зеркальных плоскостей симметрии (горизонтальной — P , вертикальной — P' , наклонной — P'')

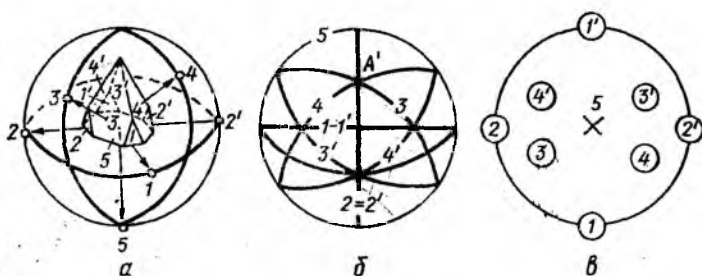
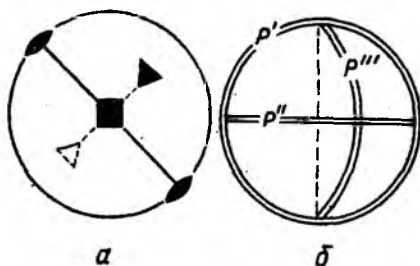


Рис. 20. К проектированию граней кристалла:

a — общий вид кристалла (показаны нормали к граням);
б — стереографическая проекция граней кристалла; *в* — гномостереографическая проекция этих же граней

Из рис. 20, *в*, на котором приведена в качестве примера стереограмма граней кристалла (рис. 20, *a*), видно, что:

— горизонтальная грань (нормаль к ней вертикальна!) проектируется в центр круга проекций (грань 5, $\rho = 180^\circ$),

— вертикальные грани (нормали к ним горизонтальны!) — на окружность (грани 1 и 2),

— наклонные грани — внутри круга проекций (грани 3, 3', 4, 4').

Нетрудно понять, что чем положение грани ближе к вертикальному ($\rho \rightarrow 90^\circ$), тем точка (проекция грани) оказывается ближе к окружности; и наоборот, чем грань более пологая, тем ее проекция ближе к центру круга проекций.

1.3.4. Сетка Вульфа

При точном проектировании кристалла сферические координаты φ и ρ каждой грани — результат гониометрических исследова-

ний кристалла — наносятся на проекцию с помощью специальных сеток.

Простейшую — *полярную* — *сетку* можно получить, спроектировав стереографическим методом градусную сеть сферы на экваториальную плоскость при точке зрения в одном из полюсов (рис. 21, *a, б*). Возможности такого трафарета (*сетки Болдырева*) огра-

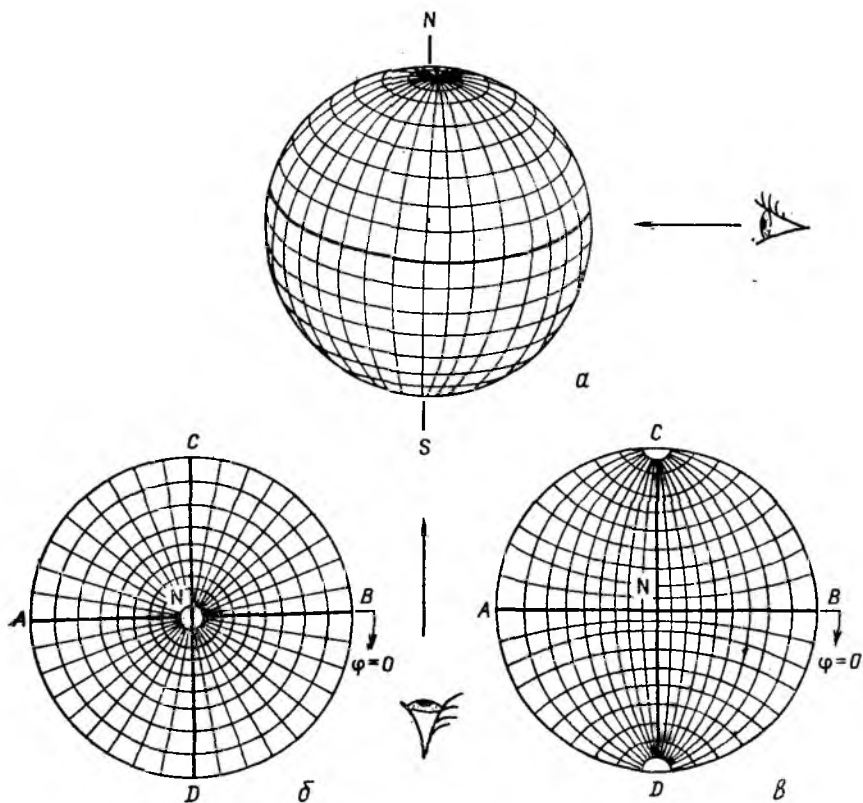


Рис. 21. К построению полярной сетки Болдырева и сетки Вульфа: *a* — градусная сетка на сфере; *б* — проекция параллелей и меридианов на экваториальную плоскость; *в* — проекция градусной сетки на одну из меридиональных плоскостей

ниченны: он позволяет лишь построить проекцию направления (например, нормали к грани), заданного своими сферическими координатами, или определить («прочитать») величины φ и ρ точки на стереограмме.

Другая сетка — *сетка Вульфа* — получается как стереограмма градусной сетки сферы, но при точке зрения — на экваторе (см. рис. 21, *a, б*), наложенная на стереограмму полярной сетки (точка зрения в южном полюсе), в которой сохранены лишь «полюс»

(N) — центр сетки Вульфа, «экватор» — окружность сетки Вульфа и два истинных меридиана: AB — принятый за нулевой, и CD (см. рис. 21, ϵ). Меридианы и параллели сетки Вульфа играют лишь вспомогательную роль как проекции дуг больших и малых кругов. Сетка Вульфа (рис. 22) позволяет графически, без дополнительных расчетов решать многие задачи геометрической кристаллографии, связанные с угловыми характеристиками кристаллов (см. также сетку Вульфа в приложении).

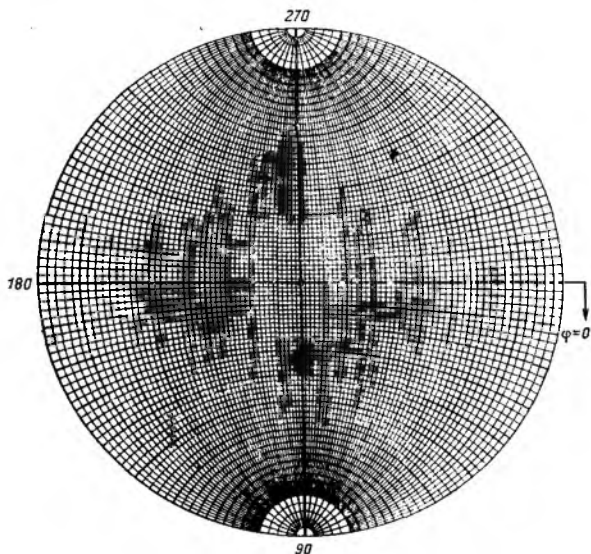


Рис. 22. Сетка Вульфа — стереограмма градусной сетки на сфере при точке зрения на экваторе сферы

Все построения с использованием сетки Вульфа проводятся на кальке, на которой фиксируется центр, совпадающий с истинным полюсом (N) сферы проекций ($\varphi = \dots, \rho = 0^\circ$), и точка пересечения нулевого меридиана (AB) с окружностью сетки Вульфа ($\varphi = 0^\circ, \rho = 90^\circ$).

1.3.5. Примеры задач, решаемых с помощью сетки Вульфа

Задача 1. Построение стереографической проекции точки, заданной своими сферическими координатами φ и ρ .

Углы φ отсчитывают по окружности сетки Вульфа (см. рис. 22) по часовой стрелке от нулевого меридиана, а углы ρ — от центра сетки по горизонтальному или вертикальному диаметру (AB или CD на рис. 21, ϵ), с концом которого, вращая кальку (не нарушая центрировки!), совмещают точку-зарубку, отвечающую координате φ (рис. 23, $a-g$).

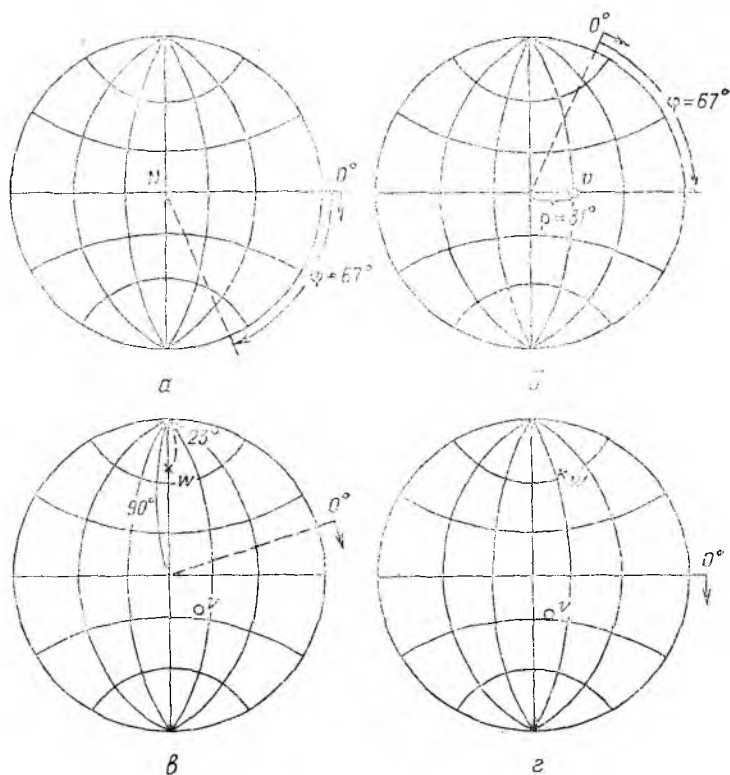


Рис. 23. Проектирование направлений с заданными координатами φ и ρ : v (67° , 31°) и w (287° , 113°):
 а — отсчет координаты φ_v ; б — отсчет координаты ρ_v ; в — отсчет координаты ρ_w ; г — стереограмма направлений v и w

Задача 2 (обратная 1-й). Определение сферических координат точки, заданной своей стереографической проекцией.

Поворотом кальки (с фиксированным центром и началом отсчета угла φ) помещаем заданную точку на один из диаметров (AB или CD на рис. 21, в) сетки Вульфа, отсчитываем координату ρ от центра сетки — полюса N — по этому диаметру и отмечаем на окружности засечкой его положение в направлении данной точки. Далее, возвращаем кальку в исходное положение и отсчитываем координату φ на окружности сетки по часовой стрелке от нулевой точки ($\varphi=0^\circ$) до засечки.

Задача 3. Измерение углового расстояния между двумя заданными точками.

Для этого надо, вращая кальку относительно сетки Вульфа (не нарушая центрировки!), привести обе заданные точки на один меридиан сетки, если точки принадлежат одной полусфере (рис. 24, а), и на два меридиана, симметричных относительно

вертикального диаметра сетки (т. е. на проекции видимой и невидимой частей одной меридиональной дуги), если точки находятся в разных полусферах ($\rho > 90^\circ$ и $\rho < 90^\circ$; рис. 24, б).

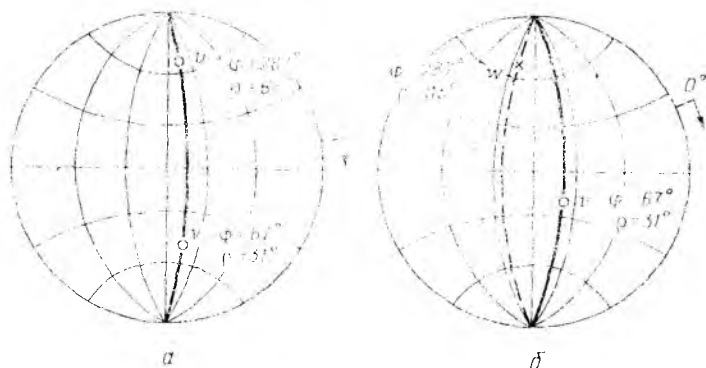


Рис. 24. Определение углового расстояния между точками одной полусферы (а) и разных полусфер (б): $\angle u\omega = 92^\circ$, $\angle v\omega = 134^\circ$

Отсчет углового расстояния между точками ведется по отрезку меридиана сетки Вульфа, заключенному между ними, причем во втором случае — через полюс сетки (см. рис. 24). Если точки u и v представляют собой стереографические проекции направлений, например ребер кристаллов, то дуга большого круга, проходящая через них, — это стереографическая проекция плоскости, в которой лежат эти направления. Если точки u и v — это проекции нормалей к граням (гномо стереографические проекции граней), то дуга, проходящая через эти точки, будет стереографической проекцией плоскости, перпендикулярной к обоим граням (поскольку в этой плоскости лежат нормали к этим граням), а следовательно, и ребру, по которому эти грани пересекаются. Иными словами, если точки на стереограмме принять за гномо стереографические проекции граней, то дуга, проходящая через эти точки, окажется гномостереографической проекцией ребра, по которому пересекаются эти грани.

Задача 4. Переход от гномостереографической проекции какого-либо элемента к его стереографической проекции — нахождение либо дуги (экватора) к заданному полюсу, либо полюса к заданной дуге.

На рис. 25 показаны плоскости G, M, R, K , пересекающие сферу проекций в ее центре, и их полюсы на сфере — g, m, r, k . Для того чтобы на стереограмме найти проекцию дуги к заданному полюсу, надо точку, принятую за полюс, поставить на горизонтальный диаметр сетки Вульфа и, отсчитав по нему в обе стороны по 90° , найти два симметричных меридиана — «видимую» и «невидимую» части искомой дуги. Для решения обратной задачи следует

совместить заданную дугу с соответствующим меридианом сетки и найти на угловом расстоянии в 90° по горизонтальному диаметру сетки полюс этой дуги (рис. 25, б).

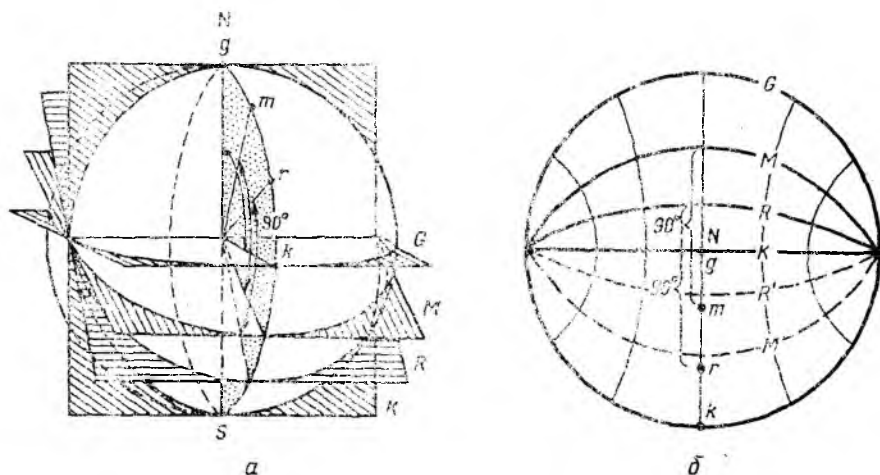


Рис. 25. Взаимные переходы между стереографическими и гномостереографическими проекциями:

а — разнонаклонные плоскости (G, M, R, K), пересекающие сферу проекций, и их полюсы на сфере (g, m, r, k); б — нахождение дуги к заданному полюсу или полюса к заданной дуге

Задача 5. Измерение угла между двумя дугами больших кругов.

Из рис. 26, а очевидно, что если A — точка пересечения двух дуг m и n — совпадает с центром сетки Вульфа, то круги (плос-

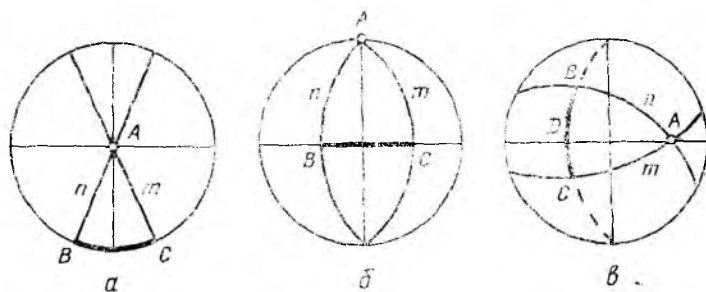


Рис. 26. К измерению угла между дугами больших кругов

кости) вертикальны, и угол BAC между ними измеряется по экватору длиной дуги BC в градусах.

Если A — точка пересечения двух дуг m и n — проектируется на окружность сетки Вульфа, то, поворотом кальки совместив

точку A с одним из полюсов сетки Вульфа (рис. 26, б), угол между дугами — меридианами сетки — измеряют в градусах длинной отрезка BC горизонтального диаметра.

В общем случае, когда точка пересечения двух дуг проектируется внутрь круга проекций (рис. 26, в), вращением кальки выводят точку A на горизонтальный диаметр. Затем через точку D , отстоящую от точки A на 90° по горизонтальному диаметру, проводят меридиан — дугу большого круга; и отрезок дуги BC , измеренный в градусах, укажет на величину угла между дугами m и n больших кругов.

1.4. ТЕОРЕМЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭЛЕМЕНТОВ СИММЕТРИИ

Работая с кристаллами, исследователи обратили внимание на то, что элементы симметрии располагаются в них не случайно, а определенным образом. Оказывается, сочетания элементов симметрии и их взаимное расположение в кристаллах подчиняются всем положениям теории математических абстрактных групп. Иными словами, полный набор всех операций симметрии любого кристалла представляет собой абстрактную группу, для которой, в частности, справедливо положение о том, что «произведение» двух любых членов группы должно принадлежать этой же группе, т. е. результат двух последовательно выполненных операций симметрии равносителен результату третьей операции, которую можно назвать произведением первых двух. Однако обычно говорят, что взаимодействие двух элементов симметрии порождает третий элемент симметрии, принадлежащий данной группе, но способный в других группах играть самостоятельную роль, т. е. существовать без породивших его операций.

Зная основные *правила взаимодействия элементов симметрии* (или, как принято говорить, правила умножения симметрических операций), нетрудно продемонстрировать вывод всех возможных сочетаний элементов симметрии в кристаллах — вывод точечных групп симметрии (видов, или классов, симметрии).

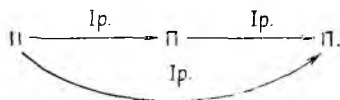
Строгий математический анализ, проведенный независимо в 1826 г. М. Франкенгеймом, в 1830 г. И. Гесселем и в 1867 г. А. В. Гадолиным, показал, что существует всего 32 класса (группы) симметрии, представляющие все возможные для кристаллов комбинации элементов симметрии.

Симметрия любого многогранника может быть описана с помощью только осей симметрии — простых (поворотных — L_n) и сложных (зеркальных — Φ_n и инверсионных — \bar{L}_n) с учетом того, что $P = \bar{L}_2$, а $C = \Phi_2$. Правила их взаимодействия составляют суть «осевой» теоремы Л. Эйлера. Мы ограничимся лишь разбором частного случая этой теоремы — исследуем результат взаимодействия двух пересекающихся осей 2-го порядка, поворотных и инверсионных. Для удобства и упрощения рассуждений разобьем эту теорему на три части — три теоремы, причем инвер-

сионные оси 2-го порядка для наглядности заменим перпендикулярными к ним плоскостями симметрии.

Учитывая, что в кристаллах в зависимости от характера симметрических операций различают элементы симметрии I рода (т. е. элементы симметрии, связывающие конгруэнтно равные фигуры: «правую» (П) с «правой» (П) или «левую» (Л) с «левой» (Л)) и II рода (связывающие зеркально равные — энантиоморфные — фигуры: П с Л), рассмотрим различные случаи их взаимодействия.

Теорема 1. Взаимодействие элементов симметрии I рода. Если оба элемента симметрии I рода, то исходная асимметричная фигура дважды преобразуется в конгруэнтную ей. Заменить эти две операции — два поворота (совместить исходную фигуру с конечной) может лишь операция симметрии I рода — простой поворот:



Таким образом, в конкретном случае при взаимодействии двух осей симметрии 2-го порядка, пересекающихся под углом λ , возникает поворотная ось симметрии, при этом ее элементарный угол поворота $\alpha = 2\lambda$:

$$L_2' \cdot L_2'' = L_n (\alpha = 2\lambda).$$

Для определения порядка порожденной оси и ее расположения относительно исходных осей проще всего воспользоваться *модельным доказательством*. Асимметричная фигурка 1 (рис. 27, а)

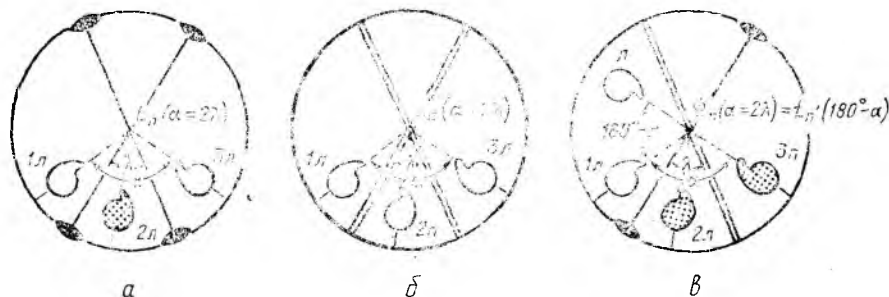


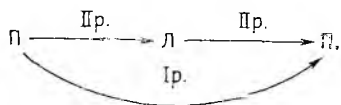
Рис. 27. К теоремам взаимодействия элементов симметрии

переводится в положение 2 поворотом вокруг горизонтальной оси 2-го порядка (L_2'). Если фигурку 1 условно назвать «левой», то «левой» следует назвать и фигурку 2, которая после поворота будет обращена к наблюдателю своей обратной стороной. Поворот фигурки 2 вокруг оси L_2'' переведет ее в положение 3, оставив

по-прежнему «левой» (к наблюдателю снова обращена «лицевая» сторона фигурки).

Две «левые» фигурки — 1 и 3 — равны конгруэнтно и расположены таким образом, что могут быть совмещены друг с другом поворотом вокруг вертикальной оси L_n на угол $\alpha = 2\lambda$. Возникшая ось L_n перпендикулярна к плоскости осей 2-го порядка.

Теорема 2. Взаимодействие элементов симметрии II рода. При сочетании двух операций симметрии II рода начальная фигура преобразуется в энантиоморфную, а затем снова будет приведена к фигуре, конгруэнтной исходной. Следовательно, заменить эти две операции II рода может лишь операция I рода — простой поворот:

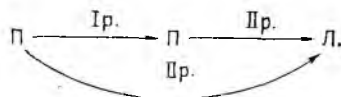


Таким образом, взаимодействие двух плоскостей симметрии (двух инверсионных осей 2-го порядка), пересекающихся под углом λ , порождает поворотную ось симметрии с элементарным углом поворота $\alpha = 2\lambda$:

$$P'(\mathcal{L}'_2) \cdot P''(\mathcal{L}''_2) = L_n (\alpha = 2\lambda).$$

Модельное доказательство. «Левая» фигурка 1 (рис. 27, б) переводится отражением в зеркальной плоскости P' в «правую» фигурку 2. Фигурка 3, полученная зеркальным отражением фигурки 2 в плоскости P'' , снова «левая». Две «левые» фигурки — 1 и 3 — равны конгруэнтно и могут быть совмещены друг с другом простым поворотом на угол $\alpha = 2\lambda$ вокруг оси L_n , совпадающей с линией пересечения плоскостей симметрии, перпендикулярной плоскости чертежа.

Теорема 3. Взаимодействие элементов симметрии I и II рода. Если совместно действуют операции разнородные — I и II рода, — то результирующей окажется операция II рода — поворот с отражением в плоскости или точке:



Таким образом, взаимодействие поворотной оси 2-го порядка и плоскости симметрии, пересекающихся под углом λ , порождает зеркальную ось симметрии с углом $\alpha = 2\lambda$, которая эквивалентна инверсионной оси симметрии с углом поворота α' :

$$P(\mathcal{L}_2) \cdot L_2 = \Phi_n (\alpha = 2\lambda).$$

Модельное доказательство. «Левая» фигурка 1 (рис. 27, в) переводится горизонтальной осью L_2 в положение 2, поворачи-

ваясь к наблюдателю «изнанкой», но оставаясь при этом «левой». Фигурка 2 переводится в положение 3 отражением в плоскости симметрии, т. е. фигурка 3, зеркально равная фигурке 2, становится «правой». «Левая» и «правая» фигурки 1 и 3 могут быть совмещены друг с другом лишь действием сложной оси симметрии: либо зеркальной с элементарным углом поворота $\alpha = 2\lambda$, либо инверсионной с элементарным углом поворота $\alpha' = 180^\circ - \alpha$.

Во всех трех случаях (трех теоремах) порожденная ось проходит через точку пересечения исходных особых направлений перпендикулярно плоскости последних. Для каждой теоремы справедливы перестановки, т. е. из трех взаимосвязанных операций за порождающие можно принять две любые операции, например для теоремы 3:

$$L_2 \cdot P = \Phi_n, P \cdot \Phi_n = L_2, L_2 \cdot \Phi_n = P.$$

Нетрудно увидеть, что три разобранные теоремы фактически составляют одну — *осевую теорему Эйлера*: взаимодействие двух осей симметрии 2-го порядка, поворотных или инверсионных, приводит к возникновению проходящей через точку их пересечения третьей оси симметрии с элементарным углом поворота, вдвое превышающим угол между исходными осями; результирующая ось окажется поворотной, если исходными будут две одинаковые оси (обе поворотные или инверсионные), и инверсионной (зеркальной), если исходные оси будут разными.

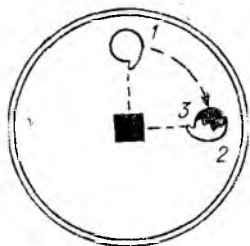


Рис. 28. Пример взаимодействия оси четного порядка с перпендикулярной к ней плоскостью симметрии

Большинство остальных правил взаимодействия элементов симметрии оказывается естественными следствиями или частными случаями этой фундаментальной теоремы. Так, рождение центра инверсии следует из теоремы 3 при $\lambda = 90^\circ$: $L_2 \cdot P_\perp = \Phi_2 = I_1$ — центр инверсии. Следует предостеречь от весьма распространенной ошибки считать центр инверсии результатом взаимодействия оси четного порядка и перпендикулярной к ней плоскости симметрии. Воспользовавшись универсальным методом доказательства — размножением асимметричной фигурки (рис. 28), увидим, что $L_4 \cdot P_\perp = \Phi_4$, и запись $L_4 \cdot P = C$ (или $L_4 \cdot C = P$) по меньшей мере неграмотна: ведь тогда пришлось бы считать, что $P \cdot C = L_4$ (!) т. е. что $L_4 = L_2$ (!). Правильной будет запись² $L_4^2 \cdot P_\perp = C$, $L_6^3 \cdot P_\perp = C$, поскольку $L_4^2 = L_2$, $L_6^3 = L_2$.

Эти правила позволяют вывести все точечные группы — классы симметрии, за исключением классов с несколькими осями высшего порядка. В последнем случае необходимо либо обратиться

² Напомним, что показатель степени отражает число операций — в данном случае число поворотов вокруг соответствующей оси (см. I.2.1).

к общей теореме Эйлера, либо воспользоваться готовыми данными: известным из математики фактом, что оси высших порядков могут сочетаться лишь так, как в правильных многогранниках — пяти *платоновых телах* (см. рис. 29).

1.5. ВЫВОД ТОЧЕЧНЫХ ГРУПП СИММЕТРИИ. ОБОЗНАЧЕНИЯ ГРУПП СИММЕТРИИ ПО А. ШЕНФЛИСУ

Все сочетания элементов симметрии можно разделить на два типа:

- группы с одним или несколькими *единичными направлениями* (E), т. е. направлениями, не повторяющимися какими-либо операциями симметрии данной группы;
- группы без единичных направлений.

1.5.1. Группы симметрии с единичными направлениями

Единичное направление может быть представлено осью симметрии — простой поворотной (L_n) или сложной (зеркальной — Φ_n или инверсионной — I_n).

Не нарушая «единичности» заданного поворотной осью L_n направления, к нему можно добавить:

- а) плоскость симметрии, идущую вдоль $E(P_{\parallel})$,
- б) плоскость симметрии, перпендикулярную к $E(P_{\perp})$,
- в) ось 2-го порядка, перпендикулярную к $E(L_{2\perp})$,
- г) центр инверсии,
- д) любую комбинацию двух названных элементов симметрии.

В результате получим:

1. Семейство групп с единственной поворотной осью — группы L_n (где $n=1, 2, 3, 4, 6$).

2. Добавив плоскость симметрии, идущую вдоль оси ($P_{\parallel L_n}$), придем к группам $L_n \cdot nP$. Если порядок оси нечетный, то все плоскости будут эквивалентны, т. е. связаны операцией поворота (например, $L_3 3P$). Если порядок оси четный, то общее количество (n) плоскостей распадется на две равные, но неэквивалентные группы (например, $L_4 4P = L_4 2P' 2P''$).

3. Добавив плоскость симметрии, перпендикулярную к оси L_n , получим группы $L_n P_{\perp}$. Если L_n — ось четного порядка, т. е. среди ее операций есть поворот на 180° , а значит, в оси L_n заключена ось 2-го порядка, то в результате взаимодействия последней (L_2) с P_{\perp} появится центр инверсии. Если же исходная ось L_n — нечетного порядка, то ее комбинация с перпендикулярной плоскостью будет не чем иным, как зеркальной осью того же порядка (или соответствующей инверсионной). Например:

$$L_1 + P_{\perp} = P = \Phi_1 = I_2,$$

$$L_3 + P_{\perp} = L_3 P_{\perp} = \Phi_3 = I_6.$$

4. Добавление оси 2-го порядка, перпендикулярной к оси L_n , приведет к группам $L_n \cdot nL_2$, где так же, как в п. 2, либо все оси L_2 будут эквивалентны ($L_3 3L_2$), либо разделятся на две неэквивалентные группы (например, при $n=4$ $L_4 4L_2 = L_4 2L'_2 2L''_2$, при $n=2$ $3L_2 = L_2 L'_2 L''_2$).

5. Добавление центра инверсии к единичному направлению $E = L_n$, представленному поворотной осью четного порядка, приведет к уже выведенным классам: $L_n P_{\perp} C$ (где $n=2, 4, 6$) с единственной — горизонтальной — плоскостью симметрии. Добавление центра инверсии к поворотным осям нечетного порядка (L_1 или L_3) изменит их характер, т. е. превратит в инверсионные того же порядка (или соответствующие зеркальные) оси. Например:

$$L_1 + C = L_1 = \Phi_2,$$

$$L_3 + C = L_3 C = L_3 (= \Phi_6).$$

6. Группа с $E = \Phi_4$. Нетрудно увидеть, что эта ось оказалась единственной кристаллографической зеркальной (инверсионной) осью, не охваченной приведенным выше выводом, так как, будучи оригинальной, не заменимой простыми элементами симметрии, она не может быть получена никакими их комбинациями.

7. Добавив сочетание двух элементов симметрии, придем к группам двух типов:

а) $L_n \cdot nL_2 \cdot nP_{\parallel} P_{\perp}$, в которых оси $L_{2\perp}$ лежат в вертикальных плоскостях симметрии (P_{\parallel}), при этом, если в оси L_n заключена ось 2-го порядка, то группы окажутся центросимметричными. Например, $L_6 6L_2 6P_{\parallel} P_{\perp} C$, но $L_3 3L_2 3P_{\parallel} P_{\perp}$.

б) $\Phi_{2n} \cdot nL_2 \cdot nP$, в которых плоскость P_{\parallel} проходит по биссектрисе между горизонтальными осями L_2 . Например,

$$\Phi_6 (= L_3) 3L_2 3P = L_3 3L_2 3PC, \text{ но } \Phi_4 (= L_4) 2L_2 2P.$$

При любых целочисленных значениях n получим бесконечное множество групп симметрии; ограничившись осями кристаллографических порядков, придем к 27 кристаллографическим классам (группам симметрии) с единичными направлениями.

ОБОЗНАЧЕНИЯ ГРУПП СИММЕТРИИ С ЕДИНИЧНЫМИ НАПРАВЛЕНИЯМИ ПО А. ШЕНФЛИСУ

Кроме учебной символики Браве с выстроенными в ряд всеми элементами симметрии, довольно громоздкой, но тем не менее не учитывающей всех операций симметрии данной группы, широко используется символика А. Шенфлиса, позволяющая одной буквой с соответствующим индексом не только охарактеризовать весь набор элементов симметрии конкретной группы, но и представить целое семейство родственных групп. Переход от символов Браве к символам Шенфлиса и обратно предполагает владение правилами взаимодействия элементов симметрии.

А. Шенфлис предложил группы с единственной поворотной осью, задающей операции симметрии этой группы, обозначать буквой C с цифровым индексом, показывающим порядок оси (например, $L_3=C_3$)³.

Для обозначения зеркальных плоскостей симметрии он ввел дополнительные индексы: v — для плоскостей, идущих вдоль единственной оси, и h — для плоскости, перпендикулярной к ней. Например, $L_3 3P=C_{3v}$, $L_2 PC=C_{2h}$ ($L_2 \cdot P_{\perp}$ — центр инверсии)⁴. Для плоскости «безразличной» ориентировки применяют нейтральную букву s (spiegel — зеркало), т. е. $P=C_v (=C_h) \rightarrow C_s$.

Группы с побочными осями (осями 2-го порядка, перпендикулярными главной оси, не имеющей себе эквивалентных) обозначают буквой D с цифровым индексом, показывающим порядок главной поворотной оси: $L_3 3L_2=D_3$, $L_4 2L'_2 2L''_2=D_4$, $3L_2=L'_2 \cdot L''_2 L'''_2=D_2$. В последней группе любая из осей L_2 может играть роль «главной», две других при этом будут побочными.

Дополнительный буквенный индекс в группах D , как и в группах C , указывает на расположение плоскостей симметрии по отношению к осям симметрии. Однако в группах D «вертикальные» плоскости могут располагаться двояко относительно побочных осей L_2 : либо делить пополам угол между этими осями, либо проходить вдоль них. Поэтому индекс v в этих группах оказывается неоднозначным, т. е. теряет смысл. В первом случае эти плоскости-«делители» обозначают индексом d (например, $L_3 3L_2 3PC (= \Phi_6 3L_2 3P)=D_{3d}$), во втором — вместо вертикальных плоскостей фиксируют горизонтальную плоскость h , которая неизбежно возникает при взаимодействии вертикальной плоскости и лежащей в ней оси 2-го порядка ($L_3 3L_2 3P_{\text{вер}} P_{\text{гор}} (=L_6 3L_2 3P)=D_{3h}$). Обратим внимание, что цифровой индекс при D всегда указывает на порядок поворотной составляющей сложной оси:

$$D_{3d}=L_3 3L_2 3P = \Phi_6 3L_2 3P = L_3 3L_2 3PC,$$

$$D_{3h} = \Phi_3 3L_2 3P = L_6 3L_2 3P = L_3 3L_2 3P' P_{\perp},$$

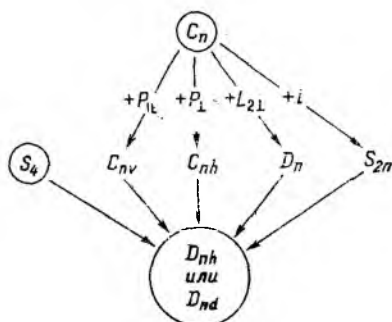
$D_{2d} = \Phi_4 (=L_4) 2L_2 2P (\Phi_4^2 = L_2^2 = L_2$ — поворотная составляющая этих сложных осей).

Группы с единственной зеркальной осью симметрии по Шенфлису называют группами S_n (S — Spiegelaxe — зеркальная ось), если же зеркальной оси предпочитают ее инверсионный вариант, то записывают C_{ni} , причем n всегда отвечает порядку сложной оси ($S_6=C_{3i}$, $S_2=C_i$).

³ Обычная ошибка считать C обозначением не только группы симметрии, но и отдельной оси, т. е. можно записать $3L_2$, но нельзя $3C_2$ (!).

⁴ Индексы v (vertical) и h (horizontal) Шенфлис ввел в связи с тем, что единственную или главную ось симметрии он всегда располагал вертикально. Однако символ Шенфлиса не изменится и в том случае, если ось окажется в другой ориентации.

Краткие, но информативные символы Шенфлиса позволяют весь приведенный выше процесс вывода групп симметрии с единичными направлениями записать в виде следующего алгоритма:



1.5.2. Группы симметрии без единичных направлений — группы с несколькими осями высшего порядка

Не прибегая к общему случаю теоремы Л. Эйлера, предполагающему знание основ сферической тригонометрии, воспользуемся известными геометрическими данными: сочетания нескольких осей высшего порядка могут быть лишь такими, как в правильных многогранниках — пяти *платоновых тел* (рис. 29): тетраэдре, гексаэдре (кубе), октаэдре, правильном додекаэдре (12 пятиугольных граней) и икосаэдре (20 треугольных граней). Исключив из рассмотрения фигуры с осями 5-го порядка как некристаллографические, обратимся к трем оставшимся — кубу, октаэдру и тетраэдру.

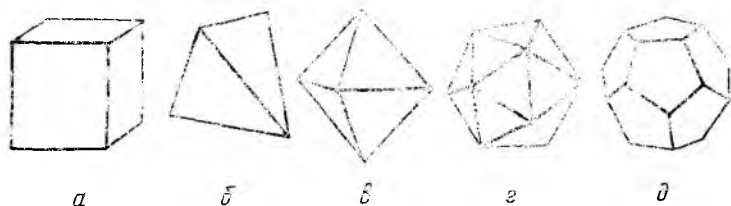


Рис. 29. Пять платоновых тел:
 а — гексаэдр (куб); б — тетраэдр; в — октаэдр; г — икосаэдр; д — додекаэдр

Симметрия куба и октаэдра одна и та же (число и взаимное расположение вершин и граней куба соответствуют числу и взаимному расположению граней и вершин октаэдра), причем она заведомо выше симметрии тетраэдра (8 треугольных граней октаэдра и лишь 4 таких же у тетраэдра). Общей для двух групп симметрии куба, октаэдра и тетраэдра оказывается четверка осей 3-го порядка, причем их расположение (рис. 30) позволяет выде-

ить три взаимно перпендикулярных эквивалентных направления, которые назовем *координатными*. Эквивалентность координатных направлений обеспечивается равнонаклонными к ним осями 3-го порядка.

Для получения всех групп симметрии с несколькими осями высшего порядка определим сначала полный набор элементов симметрии куба — высшую кристаллографическую группу симметрии.

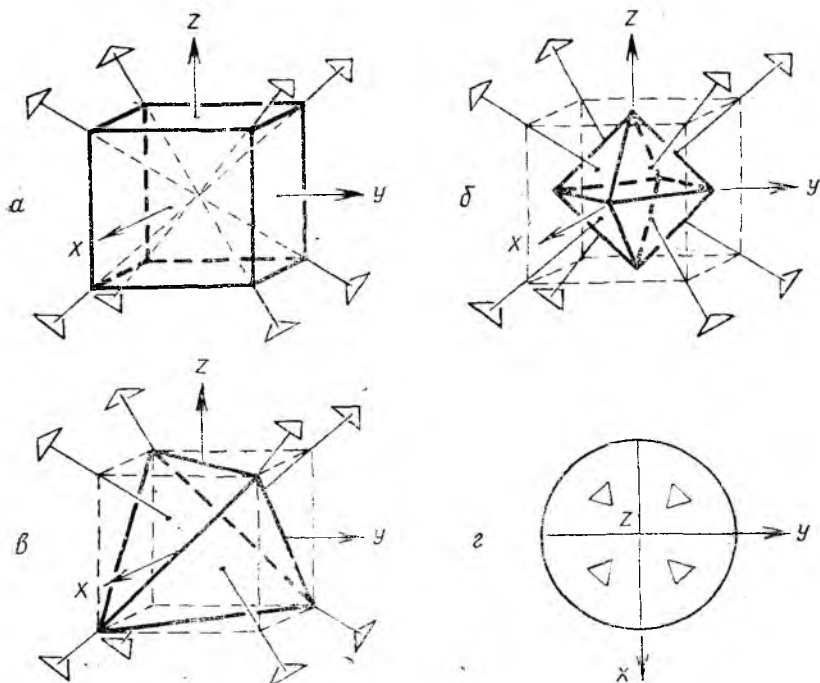


Рис. 30. Расположение координатных направлений X , Y , Z и четырех осей 3-го порядка в кубе (а), октаэдре (б), тетраэдре (в) и стереограмме этих направлений (г)

Очевидны три координатные плоскости симметрии ($3P_6$) (их нормали совпадают с координатными направлениями, рис. 31, а) и 6 диагональных плоскостей симметрии ($6P_2$), проходящих вдоль осей 3-го порядка (нормали к этим плоскостям параллельны диагоналям граней куба, рис. 31, б). Взаимное пересечение координатных и диагональных плоскостей симметрии под углом 45° определяет порядок координатных осей симметрии ($3L_4$), а пересечение этих плоскостей под углом 90° позволит выявить шестерку осей 2-го порядка (диагональных), которые проходят через середины ребер куба (рис. 31, в). Очевиден центр инверсии ($I_2 \perp P_6$ или $L_4 \perp P_6$).

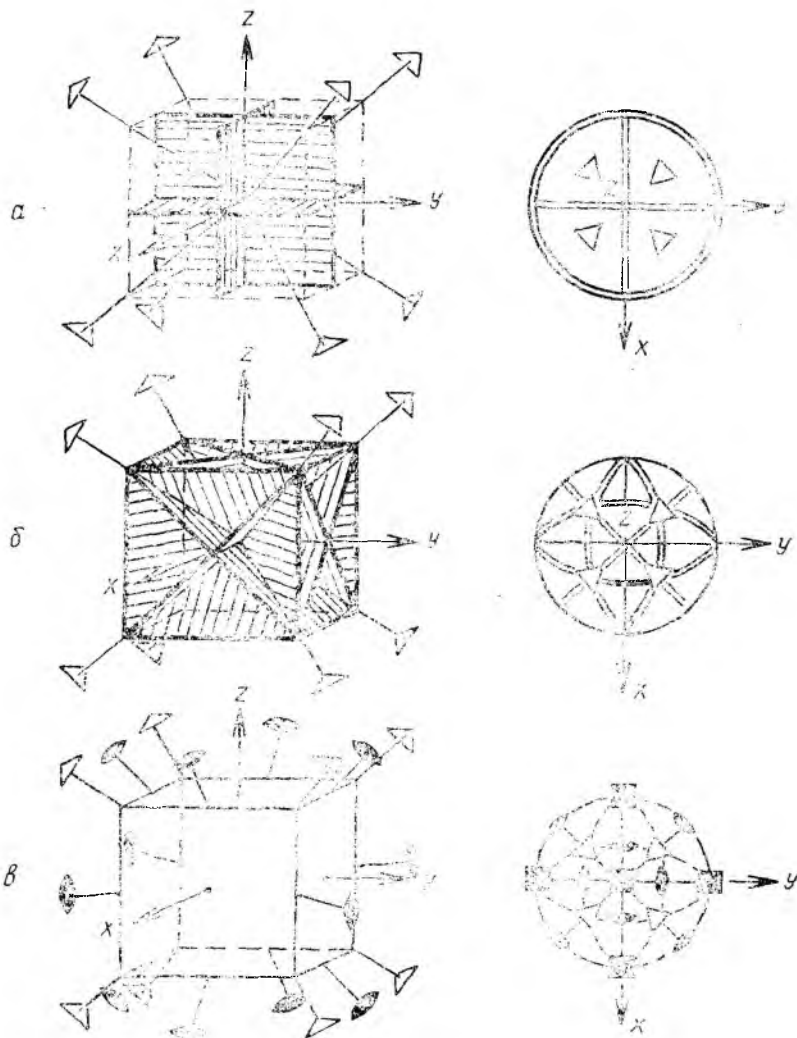


Рис. 31. К определению группы симметрии куба

Таким образом, высшая кристаллографическая группа симметрии — $3L_44L_36L_23P_86P_6C$ (рис. 32, а).

Остальные группы симметрии можно получить, отбрасывая из этого полного набора те или иные элементы симметрии (например, плоскости симметрии, которые в данном случае можно считать порождающими) и исследуя результат таких «нарушений» групп.

Отбросив все плоскости симметрии, получим полный осевой набор — $3L_44L_36L_2$ (рис. 32, б). Действительно, в наших преды-

душих рассуждениях плоскости симметрии служили порождающими элементами, а оси — порожденными, но порожденные элементы симметрии могут существовать и независимо от породивших их элементов; кроме этого возможность существования такой осевой группы подтверждается взаимодействием осей 2-го порядка (L_2 и $L_4 = L_2$).

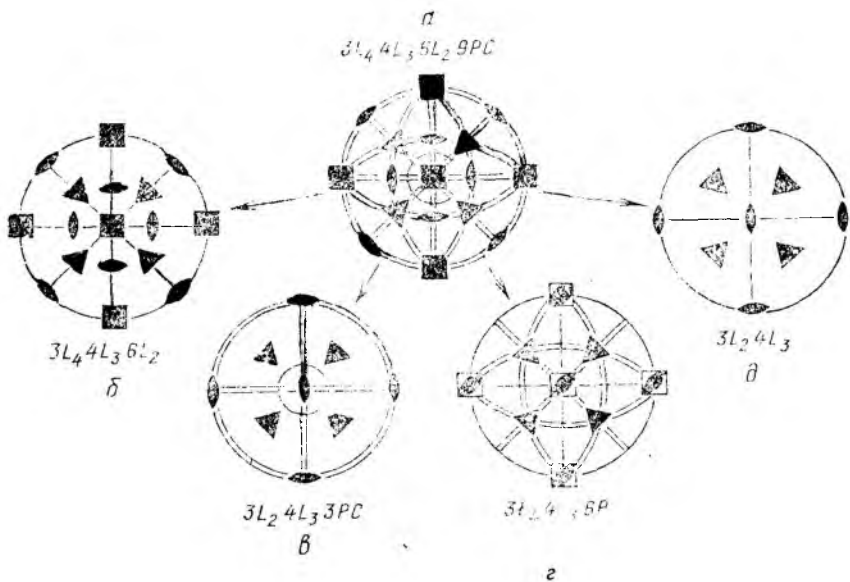


Рис. 32. К выводу групп симметрии кубической сингонии

Отбросив шестерку диагональных плоскостей симметрии, понизим порядок координатных осей: $3L_4 \rightarrow 3L_2$ (оставшиеся координатные плоскости симметрии пересекаются под углом 90°). Убедившись, что центр инверсии сохранился ($L_2 \perp P_k$), приходим к группе $3L_2 4L_3 3P_k C$ (рис. 32, в).

В группе, лишенной координатных плоскостей симметрии, оставшиеся диагональные плоскости, пересекаясь под прямыми углами, дают на координатных направлениях оси симметрии 2-го порядка. Однако эти оси лишь поворотные составляющие сложных осей 4-го порядка ($L_2 \times P_d = \Phi_4(L_4)$). Полученная группа — $3L_4 4L_3 6P_d$ (группа симметрии тетраэдра) (рис. 32, г).

Наконец, оставив в последних двух группах только оси симметрии, приходим к самой младшей группе — $3L_2 4L_3$ (рис. 32, д). Причем если для группы $3L_2 4L_3 3PC$ это очевидно, то для группы $3L_4 4L_3 6P_d$ необходимо доказать невозможность существования «в чистом виде» осевого комплекса $3L_4 4L_3$. Действительно, вертикальная ось $L_{4(z)}$, взаимодействуя с осью $L_{2(x)}$, входящей в состав оси $L_{4(x)}$, приведет к появлению уже отброшенных ранее диагональных плоскостей симметрии, т. е. к исходному классу

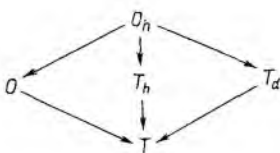
$3L_44L_36P$. Таким образом, по координатным направлениям могут располагаться лишь $3L_2$ — поворотные составляющие осей $3L_4$.

Итак, получены 5 кристаллографических групп симметрии без единичных направлений.

ОБОЗНАЧЕНИЕ ГРУПП СИММЕТРИИ БЕЗ ЕДИНИЧНЫХ НАПРАВЛЕНИЙ ПО А. ШЕНФЛИСУ

В символике А. Шенфлиса группы с несколькими осями высшего порядка, содержащие полный набор осей симметрии, обозначаются буквой O (осевой набор октаэдра и куба — $3L_44L_36L_2$); группы, в которых нет диагональных осей симметрии, обозначаются буквой T (поворотная составляющая осевого комплекса тетраэдра — $3L_24L_3$). На координатные и диагональные плоскости симметрии указывают соответственно индексы h и d . Если в кристалле имеются оба типа плоскостей, то в символе записывают лишь координатные h ($3L_24L_33P_hC = T_h$, $3L_44L_36P_d = T_d$, $3L_44L_36L_23P_h6P_dC = O_h$).

Таким образом, в символике А. Шенфлиса вывод групп симметрии с несколькими осями высшего порядка можно записать в виде алгоритма:



Полученные 32 (27+5) группы симметрии исчерпывают все возможные случаи сочетания операций (элементов) симметрии в кристаллических многогранниках.

1.6. КООРДИНАТНЫЕ СИСТЕМЫ. КАТЕГОРИИ. СИНГОНИИ

1.6.1. Кристаллографические координатные системы

Необходимость фиксировать то или иное направление (ребро), ту или иную плоскость (грань) заставляет вводить в кристаллах координатную систему. Однако пользоваться во всех случаях какой-то единой системой, например наиболее распространенной в аналитической геометрии декартовой, в кристаллографии неудобно, так как прямоугольная система с одинаковыми масштабами по осям не позволит достаточно полно и наглядно отразить симметрию кристаллов. Естественной кристаллографической координатной системой будет такая, в которой координатные оси совмещены с особыми направлениями, т. е. с осями симметрии и нормальными к плоскостям симметрии; при отсутствии или недостаточном числе особых направлений координатные оси совмещают с действительными или возможными ребрами кристалла (если есть

одно особое направление, с ним совмещают одну координатную ось, а для остальных осей используют лишь такие ребра кристалла, которые лежат в плоскости, перпендикулярной этому направлению).

Следовательно, координатные системы кристаллов будут различаться своими *осевыми углами*: $\alpha = \widehat{YZ}$, $\beta = \widehat{XZ}$, $\gamma = \widehat{XY}$ (рис. 33).

Рис. 33. Применяемая в кристаллографии правая система координат

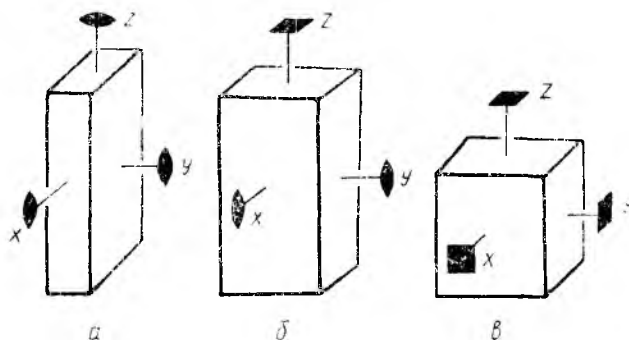
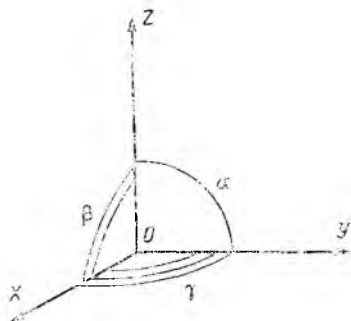


Рис. 34. К выводу кристаллографических координатных систем

Однако для кристаллографической координатной системы недостаточна лишь угловая характеристика. Так, на рис. 34 представлены три многогранника с ортогональной системой координат ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), состоящие из равного количества координатных граней (т. е. граней, перпендикулярных координатным осям). Однако эти шестигранники существенно отличаются друг от друга: в первом случае (рис. 34, α) все грани связаны между собой операциями симметрии трех взаимно перпендикулярных координатных осей 4-го порядка, т. е. составляют одно семейство — одну простую форму (см. III.1). Во втором случае шестерка граней распадается на два семейства — две простые формы: четырехгранную, в которой грани параллельны единственной оси высшего порядка (L_4), и двугранную, состоящую из связанных меж-

ду собой граней, перпендикулярных L_4 . В третьем кристалле (рис. 34, а) отсутствие осей высшего порядка приводит к разбиению шести координатных граней на три независимые двугранные простые формы.

Для того чтобы подчеркнуть разницу форм этих многогранников, в характеристику их координатных систем необходимо ввести понятие «степени эквивалентности» координатных осей. Нетрудно увидеть, что в первом случае все три координатные оси (L_{4x} , L_{4y} , L_{4z}) эквивалентны (помимо того, что каждая из осей L_4 связывает две другие, их объединяют равнонаклонные к ним $4L_3$). Во втором кристалле эквивалентны лишь оси X и Y ($L_{2x} = L_{2y}$), тогда как ось Z — единственная ось высшего порядка $L_{4(z)}$ — оригинальная. В третьем кристалле, в котором отсутствуют оси высшего порядка, все три оси координатной системы независимы — неэквивалентны ($L_{2x} \neq L_{2y} \neq L_{2z}$).

Таким образом, полная характеристика координатной кристаллографической системы должна отразить не только значения осевых углов (α , β , γ), но и степень эквивалентности тех направлений, вдоль которых выбраны координатные оси. Такая координатная система отражает не только симметрию кристаллов, но и анизотропию кристаллического вещества.

1.6.2. Кристаллографические категории

Степень эквивалентности координатных направлений можно условно показать соотношением соответствующих масштабов — единиц измерения a , b , c по осям X , Y , Z . На микроуровне это соотношение периодов идентичности пространственной решетки \vec{T}_a , \vec{T}_b , \vec{T}_c , служащих ребрами ячейки Браве (см. V.2.2).

Три возможности — $a=b=c$, $a=b \neq c$ и $a \neq b \neq c$ — позволяют распределить кристаллографические координатные системы по трем категориям:

высшая категория ($a=b=c$) характеризуется полной эквивалентностью координатных осей;

средняя категория ($a=b \neq c$) — частичной эквивалентностью координатных осей;

низшая категория ($a \neq b \neq c$) — полной неэквивалентностью координатных осей.

Рассмотрев угловые соотношения в каждой из этих категорий, можно вывести все кристаллографические координатные системы.

1.6.3. Сингонии

Классы с единой координатной системой объединяются в одно семейство, называемое *сингонией* = системой (греч. син — одинаковый, гония — угол).

Низшая категория ($a \neq b \neq c$)

Из условия неэквивалентности координатных направлений следует, что к низшей категории должны относиться лишь клас-

сы (группы) симметрии, не имеющие осей высшего порядка. Число особых направлений, как явствует из теорем взаимодействия элементов симметрии, может быть равно лишь 3, 1 и 0.

1. *Особых направлений — три.* Так как особыми направлениями в низшей категории оказываются поворотные или инверсионные оси 2-го порядка, здесь, как очевидно из тех же теорем, неизбежны прямые углы между координатными осями. Если угол между какими-либо осями будет отличаться от 90° , то возникнет ось высшего порядка, что приведет к появлению эквивалентных направлений, а значит, к другой категории.

Сингонию с такой координатной системой — $a \neq b \neq c$ и $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ называют *ромбической* (ось Z принято во всех группах — классах этой сингонии совмещать с поворотной осью симметрии). Название сингонии подчеркивает ромбовидное сечение 4-гранных простых форм (см. III.2).

2. *Особое направление — одно.* С этим особым направлением — осью 2-го порядка, поворотной или инверсионной, — совмещают одну координатную ось, две другие выбирают параллельно тем ребрам кристалла, которые лежат в перпендикулярной к особому направлению плоскости. Таким образом, приходим к координатной системе с одним непрямым углом (углом между координатными осями, выбранными параллельно ребрам кристалла). Если с единственным особым направлением совмещают ось Y (*классическая — минералогическая — установка*), то непрямым окажется угол β ; если по особому направлению идет ось Z (*рациональная установка*), то непрямым будет угол γ .

Группы с такой координатной системой — $a \neq b \neq c$ и $\gamma(\beta) \neq 90^\circ$ — образуют *моноклинную* сингонию (греч. моно — один, клинос — косой). Угол γ (или β) называют *углом моноклинности*.

3. *Особые направления отсутствуют.* Координатные оси приходится выбирать параллельно действительным или возможным ребрам кристалла, что приводит к координатной системе самого общего вида: $a \neq b \neq c$ и $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$. Естественное название сингонии с такой (косугольной) координатной системой — *триклинная*.

Средняя категория ($a = b \neq c$)

Из условия эквивалентности двух координатных осей следует, что к средней категории относятся лишь группы (классы) симметрии с единственной осью высшего порядка — *главной осью* группы. С главной осью совмещают вертикальную координатную ось Z , а оси X и Y выбирают в плоскости, перпендикулярной главной оси, по осям 2-го порядка, поворотным или инверсионным (нормалям к плоскостям симметрии), если их нет — параллельно ребрам кристалла. Угол γ между горизонтальными осями определяется порядком главной оси: $\gamma = 90^\circ$ для оси 4-го порядка и $\gamma = 120^\circ$ для осей 3-го и 6-го порядков.

Таким образом, в средней категории выделяются две координатные системы, которым соответствуют две сингонии:

- 1) *тетрагональная сингония*: $a=b \neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$;
- 2) *гексагональная сингония*: $a=b \neq c$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$.

Особенность *гексагональной сингонии* — три эквивалентных направления в горизонтальной плоскости — позволяет в случае надобности использовать третью горизонтальную координатную ось (установка Браве).

Примечания: а) по традиции для координатных горизонтальных осей в тетрагональной сингонии предпочитают L_2 , в гексагональной — нормали к плоскостям симметрии (L_2);

б) гексагональную сингонию можно подразделить на две подсингонии — *тригональную* с главной осью L_3 или L_3 и *гексагональную* с главной осью L_6 и L_6 ;⁵

в) для кристаллов с единственной осью 3-го порядка иногда пользуются устаревшей *установкой Миллера*: $a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$; при этом координатные оси выбирают по трем ребрам кристалла, образующим равные углы с осью L_3 (рис. 35).

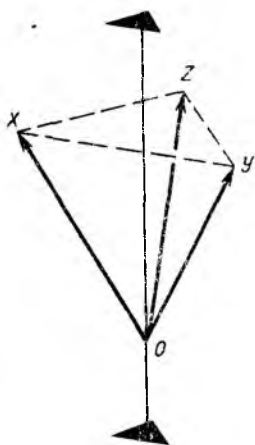


Рис. 35. Установка (координатная система) Миллера для кристаллов тригональной подсингонии гексагональной сингонии

Высшая категория ($a=b=c$)

Эквивалентность координатных осей предполагает существование хотя бы одной оси 3-го порядка, равнонаклонной к координатным осям, а следовательно, и равенство осевых углов α , β , γ , при этом либо $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$, либо $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$.

В первом случае ось L_3 будет единственной осью высшего порядка, и эквивалентные направления, вдоль которых выбраны координатные оси, не могут быть особыми направлениями, если только они не образуют с L_3 угол, равный 90° , — перед нами тригональная подсингония гексагональной сингонии в установке Миллера.

Во втором случае в прямоугольной системе с эквивалентными координатными осями через каждую пару противоположных октантов пройдут оси 3-го порядка ($4L_3$), равнонаклонные к координатным осям, совпадающим либо с $3L_4$ либо с $3L_4$, либо с $3L_2$. Таким образом, в высшей категории оказывается лишь одна координатная система — одна сингония — *кубическая*: $a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$.

⁵ Если в основу выделения сингоний заложена не единая координатная система, а формальный признак — порядок главной оси, тогда выделяют две самостоятельные сингонии — гексагональную с главными осями 6-го порядка и тригональную с осями 3-го порядка. Искусственность такого подразделения проявляется хотя бы в том, что L_3 — не что иное, как Φ_6 (!).

Итак, если группы (классы) симметрии распределять по сингониям в соответствии с координатными системами, естественно выделять шесть сингоний (табл. 1).

Таблица 1

Характеристики координатных систем различных сингоний

Категория	Степень эквивалентности координатных направлений	Угловые характеристики координатных направлений	Сингонии
Низшая	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ \neq 120^\circ$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ \neq 120^\circ$ $(\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ \neq 120^\circ)$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	триклинная моноклинная ромбическая
Средняя	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	тетрагональная гексагональная
Высшая	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	кубическая

1.7. МЕЖДУНАРОДНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ КЛАССОВ (ГРУПП) СИММЕТРИИ (СИМВОЛЫ ГЕРМАНА—МОГЕНА)

Очень простая и наглядная символика Браве не является, однако, общепринятой, так как громоздкие формулы Браве не отражают всех операций симметрии данной группы (правые и левые повороты, многократные повороты и т. п.), а кроме того, их нельзя использовать для описания симметрии кристаллических структур.

Изыщные символы Шенфлиса используются гораздо шире, однако они, как и символы Браве, не привязаны к координатной системе, и, хотя их и употребляют при описании внутренней симметрии кристалла, в этом качестве они недостаточно информативны.

Международный символ — символ Германа — Могена — также достаточно компактен, но в отличие от перечисленных четко указывает на ориентацию кристалла относительно координатных осей. Международный символ состоит как максимум из трех позиций, на которых записывают обозначения неэквивалентных особых направлений — осей симметрии, поворотных и инверсионных. Оси симметрии обозначают арабскими цифрами, соответствующими порядку оси; в случае инверсионной оси над цифрой ставят черточку ($\bar{L}_3 = \bar{3}$, $\bar{L}_4 = \bar{4}$), в случае зеркальной — кружок ($\Phi_3 = \bar{3}$, $\Phi_6 = \bar{6}$), однако в общепринятых символах фиксируют только инверсионные оси; вместо $\bar{2}$ — нормали к плоскости симметрии — записывают m (англ. mirror — зеркало). Если ось симметрии совпадает с нормалью к плоскости симметрии, то их следует записывать на одной позиции в виде дроби: в числителе — ось, в

знаменателе — нормаль к плоскости $(L_3P_{\perp} = \frac{3}{m} = \bar{3} = \bar{6}, L_2PC = \frac{2}{m})$. Однако, если ось считать порожденной другими элементами симметрии, показанными в символе, ее обозначение, как правило, не записывают, оставляя лишь букву m . Нельзя опустить лишь обозначение главной оси в средней категории $(3L_33PC = \frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m} = mmm, \frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m} = \frac{4}{m} mmm, L_2PC = \frac{2}{m})$.

Низшая категория. Ромбическая сингония характеризуется тремя неэквивалентными особыми направлениями, которые служат координатными осями X, Y, Z . Каждое из этих особых направлений записывается на определенной позиции символа:

на 1-м месте — особое направление по оси X ,

на 2-м месте — особое направление по оси Y ,

на 3-м месте — особое направление по оси Z .

Например, символ $mm2(L_22P)$ указывает на то, что вертикальная ось Z выбрана вдоль поворотной оси 2-го порядка. Очевидно, что символы $m2m$ и $2mm$ указывают на нестандартные для ромбической системы установки: в первом случае поворотная ось идет вдоль оси Y , во втором — вдоль оси X .

Кристаллы *моноклинной сингонии* характеризуются одним особым направлением. Поэтому в символе будет занята лишь одна позиция. Чтобы показать, с какой из координатных осей связано единственное особое направление, можно на позиции символа, не занятые особыми направлениями, поставить единицы — оси 1-го порядка $(L_2PC = \frac{2}{m} = 1 \frac{2}{m} 1 \text{ или } 11 \frac{2}{m})$.

На примере групп $mm2 = L_22P(C_{2v})$ и $\frac{2}{m} = L_2PC(C_{2h})$ хорошо видно, что в противоположность обозначениям Германа — Могена ни символ Браве, ни символ Шенфлиса не отражают установку кристалла.

В *триклинной сингонии* особых направлений нет; в символ записывают лишь ось 1-го порядка, поворотную или инверсионную $(L_1=1, L_1=C=\bar{1})$.

Средняя категория. В группах тетрагональной и гексагональной сингоний средней категории на 1-ю позицию символа ставят главное особое направление (ось высшего порядка), т. е. направление, совмещаемое с осью Z , на 2-ю позицию — побочное координатное направление, т. е. направление, идущее вдоль оси $X = Y (=U)$, на 3-ю — особое направление, образующее с координатным побочным направлением угол $\alpha/2$, где угол α — элементарный угол поворота главной оси. Элементы симметрии, представленные этим особым направлением, — результат взаимодействия элементов симметрии 1-й и 2-й позиций. Если $\alpha/2 = 45^\circ$ (главная ось 4 и $\bar{4} = \bar{4}$), то направление 3-й позиции называют

диагональным; при $\alpha/2=30^\circ$ (ось 6 или $\bar{6}$) это направление принято называть апофемальным.

Для осей 3 и $\bar{3}$ угол $\alpha/2=60^\circ$, а так как все направления, образующие между собой углы в 60° , в данном случае эквивалентны, 3-я позиция символа вообще пустует. Таким образом, $L_4L_2=422$, но $L_3L_2=32$, $L_6P=6mm$, $L_3P=3m$.

Напомним, что координатные оси X и Y в кристаллах средней категории предпочитают выбирать по поворотным осям симметрии 2-го порядка, тогда нормали к плоскостям симметрии ($m=2$) оказываются на 3-й позиции; таким образом, «стандартным» символом класса L_4L_2P будет $\bar{4}2m$, но не $4m2$. Однако в гексагональной сингонии по традиции предпочтение оказывают нормальям к плоскостям (m), поэтому «официальным» символом класса L_6L_2P будет $\bar{6}m2$, а не $62m$.

Высшая категория. В кубической сингонии все три координатные особые направления эквивалентны ($X=Y=Z$), поэтому они занимают одну — 1-ю — позицию; диагональные направления, т. е. направления, проходящие по биссектрисам углов между координатными осями, записываются на 3-й позиции; на 2-й позиции записывают цифру 3, указывающую на обязательную для всех групп кубической сингонии четверку осей L_3 ($3L_4L_36L_2=432$, $3L_4L_36L_23P_66P_4C=m\bar{3}m$).

Таким образом, в международных символах записывают в основном порождающие элементы симметрии, предпочитая считать таковыми плоскости симметрии. Если инверсионная ось имеет большую величину симметрии (обладает большей размножающей способностью), чем ее поворотная составляющая, то в символе показывают именно инверсионную, т. е. записывают $\bar{6}$, а не $3/m$, а также $\bar{3}m$ и $m\bar{3}m$ вместо $3\frac{2}{m}$ и $m3m$; при одинаковой размножающей способности поворотной и инверсионной осей записывают поворотную (реальный поворот): $\frac{4}{m}$, а не $\frac{\bar{4}}{m}$.

Схему построения международных символов (Германа — Моргана) удобно представить в виде следующей таблицы:

Категория	Позиции символа		
	I	II	III
	<i>особые направления</i>		
Низшая ($a \neq b \neq c$)	X	Y	Z
Средняя ($a = b \neq c$)	Z	$X = Y (=U)$	$\alpha/2$ — диагональное или апофемальное
Высшая ($a = b = c$)	$X = Y = Z$	3	$\alpha/2$

1.8. КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ГРУППЫ АНТИСИММЕТРИИ

В кристаллографической практике, например при описании закономерных сростаний кристаллов (двойников), приходится несколько расширить представление о симметрии, обратившись к понятию *антисимметрии*.

Антисимметричными будем считать геометрически равные фигуры (или их части), совмещаемые друг с другом операциями I или II рода, если эти фигуры обладают какими-либо противоположными свойствами. Такими свойствами могут быть, например, разная окраска двух объектов, их положительный и отрицательный заряды, температура $+t$ и $-t$, иными словами, любые свойства, способные существовать в двух энантиоморфных (противоположных) модификациях.

Таким образом, *операция антисимметрии* сочетает классическое преобразование симметрии с изменением какого-либо свойства на противоположное. Вместо антисимметрии иногда говорят о «плюс-минус» симметрии или о «черно-белой» симметрии. В этом случае элементы антисимметрии называют *цветными*. Действие элементов антисимметрии показано на рис. 36.

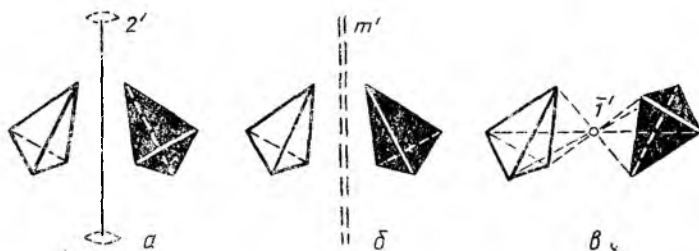


Рис. 36. Действие элементов антисимметрии 2-го порядка. Поворот фигурки вокруг оси 2-го порядка (а), отражение в зеркальной плоскости (б) и инверсия (в) сопровождаются изменением цвета

В международных символах обозначения цветных элементов симметрии снабжают штрихами ($2'$, m' , $\bar{1}'$ и т. д.).

Взаимодействие элементов антисимметрии друг с другом и с элементами классической симметрии подчиняется общим законам взаимодействия элементов симметрии, причем очевидно, что при разнородных порождающих элементах симметрии возникает цветной элемент (рис. 37, а), а при однородных — классический (рис. 37, б).

Таким образом, цветные операции симметрии можно уподобить классическим операциям симметрии II рода: как и в случае последних, из одних лишь операций антисимметрии нельзя составить группу.

Все группы антисимметрии такого типа, подчиненные 32 точечным классическим, могут быть выведены путем «зацветива-

ния» порождающих элементов симметрии каждой группы всеми возможными комбинациями. Полный список включает 58 таких групп.

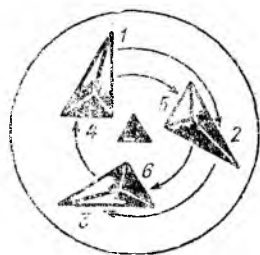
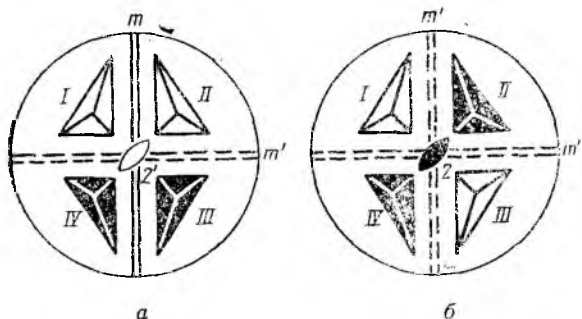


Рис. 37. Взаимодействие элементов антисимметрии друг с другом и с элементами классической симметрии

Рис. 38. Ось 3-го порядка не может быть осью антисимметрии

Однако не для каждой группы классической симметрии существует соответствующая группа антисимметрии (черно-белая группа). Не каждый элемент симметрии может быть цветным. Так, из рис. 38 очевидно, что, пытаясь представить действие цветной оси 3-го порядка, приходим к наложению черных и белых фигур друг на друга. Таким образом получим ось, которая предполагает как классический поворот на 120° , так и антиповорот на тот же угол. Такую ось называют *нейтральной*, или *серой*.

Группы, в которых все операции нейтральные (серые), составляют второе семейство групп антисимметрии. В таких группах каждой операции классической симметрии соответствует аналогичная ей операция антисимметрии, иными словами, операция перемены знака (цвета) оставляет фигуру на месте, поэтому такую операцию можно назвать *антитождеством* ($1'$). Очевидно, что число точечных нейтральных (серых) групп должно быть равно 32.

Иногда, рассматривая группы антисимметрии, к их числу относят и те 32 классические точечные группы (классы симметрии), в которых операция перемены знака отсутствует; в «черно-белой» терминологии это *одноцветные группы* (их называют также *полярными*). Тогда те 58 групп, в которых наряду с операциями антисимметрии существуют и несовпадающие с ними операции классической симметрии, считают группами *смешанной полярности*.

II.1. ИНДИЦИРОВАНИЕ ГРАНЕЙ КРИСТАЛЛОВ — ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИХ СИМВОЛОВ. ЗАКОН ГАЮИ

Знание симметрии кристаллов и положения граней, фиксированных сферическими координатами φ и ρ , не всегда позволяет понять закономерности взаимного расположения всех граней кристалла. Кроме того, пользуясь лишь сферическими координатами, нельзя решить, может ли некоторая плоскость реализоваться в качестве реальной грани кристалла. Ответ на эти вопросы может дать индицирование — присвоение каждой грани кристалла числового символа, по которому даже без проекции можно разобратся в особенностях огранки того или иного кристалла.

Для того чтобы зафиксировать какую-либо грань в пространстве, нужно, выбрав в кристалле координатную систему, измерить те отрезки (параметры), которые грань кристалла, продолженная до пересечения с координатными осями, отсечет на них (рис. 39).

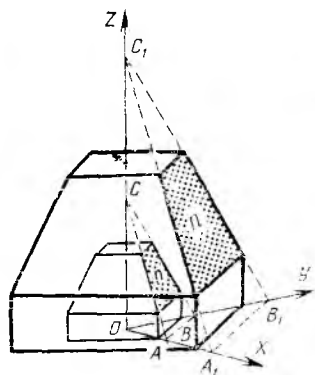


Рис. 39. При росте кристалла грань n пересекает координатные оси в одинаковом отношении: $OA : OB : OC = OA_1 : OB_1 : OC_1$

Однако абсолютная величина параметров (OA , OB , OC) — слишком неустойчивая характеристика грани, так как кристаллы могут расти, изменять свои размеры, и отрезки на соответствующих координатных осях X , Y , Z будут изменяться. Но поскольку при этом грани «перемещаются» параллельно самим себе, неизменными остаются отношения этих отрезков — $OA : OB : OC = OA_1 : OB_1 : OC_1$; которые и зафиксируют положение грани относительно координатных осей.

Для изображенных на рис. 40 плоскостей ABC и $A_1B_1C_1$ отношения параметров равны соответственно $a : b : c$ и $a_1 : b_1 : c_1$. Поскольку кристаллографические координатные оси в общем случае неэквивалентны друг другу, единый масштаб измерения по всем осям не пригоден. Наиболее разумно воспользоваться

тем, что дает сам кристалл, и принять за единицы измерения по каждой оси соответствующие параметры некоторой грани этого кристалла.

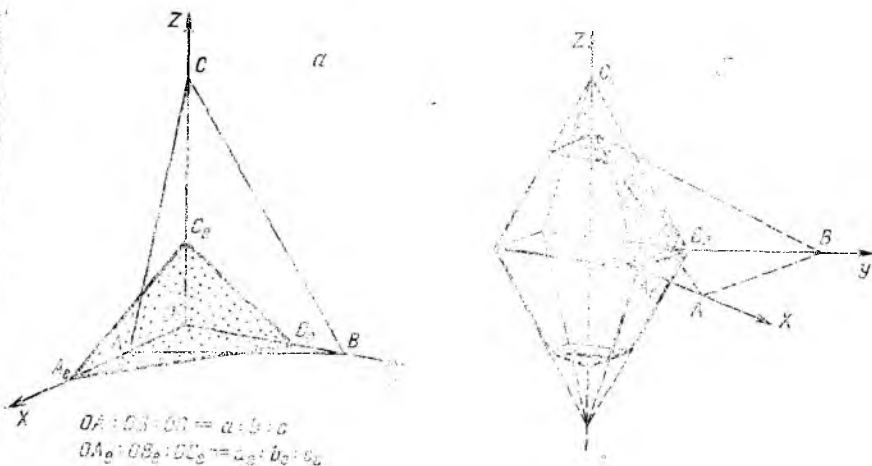


Рис. 40. К определению символа грани

Если такой «законодательной» гранью выбрать грань $A_e B_e C_e$, то позиция грани ABC выразится двойным отношением параметров — $\frac{a}{a_e} : \frac{b}{b_e} : \frac{c}{c_e}$, при этом величины $\frac{a}{a_e}$, $\frac{b}{b_e}$, $\frac{c}{c_e}$ для геометрических фигур могут принимать любые значения, тогда как для кристаллов в кристаллографической координатной системе они обязательно окажутся рациональными⁶, а значит, их отношение можно привести к отношению целых взаимно простых чисел $p:q:r = \frac{a}{a_e} : \frac{b}{b_e} : \frac{c}{c_e}$. Эта особенность огранки кристаллов, отмеченная

в 1783 г. Р. Ж. Гаюи, известна как закон Гаюи, закон целых чисел, или закон рациональности отношений параметров: двойные отношения параметров двух любых граней кристалла равны отношению целых небольших взаимно простых чисел.

В свете современных знаний этот закон лишь следствие особенности внутреннего строения кристаллов — трехмерной периодичности в расположении материальных частиц. Фактически мы имеем дело не с материальными плоскостями — гранями или действительными ребрами кристалла, а с их схемами — узловыми сетками и узловыми рядами, точнее, с целыми семействами параллельных сеток и рядов пространственной решетки. Координатными осями, выбираемыми не по случайным, а по особым направлениям или в общем случае параллельно ребрам кристалла, оказываются узловые ряды пространственной решетки, причем в таких координатных осях уже «заложены» естественные масштабные единицы: это межузловые расстояния a , b , c (периоды идентичности), как правило, короткие, хотя и не обязательно крат-

⁶ Обратим внимание, что $a:b:c$ или $a_e:b_e:c_e$ могут быть иррациональными.

чайшие. Нетрудно убедиться, что в структуре кристалла всегда найдется узловая сетка (например, AB) пространственной решетки, которая отсечет на узловых рядах, представляющих координатные оси или параллельных им, целое или рациональное число периодов идентичности (рис. 41).

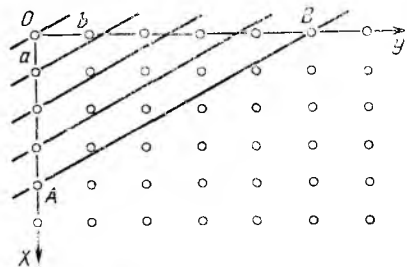


Рис. 41. К доказательству рациональности параметров узловых сеток

Поскольку параметры узловых сеток, измеренные соответствующими периодами идентичности вдоль координатных осей, выражаются рациональными числами, отношения параметров двух любых узловых сеток также рациональны. Это составляет сущность закона рациональности отношений параметров (закона Гаюи), лежащего в основе математической характеристики расположения граней и ребер кристалла — его индицирования.

Индексы $p:q:r$ (индексы Х. Вейса) оказались для кристаллографической практики неудачными, так как для грани, параллельной какой-нибудь координатной оси, соответствующий индекс будет равен ∞ , что неудобно при расчетах; это побудило перейти к предложенным в 1839 г. В. Миллером индексам $h:k:l = \frac{1}{p} : \frac{1}{q} : \frac{1}{r} = \frac{a_r}{a} : \frac{b_r}{b} : \frac{c_r}{c}$, где $\frac{1}{\infty} = 0$.

Индексы Миллера h, k, l , заключенные в круглые скобки без знаков отношения (которые подразумеваются!), называются символом грани (hkl).

В нашем примере на рис. 40, $a p:q:r = \frac{1}{2} : \frac{3}{2} : 3 = 1:3:6$; $h:k:l = \frac{1}{1} : \frac{1}{3} : \frac{1}{6} = 6:2:1$, т. е. $(hkl) = (621)^7$. Очевидно, что символ масштабной (параметрической) грани, т. е. грани, задающей относительный масштаб $a_e:b_e:c_e$, будет (111) , отсюда ее второе название — единичная грань⁸.

(Символы граней, связанных операциями симметрии данного класса (граней одной простой формы; см. III.1), составлены из одних и тех же индексов и отличаются либо только знаками, либо как знаками, так и перестановкой индексов.) Например, для граней некоторой правильной четырехгранной пирамиды получим: (123) , $(\bar{2}13)$, $(1\bar{2}3)$, $(21\bar{3})$. Символ одной из граней, обычно

⁷ Читается: шесть — два — один, но не шестьсот двадцать один.

⁸ Координатные оси и единичная грань задают так называемые геометрические константы (элементы) кристалла: осевые углы α, β, γ и $a_e:b_e:c_e = \frac{a_e}{b_e} : 1 : \frac{c_e}{b_e} = a_0:1:c_0$.

с положительными значениями индексов h, k, l , заключенный в фигурные скобки, соответствует символу всей формы — $\{123\}$.

На основании закона Гаюи можно не только выявить закономерности в расположении любых граней кристалла, но и по реальным граням получить все возможные грани кристалла, выбрав координатные оси и пересекающую их единичную грань.

11.2. ЕДИНИЧНАЯ ГРАНЬ В КРИСТАЛЛАХ РАЗНЫХ СИНГОНИЙ

11.2.1. Выбор единичной грани в кристаллах разных сингоний

Высшая категория. В кубической сингонии координатные оси связаны равнонаклонной к ним осью 3-го порядка, и поэтому равномасштабны, т. е. три единицы измерения одинаковы, а значит, единичная грань (111) отсекает равные отрезки по всем трем координатным осям. На стереограмме проекция такой грани занимает строго определенную позицию — на выходе оси 3-го порядка (грань перпендикулярна этой оси) (рис. 42, а).

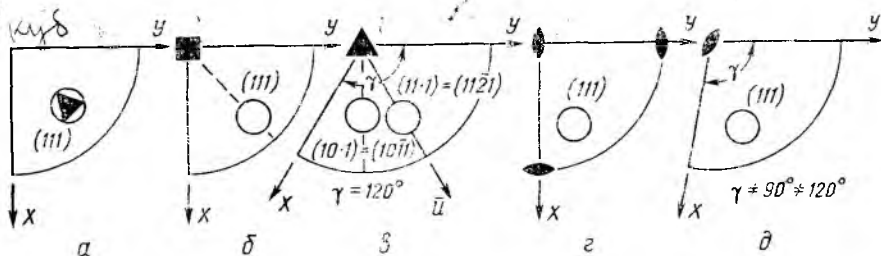


Рис. 42. Положения единичных граней относительно координатных осей в разных сингониях

Поскольку $a_e = b_e = c_e$, формула определения символа грани кубического кристалла упрощается: $hkl = \frac{a_e}{a} : \frac{b_e}{b} : \frac{c_e}{c} = \frac{1}{a} : \frac{1}{b} : \frac{1}{c}$, так как параметры единичной грани не входят в значения символов остальных граней. Таким образом, для определения символа грани кристалла кубической сингонии нет необходимости в единичной грани — достаточно взять отношения ее обратных параметров, измеренных произвольным (одинаковым) масштабом.

Средняя категория. В кристаллах средней категории равномасштабными будут лишь горизонтальные координатные оси X и Y , связанные поворотом вокруг главной оси симметрии. Поэтому запись (111) указывает на равенство лишь двух первых параметров $a_e = b_e \neq c_e$. Значит, для определения символов вертикальных граней типа $(hk0)$, т. е. граней, пересекающих лишь равномасштабные горизонтальные оси, единичная грань не нужна. Ибо

ее параметры ($a_e = b_e$) так же, как в кубических кристаллах, не входят в символ, т. е. $h:k = \frac{a_e}{a} : \frac{b_e (= a_e)}{b} = \frac{1}{a} : \frac{1}{b} = b:a$.

Для граней типа (hkl) и $(h0l)$, т. е. граней, пересекающих разномасштабные оси, необходимы относительные масштабы, которые можно получить на основе параметров единичной грани (111) либо (101) . На стереограмме единичная грань, т. е. грань, равнонаклонная к равномасштабным координатным осям, располагается на биссектрисе угла между ними (рис. 42, б).

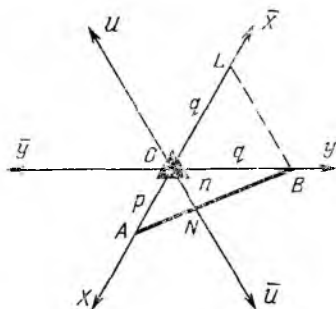


Рис. 43. К теореме $h+k=i$: AB — линия пересечения грани (hkl) с плоскостью осей X, Y, U . По построению $BL \parallel ON, \triangle ABL \sim \triangle ANO$, откуда

$$\frac{p+a}{p} = \frac{q}{n}, \quad \frac{p+a}{pq} = \frac{q}{nq},$$

$$\frac{1}{q} + \frac{1}{p} = \frac{1}{n}, \quad \text{или} \quad \left| \frac{1}{p} \right| +$$

$$+ \left| \frac{1}{q} \right| = \left| \frac{1}{n} \right|, \quad \frac{1}{p} + \frac{1}{q} =$$

$$= -\frac{1}{n}; \quad \text{тогда} \quad h+k=i$$

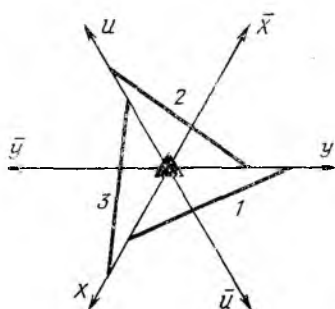


Рис. 44. Поворот грани $(32\bar{5}1)$ вертикальной осью 3-го порядка (показано в плане): 1. $(3251) \rightarrow 2. (\bar{5}321) \rightarrow 3. (2\bar{5}31)$ или $(32\cdot 1) \rightarrow (\bar{5}3\cdot 1) \rightarrow (2\bar{5}\cdot 1)$; 1, 2, 3 — линии пересечения грани пирамиды с плоскостью горизонтальных осей X, Y, U

В гексагональной сингонии за счет поворота на 120° вокруг оси высшего порядка (L_3 или $L_6 = 60^\circ \times 2$) возникает третье координатное горизонтальное направление U , эквивалентное осям $X=Y$. Поэтому в символ гексагонального кристалла вводится дополнительный индекс i по этой оси, т. е. символ становится четырехчленным — $(hkil)$, причем, как очевидно из рис. 43, $h+k=i$ ⁹.

⁹ Определяя символы граней кристаллов гексагональной сингонии, рекомендуется сначала не обращать внимание на «лишнюю» ось U , тем более что она мешает при аналитических расчетах (см., например, IV.1). Однако, чтобы не путать четырехосную установку Браве с трехосной Миллера, в окончательный ответ следует вставлять недостающий индекс по этой оси или точку $(hkl) = (hk(\bar{h}+\bar{k})l)$ или $(hk\cdot l)$.

Пользуясь такой системой координат, легко получить круговой перестановкой индексов hki символы граней, связанных поворотом вокруг оси L_3 . Например, для граней пирамиды $\{3251\}$ (рис. 44), не прибегая к чертежу, запишем: (3251) , (5321) и (2531) . Изъяв же «лишний» индекс (i), получили бы для граней одной простой формы такие разные на первый взгляд символы: (321) , (531) и (251) .

Введение дополнительной горизонтальной оси позволяет выбирать единичную грань в гексагональной сингонии двумя способами: она должна отсекал равные отрезки либо на осях XU , либо на осях $X\bar{U}$: символ грани в первом случае $(1\bar{1}21)$, во втором — $(10\bar{1}1)$ (рис. 42, в).

Низшая категория. В сингониях нижней категории координатные оси не эквивалентны друг другу, поэтому параметры единичной грани по всем трем осям могут быть различны ($a_e \neq b_e \neq c_e$), и за единичную здесь можно принять любую грань, пересекающую все три координатные оси (рис. 42, г, д).

Таким образом, запись (111) в общем случае отнюдь не означает равенства параметров единичной грани: единицы в символе указывают лишь на то, что параметры именно этой грани выбраны за относительные единицы измерения параметров всех остальных граней (и ребер) данного кристалла. Очевидно, что относительные единицы измерения по координатным осям нужны лишь для индцирования тех граней, которые пересекают разномасштабные оси. Так, в любой сингонии не нуждаются в относительном масштабе грани, пересекающие лишь одну координатную ось и параллельные двум другим. Такие грани, называемые координатными, независимо от величин параметров получают символы (100) , (010) , (001) . Само собой разумеется, что координатные грани, не нуждаясь в относительном масштабе, не способны и задавать его.

II.2.2. Определение относительных единиц измерения по координатным осям при отсутствии единичной грани

Для определения символов граней в кристаллах *кубической сингонии* высшей категории, как говорилось выше, единичная грань не нужна вследствие равномасштабности всех координатных осей.

Для определения символов граней в кристаллах *средней категории*, не имеющих единичной грани, нужно одну из граней, пересекающую вертикальную ось и хотя бы одну из горизонтальных, принять за исходную, придав ей максимально простой символ.

Если исходная грань пересекает лишь одну из горизонтальных осей, то, поскольку $a_e (=b_e) \neq c_e$, ей присваивают символ (101) или (011) . Такая грань сразу дает необходимые масштабы по осям X и Y — $a_e (=b_e)$ и оси Z — c_e .

Если исходная грань пересекает обе горизонтальные оси, то в качестве масштаба может быть принят лишь параметр по оси Z , ибо это направление является независимым ($a_e = b_e \neq c_e!$).

Тогда простейшим символом такой грани будет (hkl) , где $c = c_e$. Индексы $h:k$ получим, взяв отношения обратных параметров искомой грани, ибо параметры единичной грани вследствие их равенства ($a_e = b_e$) здесь не понадобятся. Так, для грани ABC на рис. 45 $h:k = 1,5:1 = 3:2$, т. е. символ этой грани (321) .

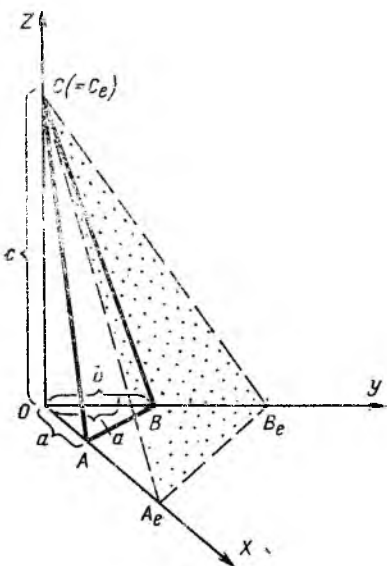
В этом случае индекс $l=1$ следует вписывать в символ лишь после того, как отношение $h:k$ будет сведено к отношению целых взаимно простых чисел, иначе символ исходной (первой) грани окажется неоправданно усложненным: в нашем примере получили бы $h:k:l = 1,5:1:1 = 3:2:2 \rightarrow (322)$.

Зная символ некоторой грани (hkl) и ее параметры, нетрудно найти для данного кристалла и относительные единицы измерения по координатным осям: $h:k:l = \frac{a_e}{a} : \frac{b_e}{b} : \frac{c_e}{c}$, следовательно, $a_e :$

$$b_e : c_e = h \cdot a : k \cdot b : l \cdot c.$$

В нашем случае: $h:k:l = \frac{a_e}{a} : \frac{b_e}{b} : \frac{c_e}{c} (=c)$, откуда

Рис. 45. К определению $a_e (=b_e) : c_e$ в кристаллах средней категории, не имеющих единичной грани: ABC — исходная грань (hkl) ; $A_e B_e C_e$ — выведенная единичная грань



$a_e (=b_e) : c_e = h \cdot a (=k \cdot b) : c$. По рис. 45 находим $a_e (=b_e) = 3 \cdot a (=2 \cdot 1,5a)$ при $c_e = c$.

В сингониях *нижней категории* исходными в случае отсутствия единичной могут стать лишь грани, пересекающие по две координатные оси, т. е. грани типа $(hk0)$, $(h0l)$ и $(0kl)$. Отношения параметров каждой из них можно закрепить как отношения единичных отрезков по двум соответствующим осям. Для получения полного масштаба — $a_e : b_e : c_e$ (возможной единичной грани) — две любые грани такого типа принимают за исходные — *двуединичные*, приписав им соответствующие символы: (110) и (011) , (110) и (101) или (101) и (011) . И на их основе рассчитывают параметры возможной единичной грани. Так поступать имеет смысл лишь в сингониях *нижней категории*, для которых $a_e \neq b_e \neq c_e$.

Пусть за *двуединичные* приняты грани (110) и (011) (рис. 46), тогда первая грань пересекает оси X и Y в таком же отношении,

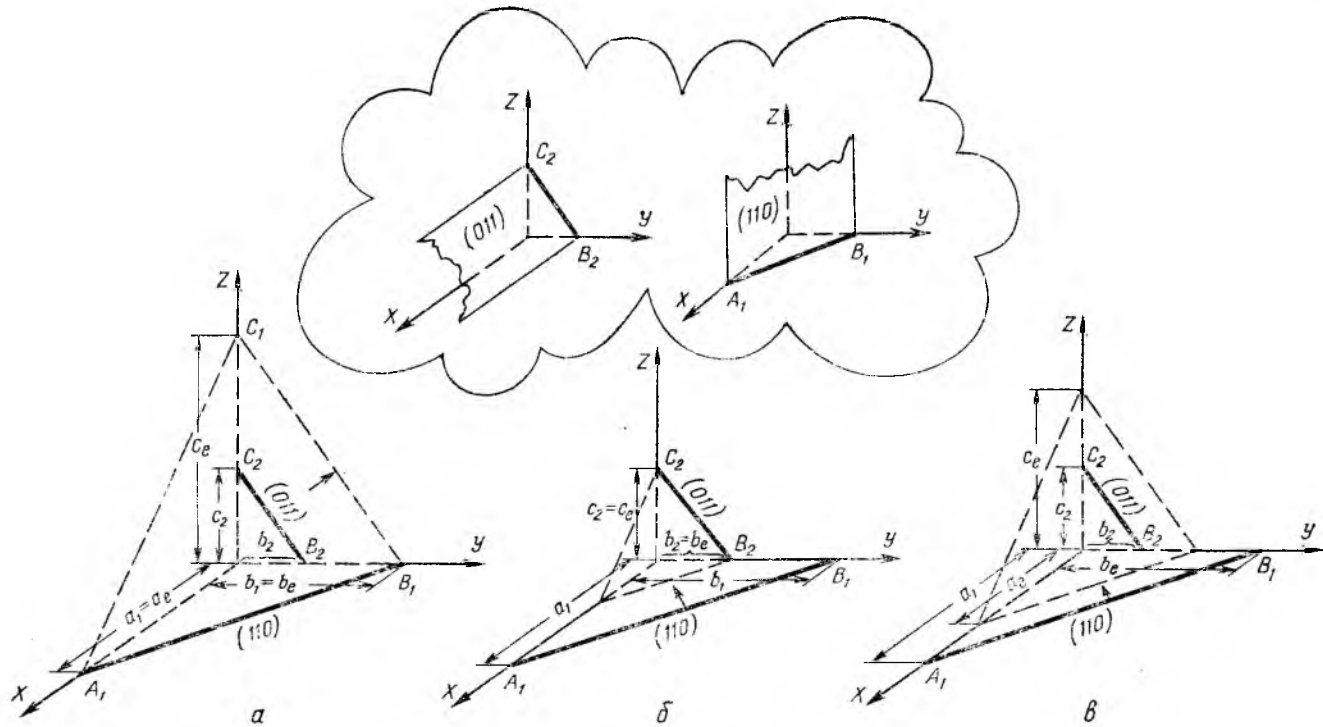


Рис. 46. Вывод возможной единичной грани по двум двудеиничным в низшей категории: вверху — заданные двудеиничные грани (110) и (011); а, б, в — вывод возможной единичной грани

как возможная единичная, а вторая — оси Y и Z . Каждая из них по отдельности задает отношения параметров по двум осям, как $1:1$, т. е. $a_1:b_1=a_e:b_e$ и $b_2:c_2=b_e:c_e$. Сведя эти два заданных отношения в одно ($a_e:b_e:c_e$), получим отношения трех параметров возможной грани (111), т. е. относительные масштабы по всем трем осям. Эту операцию удобно проследить на рис. 46, а б, в. Действительно, параллельный перенос граней не меняет их символов и позволяет, уравнивая отрезки по той оси, которую пересекают обе грани, получить таким образом относительные единицы измерения по всем трем осям. Естественно, что для определения символов граней, параллельных тем же осям, что и двуединичные, получать возможную единичную грань нет необходимости.

II.3. СИМВОЛЫ РЕБЕР КРИСТАЛЛОВ

Любая прямая однозначно фиксируется двумя точками, причем, так как в кристалле всякое направление всегда можно перенести параллельно самому себе в начало координат, это начало принимают за одну из точек. Отношение координат любой другой точки на этой прямой, измеренных параметрами единич-

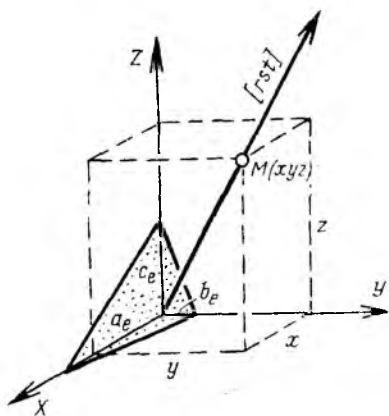


Рис. 47. К определению символа ребра $[rst]$

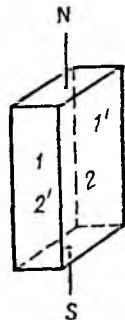


Рис. 48. Таугозональные грани — грани 1, 1', 2, 2', пересекающиеся по параллельным ребрам

ной грани по соответствующим осям, и будет ее символом (символом направления): $\frac{x}{a_e} : \frac{y}{b_e} : \frac{z}{c_e} = r : s : t \rightarrow [rst]$. Как и в случае граней, индексы r, s, t , если они относятся к ребру кристалла, будут целыми, обычно меньшими числами. Таким образом, для обозначения направления в кристаллах остаются удобными индексы Вейса: переходить к индексам Миллера нет надобности, ибо индекс ∞ в данном случае не возникает. На рис. 47 $r:s:t=$

$$= \frac{2/3a_e}{a_e} : \frac{4b_e}{b_e} : \frac{2c_e}{c_e} = \frac{2}{3} : 4 : 2 = 1 : 6 : 3 \rightarrow [163].$$

Очевидно, что $[rst]$ и $[\overline{rst}]$ обозначают одно и то же ребро.

Часто предпочитают говорить не о символе отдельного ребра, а о символе оси зоны (или просто о символе зоны). *Зоной*, или *поясом*, кристалла называют совокупность граней, пересекающихся по параллельным ребрам. Грани одной зоны называют *таугозональными*.

Из рис. 48 видно, что вертикальные грани 1, 2, 1', 2' пересекаются по параллельным ребрам, т. е. принадлежат одной зоне, линия NS — ось зоны.

Для обозначения ребер гексагональных кристаллов так же, как и для граней, обычно используют четырехзначные символы $[rswl]$, однако переход от четырехзначных индексов ребер к трехзначным, которыми приходится пользоваться при расчетах, несколько сложнее, чем в случае граней. Простое вычеркивание одного из первых трех индексов, как это по аналогии с гранями часто делают начинающие, изменит направление ребра и поэтому недопустимо.

II.4. ЗАКОН ЗОН (ПОЯСОВ) — ЗАКОН ВЕЙСА

II.4.1. Связь между символами граней и ребер кристаллов

Установим связь между символом грани (плоскости) и ребра (направления), лежащего в плоскости этой грани.

Грань кристалла, как всякая плоскость, может быть определена уравнением общего вида:

$$Ax + By + Cz = D,$$

где x, y, z — текущие координаты, т. е. координаты точки на плоскости; A, B, C — коэффициенты; D — свободный член, прямо пропорциональный расстоянию плоскости от начала координат. А так как в кристаллах это расстояние не может быть зафиксировано, то свободный член D можно приравнять нулю и рассматривать уравнение плоскости, параллельной данной и проходящей через начало координат:

$$Ax + By + Cz = 0. \quad (1)$$

Уравнение этой же плоскости можно записать в отрезках:

$$\frac{x}{a} + \frac{y}{b} + \frac{z}{c} = 1,$$

где a, b, c — отрезки, отсекаемые плоскостью на координатных осях. И также, перенеся плоскость в начало координат, получим:

$$\left| \frac{x}{a} + \frac{y}{b} + \frac{z}{c} = 0, \right.$$

или

$$\frac{1}{a}x + \frac{1}{b}y + \frac{1}{c}z = 0. \quad (2)$$

Сопоставляя уравнения (1) и (2), увидим, что отношение обратных параметров — это не что иное, как отношение коэффициентов A, B, C . С другой стороны, это отношение соответствует отношению индексов Миллера для грани кристалла при условии, что параметры грани a, b, c и текущие координаты x, y, z взяты в кристаллографической координатной системе. Поэтому можно записать:

$$A : B : C = \frac{1}{a} : \frac{1}{b} : \frac{1}{c} = h : k : l.$$

Таким образом, индексы Миллера — это коэффициенты при текущих координатах уравнения плоскости; и в кристаллографическом прочтении уравнение плоскости примет вид

$$hx + ky + lz = 0. \quad (3)$$

Зная, что для кристалла индексы h, k, l всегда целочисленны, тогда как для некоторой «случайной» плоскости они могут принимать любые, даже иррациональные значения, можно сделать вывод, что не всякая плоскость может реализоваться в виде грани кристалла, а лишь такая, в уравнении которой коэффициенты при текущих координатах, взятых в кристаллографической координатной системе, рациональны, т. е. их отношение может быть сведено к отношению целых взаимно простых чисел.

Поскольку символом ребра служат относительные координаты любой его точки, то текущие координаты x, y, z в уравнении плоскости — не что иное, как индексы символа ребра, лежащего в данной плоскости или параллельной ей ($x : y : z = r : s : t$). Тогда уравнение (3) примет вид

$$hr + ks + lt = 0. \quad (4)$$

Это фундаментальное уравнение, выведенное Вейсом, связывает символы грани и ребра, параллельного этой грани, или (что то же) символы грани и оси зоны, включающей эту грань.

Пользуясь уравнением (4) и зная символы двух граней ($h_1 k_1 l_1$) и ($h_2 k_2 l_2$), можно определить символ ребра $[rst]$, по которому они пересекаются. Для этого нужно решить систему уравнений:

$$\left. \begin{aligned} h_1 r + k_1 s + l_1 t &= 0, \\ h_2 r + k_2 s + l_2 t &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Такие системы удобно решать способом перекрестного умножения:

$$\begin{array}{c|ccc|c} h_1 & k_1 & l_1 & h_1 & k_1 & l_1 \\ & \swarrow & \searrow & \swarrow & \searrow & \\ & k_2 & l_2 & h_2 & k_2 & l_2 \\ & \swarrow & \searrow & \swarrow & \searrow & \\ h_2 & k_2 & l_2 & h_2 & k_2 & l_2 \end{array}$$

$$r : s : t = (k_1 l_2 - k_2 l_1) : (h_2 l_1 - h_1 l_2) : (h_1 k_2 - h_2 k_1).$$

Таким же образом можно вычислить символ грани (hkl) , в плоскости которой лежат два пересекающихся ребра $[r_1s_1t_1]$ и $[r_2s_2t_2]$:

$$\left. \begin{aligned} hr_1 + ks_1 + lt_1 &= 0, \\ hr_2 + ks_2 + lt_2 &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Например, зная символы двух пересекающихся ребер куба, т. е. двух координатных осей кристалла, $[100]$ (ось X) и $[001]$ (ось Z), можно рассчитать символ грани (hkl) , в плоскости которой они располагаются (рис. 49).

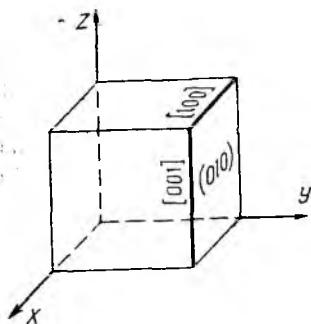


Рис. 49. К определению символа грани по символам двух пересекающихся ребер

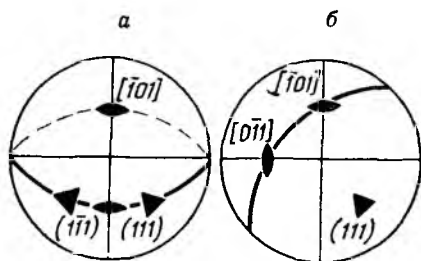


Рис. 50. К определению в кубическом кристалле позиций: а — ребра, по которому пересекаются грани (111) и $(\bar{1}\bar{1}1)$; б — грани, параллельной осям $[\bar{1}01] = 2\bar{xz}$ и $[0\bar{1}1] = 2\bar{yz}$

Для этого, составив систему уравнений:

$$\left. \begin{aligned} h \cdot 1 + k \cdot 0 + l \cdot 0 &= 0, \\ h \cdot 0 + k \cdot 0 + l \cdot 1 &= 0, \end{aligned} \right\}$$

и решив ее способом перекрестного умножения, определим символ искомой грани:

$$\begin{array}{c} 0 \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \left| \begin{array}{cccc|c} 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ & \times & \times & \times & \\ & \times & \times & \times & \\ & \times & \times & \times & \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \end{array} \right| \\ \diagdown \end{array}$$

$$(hkl) = (0-0) : (1-0) : (0-0) = (010).$$

Итак, две грани определяют ребро (ось зоны), два ребра (две зоны) — грань. Отсюда ясно, что возможные грани и ребра кристалла легко получать по четырем известным граням, три из

которых не пересекаются по параллельным ребрам, или по четырем ребрам, три из которых не лежат в одной плоскости.

Это положение отражает сущность закона *Х. Вейса* (1804), или *закона поясов (зон)*: всякая плоскость, параллельная двум пересекающимся ребрам кристалла (принадлежащая двум его зонам), представляет собой возможную грань кристалла, а всякое направление, параллельное линии пересечения двух граней кристалла, — его возможное ребро.

II.4.2. Графический метод определения символов граней и ребер кристаллов

Графический метод индирования кристалла позволяет не только рассчитывать символы возможных граней и ребер кристалла, но и определять их сферические координаты (φ и ρ). Этот метод использует как стереографическое проектирование, где плоскость изображается дугой большого круга, а направление — точкой (см. I.3), так и гномостереографическое, при котором плоскость заменяется нормалью к ней и на проекции изображается точкой, соответственно направление заменяется перпендикулярной к нему плоскостью и на проекции выглядит как дуга большого круга.

Графически (рис. 50, а) дуга большого круга, проходящая через гномостереографические проекции граней (111) и (1 $\bar{1}$ 1) кубического кристалла, представляет собой гномостереографическую проекцию ребра, по которому пересекаются эти грани. Полюс данной дуги, удаленный от нее на 90° (см. I.3) и имеющий в нашем случае сферические координаты $\varphi = 270^\circ$ и $\rho = 45^\circ$, является стереографической проекцией данного ребра, параллельного одной из диагональных осей 2-го порядка кубического кристалла — [101]. Расчет символа [rst] искомого ребра подтверждает результат графического решения:

$$\begin{array}{c} 1 \\ \left| \begin{array}{cccc} \bar{1} & 1 & 1 & \bar{1} \\ \times & \times & \times & \\ \times & \times & \times & \\ \times & \times & \times & \end{array} \right| 1 \\ 1 \end{array}$$

$$[rst] = (-1-1) : (1-1) : (1+1) = [\bar{2}02] = [\bar{1}01]$$

Таким же образом плоскость, параллельная двум пересекающимся осям 2-го порядка — [101] и [011], окажется гранью октаэдра (111) (рис. 50, б). Напомним, что в гексагональной системе при подобных расчетах традиционные символы граней и ребер надо перевести в трехзначные.

Итак, для получения возможных граней и ребер кристалла необходимо нанести на стереограмму как минимум четыре грани с известными символами. Дуги больших кру-

гов, проведенные через каждую пару граней, будут не чем иным, как гномостереографическими проекциями ребер, по которым эти грани пересекаются. Символы этих ребер можно рассчитать с помощью приведенных выше систем уравнений. Точки пересечения таких дуг укажут на позиции возможных граней, символы которых также могут быть рассчитаны. Метод графического получения возможных граней и ребер кристалла называется методом развития зон (поясов), или методом Вейса.

Однако в процессе вывода нет необходимости каждый раз прибегать к промежуточному определению символов зон (ребер) и граней, если воспользоваться некоторыми полезными следствиями из соотношения $hr + ks + lt = 0$.

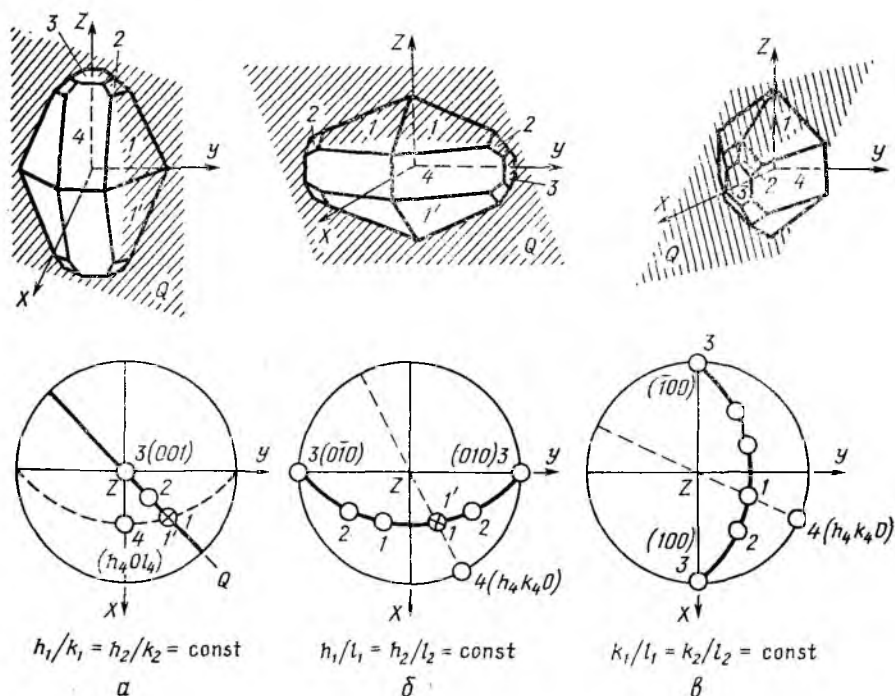


Рис. 51. Иллюстрация закона зон (поясов) на кристалле ромбической серы

1. В символе любой грани, параллельной координатной оси, индекс, соответствующий этой оси, равен 0. Например, в символах граней, параллельных оси X, $h=0$. Поскольку символ оси X — $[100]$, то $h \cdot 1 + k \cdot 0 + l \cdot 0 = 0$, откуда $h=0$. Так, на рис. 51 грань 3 параллельна одной из координатных осей, поэтому в символе грани соответствующий индекс равен нулю.

Обратно, если ребро $[rst]$ параллельно какой-либо координатной грани — (100) , (010) или (001) , то в символе ребра соответственно 1-й, 2-й или 3-й индекс будет равен нулю.

Например: ребро $[rst]$ параллельно грани (010) , тогда $0 \cdot r + 1 \cdot s + 0 \cdot t = 0$, откуда $s = 0$.

2. Для всех граней зон, проходящих через грань (001) , кроме самой грани (001) , постоянно отношение h/k . Действительно, грани, принадлежащие той же зоне, что и грань (001) , пересекают плоскость осей XU по параллельным прямым, следовательно, отношение их параметров, а значит, и индексов h/k постоянно.

Таким же образом легко показать, что для граней зон, проходящих через грань (010) , постоянно отношение h/l , а через грань (100) — k/l (см. рис. 51, а, б, в).

3. Для символов граней (hkl) , $(h_1k_1l_1)$, $(h_2k_2l_2)$ и т. д., принадлежащих одной зоне (таутозональных граней), существует следующая зависимость: грань, символ которой получен простым почленным сложением индексов двух других граней, принадлежит их зоне. Конкретное положение этой грани в зоне укажут две такие грани из другой зоны, сложение символов которых даст тот же результат. Действительно, если $[rst]$ — символ ребра пересечения граней $(h_1k_1l_1)$ и $(h_2k_2l_2)$, то

$$\left. \begin{aligned} h_1r + k_1s + l_1t &= 0, \\ h_2r + k_2s + l_2t &= 0. \end{aligned} \right\}$$

Найдя почленную сумму этих уравнений, получим

$$(h_1 + h_2)r + (k_1 + k_2)s + (l_1 + l_2)t = 0,$$

что представляет собой уравнение плоскости с целочисленными коэффициентами, т. е. грани, принадлежащей зоне $[rst]$.

Опираясь на приведенные выше следствия из уравнения $hr + ks + lt = 0$, можно существенно упростить процедуру графического вывода возможных граней и ребер кристалла методом развития зон, взяв в качестве исходных не любые случайные грани с известными символами, а три координатных — (100) , (010) , (001) и единичную — (111) .

Зоны рекомендуются проводить в такой последовательности:

- 1) через координатные грани (рис. 52, а) — получим зоны координатных осей;
- 2) через единичную и координатные грани (рис. 52, б) — получим двуединичные грани (011) , (101) , (110) ¹⁰;
- 3) через двуединичные грани (рис. 52, в) — получим грани (112) , (121) , (211) и т. д.

Во избежание ошибок и неоправданных усложнений рекомендуется каждую зону проводить через две грани с минимальной

¹⁰ Для расчета символов двуединичных граней и в других случаях при таком (последовательном) развитии зон нет необходимости прибегать к решению систем уравнений, достаточно воспользоваться приведенными следствиями. Так, символ грани (110) очевиден, поскольку эта грань параллельна оси Z (следствие 1 — $l=0$) и вместе с единичной гранью (111) принадлежит зоне координатной грани (001) (следствие 2 — $h/k = \text{const}$), для которой $h:k=1:1$.

суммой индексов. Например, проведя зону через две грани с известными простейшими символами (001) и (121), получим три новые позиции (I, II, III) возможных граней кристалла (рис. 52, з). Кажется бы, символ грани I получится суммированием индексов граней (001) с (121). И действительно, символ (122) указывает на то, что грань с таким символом должна принадлежать зоне с отношением $h:k = \text{const} = 1:2$. Однако сумма индексов двух граней

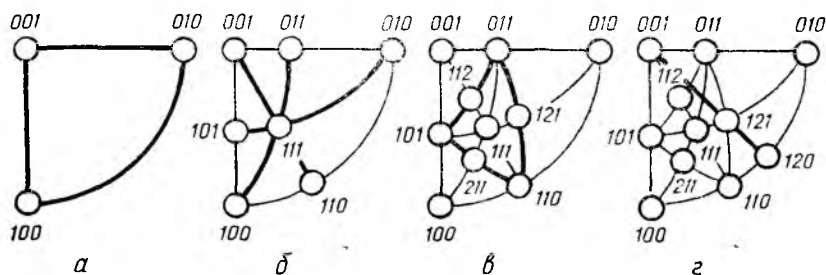


Рис. 52. Последовательность развития зон при определении символов граней кристаллов

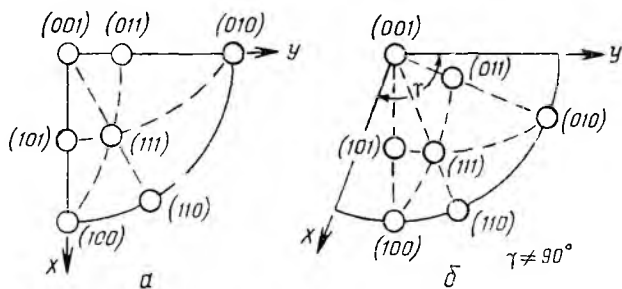


Рис. 53. Позиции основных граней в кристаллах с прямоугольной (а) и косоугольной (б) системами координат

(112) и (011) другой зоны, которой также принадлежит искомая грань I, иная — (123) и не подтверждает найденный символ. Сумма же символов граней (111) и (011) второй, пересекающейся с рассматриваемой зоны однозначно укажет на положение грани II с найденным ранее символом (122). Тогда и символ грани I — (123) — подтвердится равенством двух сумм индексов граней, принадлежащих разным зонам.

Символ грани III — (120) — очевиден: принадлежность ее к зоне координатной грани (001) определит отношение $h:k = \text{const} = 1:2$, заданное символом грани (121), а расположение ее в вертикальном поясе (поясе оси Z) укажет на $l=0$.

Таким образом решается и обратная задача: зная позицию (φ и ρ) некоторой грани, можно, последовательно развивая зоны, прийти к ее символу.

Итак, для решения задач методом развития зон необходимо знать позиции координатных и единичной граней, которые определяются координатной системой (рис. 53), при этом надо помнить, что зональные соотношения от нее не зависят.

III.1. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

Простой формой кристалла называют семейство граней, взаимосвязанных симметрическими операциями данной группы (класса) симметрии. Легко видеть, что число граней простой формы и ее облик ¹¹ определяются расположением исходной грани относительно элементов симметрии класса. Различают *частное* и *общее положение граней*: грань частного положения либо перпендикулярна какому-нибудь особому направлению, либо параллельна единичному особому направлению, либо образует равные углы с эквивалентными особыми направлениями; все остальные положения граней, не зафиксированные относительно особых направлений, общие. Простые формы, образованные гранями первого типа, называют *частными*, второго — *общими*.

Грань общего положения подвергается действию всех операций симметрии данной группы, поэтому число граней общей формы в данной группе максимально и равно числу операций, составляющих эту группу, т. е. равно ее *порядку*. Число *граней частной формы* может быть либо равно, либо меньше числа граней общей формы, так как элементы симметрии, перпендикулярные к грани, не размножают ее. Например, грань, перпендикулярная к оси L_2 , даст вдвое меньшее число граней; грань, перпендикулярная к L_3 , — втрое меньшее и т. п. Грань, перпендикулярная к нескольким элементам симметрии, порождает простую форму, число граней которой уменьшается в соответствии с размножающей способностью этих элементов симметрии.

Так, на рис. 54 грань *A* перпендикулярна к одной плоскости симметрии, грань *B* — к двум плоскостям, т. е. их положение описывается соответственно группами 2-го (m) и 4-го ($mm2$) порядков.

¹¹ В строгом смысле слова термин «облик» используется при описании общего внешнего вида кристаллов, которые могут быть как изометричными, т. е. иметь одинаковые размеры во всех направлениях (например, кристаллы алмаза, пирита, граната), так и неизометричными: столбчатый, игольчатый, нитевидный облик подразумевает вытянутость кристалла в одном направлении (например, турмалина, берилла), таблитчатый, листоватый — уплощенный облик (например, биотита, гематита и др.).

Термин «габитус» кристаллов используется при более детальной характеристике их внешней формы, отражая степень развития граней тех или иных простых форм (например, призматический, бипирамидальный, кубический и т. д.).

Поэтому число граней частной формы *A* будет в два, а формы *B* — в четыре раза меньше числа граней *B* общей простой формы.

В любом выпуклом многограннике число вершин (*v*), граней (*g*) и ребер (*p*) подчиняется формуле Эйлера: $v + g = p + 2$.

В огранке кристалла могут участвовать грани либо одной простой формы, либо нескольких (комбинационные многогранники).

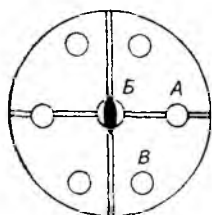


Рис. 54. К расчету числа граней частной простой формы

Несмотря на бесконечное разнообразие типов комбинационных огранений, число простых форм кристаллов конечно (=47), поскольку конечно как число кристаллографических групп симметрии, так и число различных положений граней в каждой группе. Очевидно, что в одном классе (группе) может быть несколько разных частных положений и только одно общее, поэтому общая простая форма способна служить характеристикой данного класса, в частности давать ему свое название.

В названиях кристаллографических форм часто отражены число граней и их форма. Однако надо иметь в виду, что в комбинационных кристаллах очертание грани может быть сильно искажено, что затруднит идентификацию простой формы.

В характеристику простой формы кроме положения грани относительно элементов симметрии (частная или общая) входит понятие «открытая» или «закрытая». Грани *закрытой* простой формы полностью замыкают заключенное между ними пространство, а *открытой* — не замыкают; например, куб — закрытая форма, пирамида — открытая.

III.2. ВЫВОД ПРОСТЫХ ФОРМ КРИСТАЛЛОВ В КЛАССАХ НИЗШЕЙ И СРЕДНЕЙ КАТЕГОРИИ

Простые формы в том или ином классе можно получать размножением исходной грани, задаваемой в разные положения относительно элементов симметрии.

В *классах с единственным особым направлением* грань по отношению к нему может занимать три различных положения: перпендикулярно, параллельно или наклонно, порождая при этом три типа простых форм: грани первых двух позиций создают частные формы, наклонные грани — общие.

В *классах с побочными особыми направлениями* появляются дополнительные относительно новых элементы симметрии позиции. Причем если побочные элементы симметрии ($L_{2\perp}$ или P_{\parallel}) в одном кристалле будут эквивалентными, то частные положения могут занимать не только грани, перпендикулярные или параллельные каким-либо элементам симметрии, но и грани, равнонаклонные к этим эквивалентным направлениям. Если побочные особые направления неэквивалентны, то равнонаклонное к ним положение грани ничем не отличается от общего.

III.2.1. Простые формы кристаллов в классах $C_n=L_n$

1. Грань 1 (рис. 55), перпендикулярная единственной поворотной оси L_n , не размножается этой осью, и такие одногранные формы независимо от порядка оси называются *моноэдрами*.

2. Грань 2, параллельная оси L_n , размножаясь этой осью, создает простую форму, грани которой пересекаются по параллельным ребрам, — призму с правильным n -угольником в сечении, перпендикулярном главной оси, — *n-гональную призму* (рис. 55). Кристаллографические n -гональные призмы могут быть гекса-, тетра-, тригональными. В случае вертикальной оси 2-го порядка (класс C_2) образуется «вырожденная» двугранная (дигональная) призма, называемая *пинакоидом* (рис. 56, а).

3. Грань 3, расположенная под косым углом к оси L_n , размножаясь ею, образует форму, все грани которой пересекают ось в одной точке, — *n-гональную пирамиду* (рис. 55). Так же как и призмы, пирамиды различаются своими сечениями, перпендикулярными главной оси L_n (пирамида тригональная, гексагональная и т. п.). Если $L_n=L_2$, пирамида «вырождается» в форму из двух пересекающихся граней; такую косую «крышу» обычно называют *диэдром осевым* (или *сфеноидом*) (рис. 56, б).

Очевидно, что в семействе классов $C_n=L_n$ моноэдры и призмы — частные, а пирамиды — общие формы, поэтому классы C_n называются *n-гонально-пирамидальными* (например, C_3 — *тригонально-пирамидальный*, C_2 — *сфеноидальный*, или *диэдрический осевой класс*). В классе C_1 каждая грань — независимый моноэдр, и этот класс называют *моноэдрическим*.

III.2.2. Простые формы кристаллов в классах

$$C_{nv}=L_n nP$$

В классах $L_n nP$ часть простых форм повторяет формы, выведенные в классах L_n : грань, перпендикулярная единственной поворотной оси, принадлежит моноэдру; грани, параллельные этой же оси, дадут призматические формы, а грани наклонные — пирамиды. Однако помимо призм и пирамид с n -гональными сечениями, которые получаются размножением грани, равнонаклонной к эквивалентным боковым особым направлениям, в классах C_{nv} окажутся и такие, грани которых образуют разные углы с эквива-

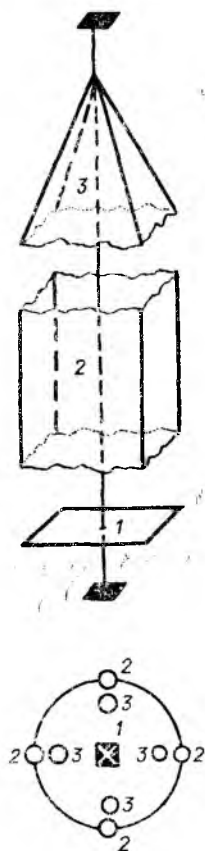


Рис. 55. Примеры простых форм в кристалле с единственной осью 4-го порядка: 1 — моноэдр; 2 — тетрагональная призма; 3 — тетрагональная пирамида и проекция граней этих простых форм

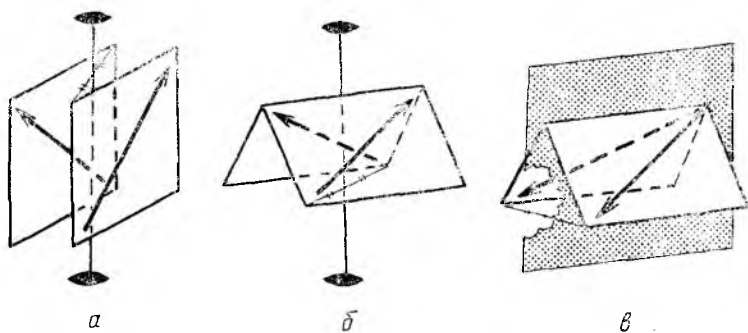


Рис. 56. Двугранные простые формы:
a — пинакоид; *б* — осевой диэдр (=сфеноид); *в* — плоскостной диэдр (=дома)

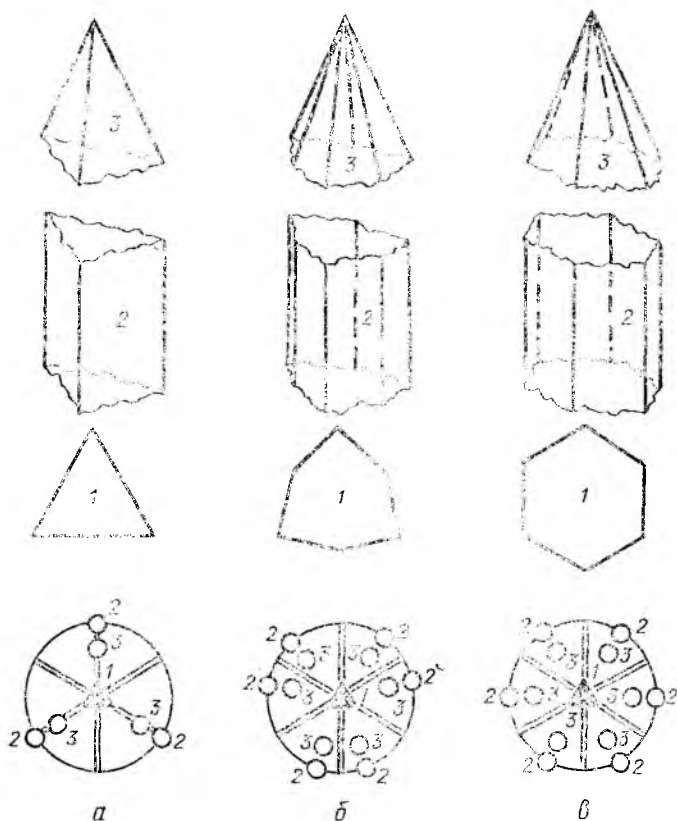


Рис. 57. Призмы (2) и пирамиды (3) (*a* — тригональные, *б* — дитригональные, *в* — гексагональные) в классе C_{3v} , их главные сечения (1) и проекции граней этих простых форм

лентными плоскостями симметрии; в главных сечениях таких форм при равных сторонах углы равны через один (рис. 57); это так называемые ди- n -гональные сечения. Отсюда и названия форм — *ди- n -гональные призмы* и *ди- n -гональные пирамиды*. «Удвоенное» сечение, перпендикулярное к оси L_2 , имеет форму ромба (рис. 58), и соответствующие простые формы называются ромбическими: *ромбическая призма*, *ромбическая пирамида*.

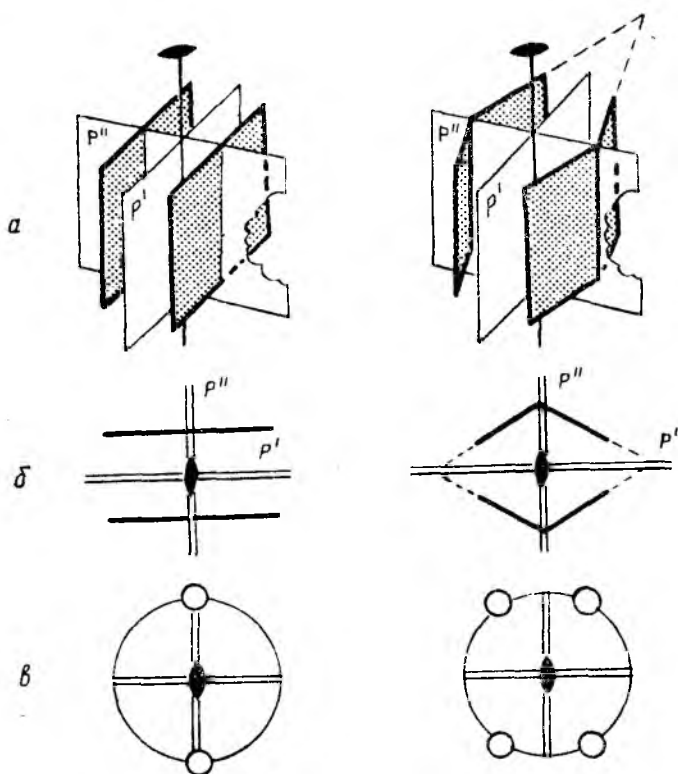


Рис. 58. Переход от пинакоида (=«вырожденной» двугранной призмы) к ромбической призме (а), их сечения (б) и стереограммы (в)

В классе $C_s = P$ грани размножаются лишь отражением в единственной плоскости симметрии. Здесь форма, кажущаяся новой, получается из двух пересекающихся граней, образующих «прямую крышу», — *диэдр плоскостной* (или *дбма*) (см. рис. 56, в). Однако собственная симметрия, т. е. симметрия отдельно взятой простой формы, формы в «чистом виде», такого диэдра ($mm2$) не отличается от собственной симметрии диэдра осевого (сфеноида), поэтому эти две формы чаще считают одной, придавая ей «нейтральное» название — *диэдр*.

Классы C_{nv} по их общим формам называют *ди- n -гонально-пирамидальными*.

III.2.3. Простые формы кристаллов в классах

$$C_{nh} = L_n P_{\perp}(C) \text{ и } D_{nh} = L_n n L_2 n P_{\parallel} P_{\perp}(C)$$

Неизменными останутся в этих классах лишь призматические формы — n -гональные и ди- n -гональные призмы. Моноэдры из классов C_n и C_{nv} превратятся в пинакоиды; пирамиды, удваиваясь горизонтальной плоскостью симметрии, создадут новые, уже закрытые формы — *бипирамиды* (n -гональные и ди- n -гональные) (рис. 59). Диэдры из классов L_2 и $L_2 2P$ превратятся в простую

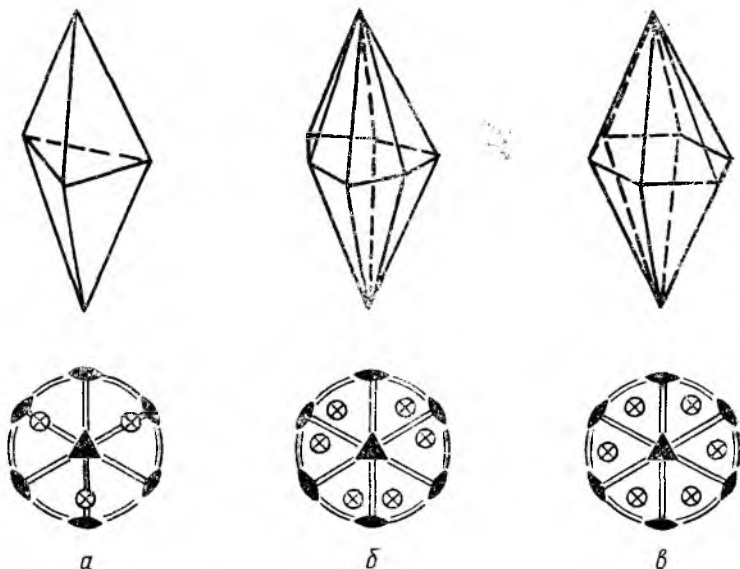


Рис. 59. Бипирамиды: тригональная (а), дитригональная (б), гексагональная (в) и их стереограммы

форму из четырех попарно параллельных граней, пересекающихся по параллельным ребрам, т.е. призму с ромбическим сечением — ромбическую призму, геометрически подобную выведенной ранее.

Бипирамиды как общие формы дадут названия классам: C_{nh} — n -гонально-бипирамидальные, D_{nh} — ди- n -гонально-бипирамидальные (например, C_{3h} — тригонально-бипирамидальный класс, D_{3h} — дитригонально-бипирамидальный класс, C_{2h} — ромбо-призматический класс, D_{2h} — ромбо-бипирамидальный класс).

III.2.4. Простые формы кристаллов в классах $D_n = L_n n L_2$

Без изменения из бипирамидальных классов C_{nh} и D_{nh} в группу D_n переходят такие формы, грани которых либо перпендикулярны, либо параллельны главной оси симметрии, — это пинакои-

ды и призмы (позиции 1, 2, 4 и 6 на рис. 60, а и 1, 2, 4 на рис. 60, б). Грани в позиции 3 также дадут уже выведенные ранее формы — n -гональные бипирамиды. Однако «удвоение» пирамид происходит в этих классах не за счет отражения в горизонтальной плоскости, как в классах C_{nh} и D_{nh} , а путем поворота вокруг горизонтальной оси L_2 . Обратим внимание, что в классе $D_2 = 3L_2$ грань в позиции 3 даст также уже выведенную простую форму — ромбическую призму.

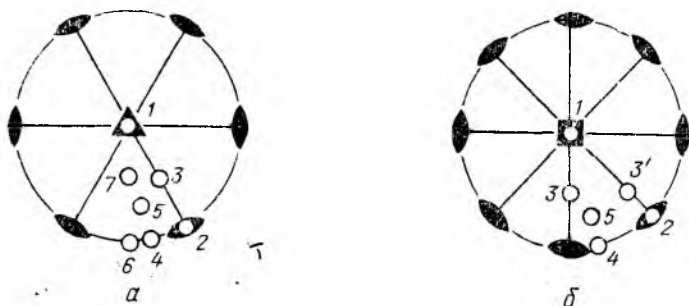


Рис. 60. Различные позиции граней в классах с боковыми особыми направлениями на примере классов D_n :
 а — n -нечетное, класс $D_3 = L_3 3L_2$; б — n -четное, класс $D_4 = L_4 2L_2' 2L_2''$

Серию новых простых форм дадут грани общего положения — это *трапецоэдры* (греч. трапéца — неправильный четырехугольник). В трапецоэдрах верхняя и нижняя пирамиды («головки» кристалла), связанные поворотом вокруг горизонтальной побочной оси 2-го порядка, повернуты относительно друг друга на угол, не фиксированный симметрическими операциями, — признак, облегчающий распознавание трапецоэдрических форм в комбинационных кристаллах (рис. 61). В классе D_2 такой «вырожденный» трапецоэдр, где четырехугольная грань превратилась в разносторонний треугольник, принято называть *ромбическим тетраэдром* (рис. 61, в).

Трапецоэдры могут быть «правыми» и «левыми» (в первом случае верхняя головка многогранника повернута относительно нижней по часовой стрелке, во втором — в противоположном направлении). Такие формы — энантиоморфные — встречаются лишь в классах, не содержащих операций симметрии 2-го рода.

В классах D_n при нечетном порядке главной оси новые формы создает и грань, наклонная к главной оси и равнонаклонная к эквивалентным побочным осям, составляющим друг с другом угол $\alpha/2$ (грань 7 на рис. 60, а). В отличие от бипирамид и трапецоэдров в формах данного типа верхняя и нижняя головки повернуты относительно друг друга на определенный угол, равный половине элементарного угла поворота главной оси, т. е. верхняя

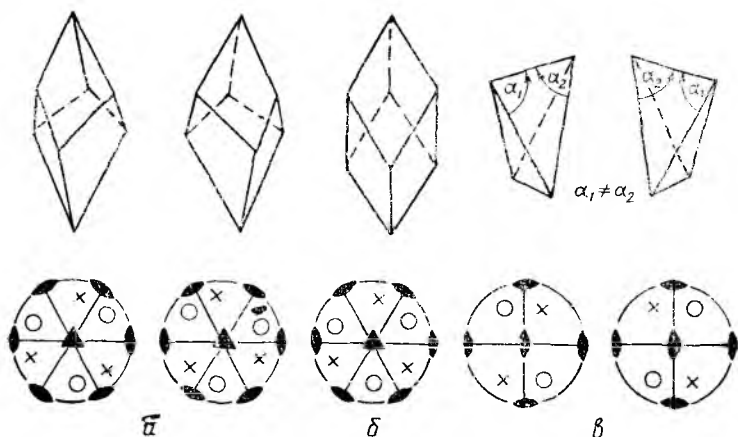


Рис. 61. Трапецоэдры — формы классов D_n :
 α — правый и левый тригональные трапецоэдры; β — симметризованный трапецоэдры — ромбоэдры; γ — левый и правый ромбические тетраэдры (= «вырожденные» дигональные трапецоэдры)

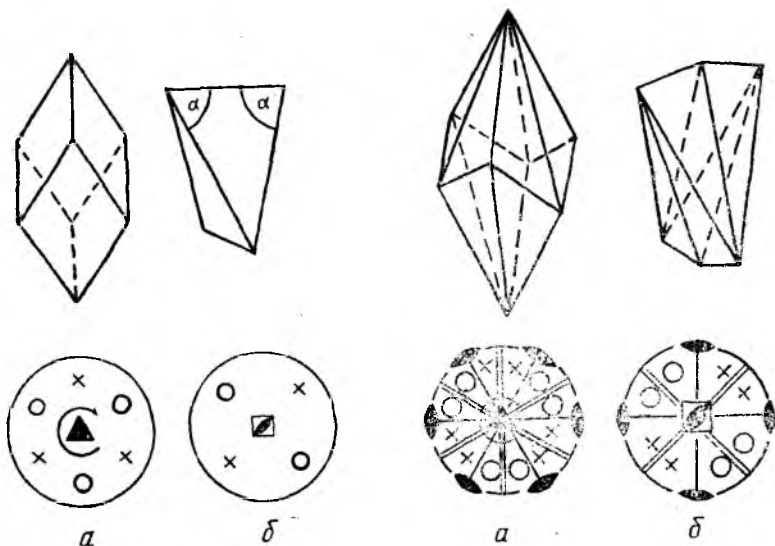


Рис. 62. Общие формы классов S_{2n} :
 a — ромбоэдры (класс S_6); b — тетрагональный тетраэдры (класс S_4)

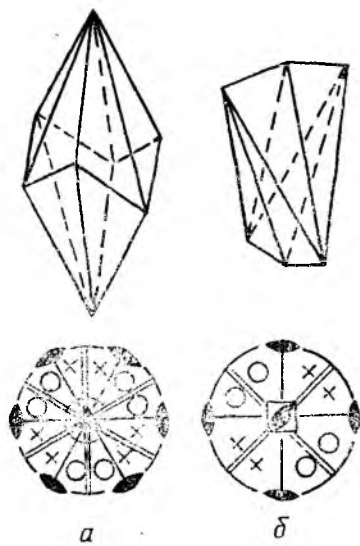


Рис. 63. Скаленоэдры — общие формы классов D_{na} :
 a — тригональный скаленоэдры (класс D_{3d}); b — тетрагональный скаленоэдры (класс D_{2d})

грань расположена симметрично относительно двух нижних (см. рис. 61, б). Частную кристаллографическую форму такого типа можно получить лишь при $n=3$, т. е. в классе D_3 ; этот «симметризованный трапецоэдр» носит название *ромбоэдр*, так как его грани имеют форму ромбов.

В соответствии с общими формами класса D_n называют *трапецоэдрическими*. Класс D_2 обычно называют *ромботетраэдрическим*.

III.2.5. Простые формы кристаллов в классах $S_{2n} = \Phi_2, \Phi_4, \Phi_6$

Напомним, что оригинальными, т. е. не повторяющимися предыдущих комбинаций элементов симметрии, будут лишь классы $S_k = S_{2n}$. Кристаллографическими классами этого типа оказываются S_2, S_4, S_6 .

Нетрудно убедиться, что интересной в таких классах будет лишь общая позиция исходной грани. Зеркальный поворот располагает верхние грани симметрично относительно нижних — верхняя пирамида (n -гональная!) располагается симметрично относительно такой же нижней. В классе S_6 (рис. 62, а) это не что иное, как ромбоэдр («симметризованный трапецоэдр»), выведенный уже как частная форма в классе D_3 (см. рис. 61, б). В классе S_4 пирамида вырождается в двускатную крышу, и шестигранный ромбоэдр из класса S_6 превращается в четырехгранную форму — *тетрагональный тетраэдр* (симметризованный ромбический тетраэдр) (рис. 62, б); его грани — равнобедренные треугольники.

В классе S_2 общая форма, образованная двумя параллельными гранями, — пинакоид.

Очевидно, что класс S_6 должен называться *ромбоэдрическим*, S_4 — *тетрагонально-тетраэдрическим*, а S_2 — *пинакоидальным*.

III.2.6. Простые формы кристаллов в классах $D_{nd} = \Phi_{2n} nL_2 nP_2$

В классах D_{nd} грани ромбоэдра (D_{3d}) и тетрагонального тетраэдра (D_{2d}) занимают частные позиции (т. е. перпендикулярны плоскостям симметрии). Будучи выведенными в общее положение, грани этих простых форм удваиваются — преломляются, образуя новые формы — *скаленоэдры* (греч. скалена — разносторонний треугольник). Причем каждая из верхних пар граней расположена симметрично между двумя парами нижних граней.

В кристаллах возможны лишь две скаленоэдрические формы (рис. 63): тригональный скаленоэдр (преломленный ромбоэдр) с главной осью $\bar{3} = \bar{6}$ (в классе D_{3d}) и тетрагональный скаленоэдр (преломленный тетрагональный тетраэдр) с главной осью $\bar{4} = \bar{4}$ (в классе D_{2d}).

Классы D_{nd} называют *скаленоэдрическими*.

В итоге мы получили 32 простые формы низшей и средней категории.

III.3. ВЫВОД ПРОСТЫХ ФОРМ КРИСТАЛЛОВ В КЛАССАХ ВЫСШЕЙ КАТЕГОРИИ — КУБИЧЕСКОЙ СИНГОНИИ

Простые формы кубической сингонии, так же как и кристаллов низшей и средней категорий, можно вывести размножением исходной грани, занимающей различные положения относительно элементов симметрии соответствующих классов. Однако здесь из-за большого числа симметрических операций такой путь очень громоздок. Более изящен и прост способ Н. В. Белова, предложившего выводить простые формы кубической сингонии как производные из простейших основных форм (рис. 64).

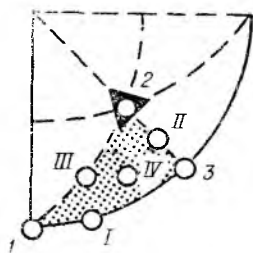


Рис. 64. Различные позиции граней в кубической сингонии.

Грани основных форм: 1 — (100) и 2 — (111); грани производных форм: I — $\{hk0\}$, II — $\{hhl\}$, 3 — (110), III — $\{hll\}$, IV — $\{hkl\}$ ($h > k > l$)

III.3.1. Основные простые формы $\{100\}$, $\{111\}$ и $\{11\bar{1}\}$

Основные формы кубической сингонии — это простейшие кристаллографические фигуры с несколькими осями высшего порядка, не имеющие осей 5-го порядка: куб (гексаэдр), октаэдр и тетраэдр. Грани основных форм занимают строго фиксированное положение, как бы подчеркивая основные особые направления кубической сингонии — три координатные оси симметрии и четыре оси 3-го порядка.

Перпендикулярно координатным осям располагаются грани, образующие куб — $\{100\}$, перпендикулярно осям 3-го порядка — либо октаэдр — $\{111\}$, либо тетраэдры — $\{111\}$ и $\{11\bar{1}\}$.

III.3.2. Простые формы $\{hk0\}$ — производные куба (гексаэдра)

Если грань гексаэдра перевести из положения (100) в положение $(hk0)$, то она учетверится в классах $m\bar{3}m$, 432 , $\bar{4}3m$ или удвоится в классах $m\bar{3}$ и 23 , т. е. вместо каждой грани гексаэдра появится либо четырехгранная пирамида, либо двускатная крыша. Число граней соответственно увеличится по сравнению с числом граней гексаэдра (6) в четыре или два раза. Двухгранная пирамидальная форма $\{hk0\}$ называется *тригон-тетрагексаэдром*¹². Очень

¹² Названия большинства производных простых форм кубической сингонии строятся по следующей схеме:

выразительно и классическое ее название — пирамидальный куб (рис. 65, I).

Двенадцатигранная форма может быть названа соответственно пентагон-дигексаэдром — грани имеют форму неправильных пятиугольников (рис. 65, II), но обычно ее называют *пентагон-додекаэдром* (греч. додека — 12).

Четырех- и двускатные «крыши» (пирамиды), заменившие грани куба, будут менять свою крутизну в зависимости от соотношения индексов h и k ; при $h \gg k$, например $(hk0) = (910)$, пирамиды будут очень пологими и облик всей формы окажется кубическим; при сближении значений h и k — $(910) \rightarrow (920) \rightarrow (940) \rightarrow (980)$ — пирамиды будут становиться круче и при $h = k$ $(hk0) = (110)$ возникнет новая форма — предельно крутой «тетрагексаэдр» или соответственно предельно крутой «пентагон-додекаэдр». В первом случае две грани соседних пирамидок сольются в одну ромбовидную грань: $(980) \rightarrow (110) \leftarrow (890)$ (рис. 65, I, ж), во втором — пятиугольники превратятся в ромбы (рис. 65, II, ж), но число граней (12) сохранится.

Полученный — новый — двенадцатигранник называют *ромбододекаэдром*; как видно из символа $\{110\}$, грани ромбододекаэдра равнонаклонны к двум координатным осям и параллельны третьей, т. е. занимают строго фиксированное положение, как и грани трех основных форм. Таким образом, ромбододекаэдр оказался четвертой постоянной формой кубической сингонии.

III.3.3 Простые формы $\{hhl\}$ ($h > l$) — производные октаэдра или тетраэдра

Смещение грани (111) в положение (hhl) увеличит число граней в три раза (действие оси $L_3!$).

В классах $m\bar{3}m$, 432 и $m\bar{3}$ вместо грани октаэдра возникнет трехгранная пирамидка, и форма будет называться *тригон-триоктаэдром* (пирамидальным октаэдром) (рис. 65, III). Вместо грани тетраэдра (классы $\bar{4}3m$ и 23) образуется пирамидка из четырехугольных граней, отсюда название формы — *тетрагон-тритетраэдр* (рис. 65, IV).

Предельное увеличение крутизны «пирамидок» этих производных форм ($l/h \rightarrow 0$, $(hhl) \rightarrow (110)$) приведет к знакомому нам *ромбододекаэдру* (рис. 65, III, e, IV, ж).

1) форма грани (тригон — треугольная, тетрагон — четырехугольная, пентагон — пятиугольная);

2) количество граней, заменивших грань основной формы;

3) название простой формы, на основе которой получена производная.

Например: тригон-тетрагексаэдр = учетверенный гексаэдр с треугольными гранями и т. п.

2



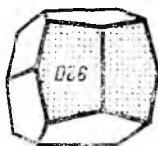
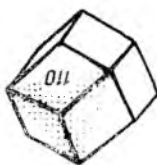
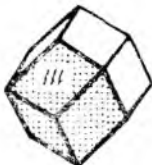
β



ε



κ



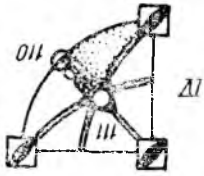
g



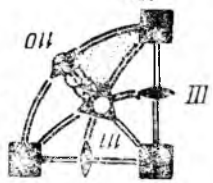
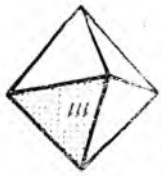
g



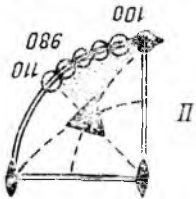
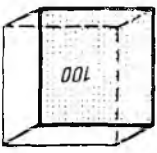
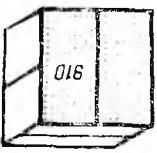
II



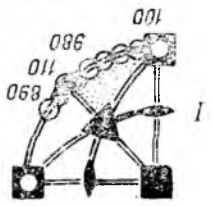
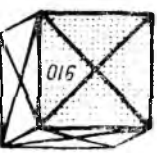
100

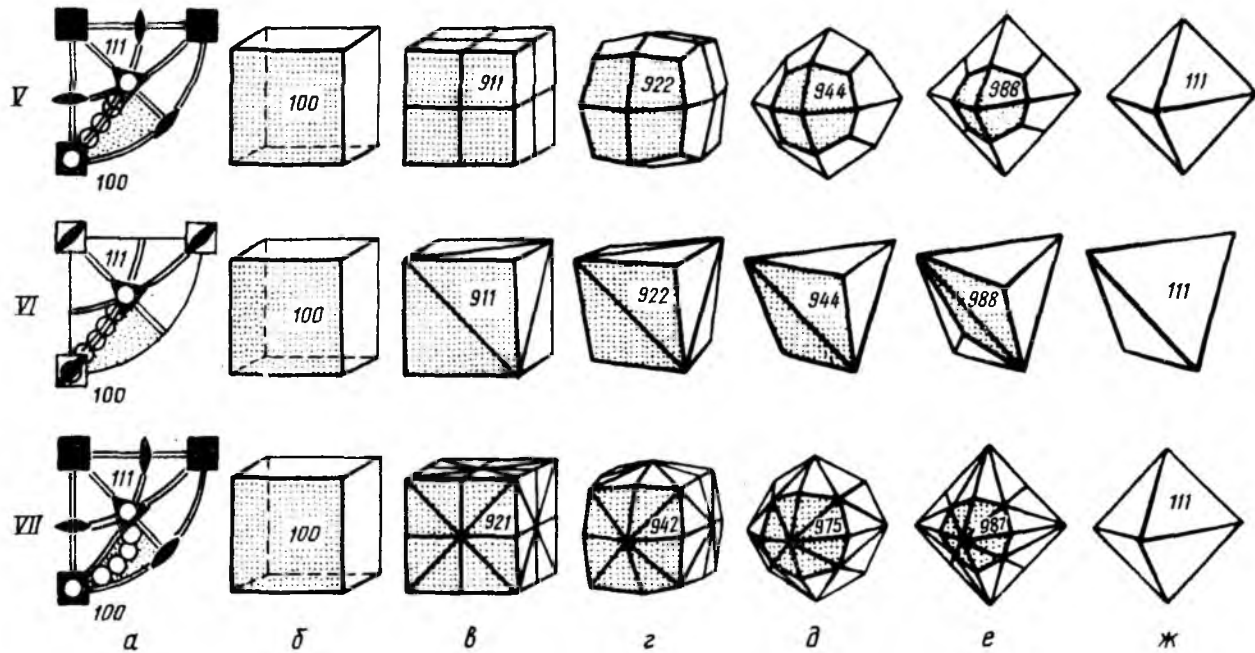


100

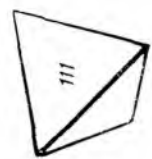
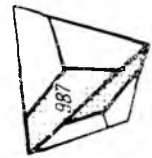
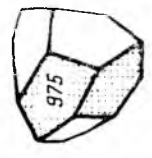
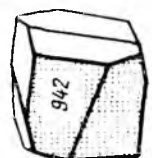
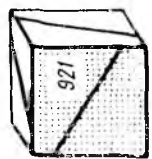
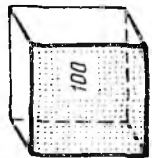
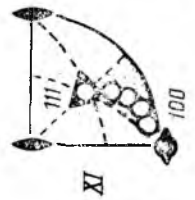
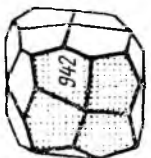
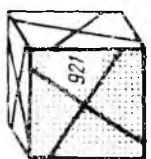
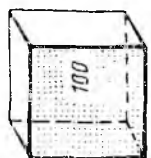
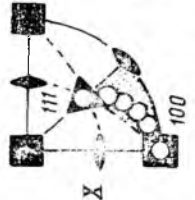
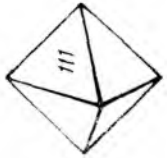
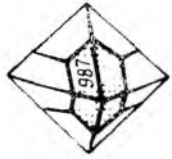
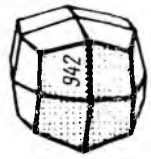
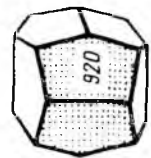
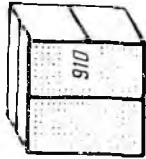
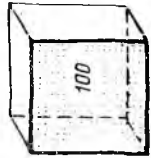
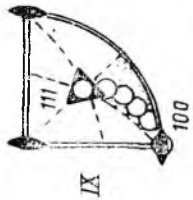
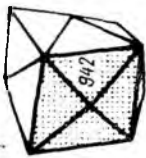
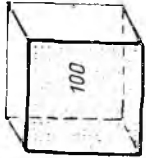
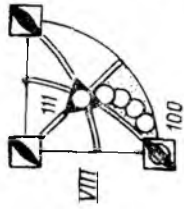


100





Продолжение рис. 65



a

δ

β

z

θ

e

κ

III.3.4. Простые формы $\{hll\}$ ($h > l$) — производные либо октаэдра (тетраэдра), либо гексаэдра

Переводя грань (111) в положение (hll), где $h > l$ в классах $m\bar{3}m$, 432, $m\bar{3}$, получим вместо грани октаэдра трехгранную пирамидку из четырехугольных граней (рис. 65, V). Такая 24-гранная форма называется *тетрагон-триоктаэдром*.

В классах $\bar{4}3m$ и 23, где грань (111) принадлежит тетраэдру, придем к *тригон-тритетраэдру*, называемому также пирамидальным тетраэдром (рис. 65, VI).

Те же формы можно получить и как производные гексаэдра $\{100\}$ (рис. 65, V). В классах $m\bar{3}m$, 432, $m\bar{3}$ вместо грани гексаэдра возникнет четырехгранная пирамидка. Образовавшуюся 24-гранную форму естественно назвать *тетрагон-тетрагексаэдром*, особенно если в символе $\{hll\}$ отношение $l/h \rightarrow 0$, например, если $\{hll\}$ равно $\{922\}$, $\{911\}$, ... Однако при $l/h \rightarrow 1$, например при $\{hll\} = \{988\}$, такую 24-гранную форму логичнее называть на основе грани октаэдра *тетрагон-триоктаэдром*.

В классах $\bar{4}3m$ и 23 вместо грани гексаэдра образуется двускатная «крыша» (рис. 65, VI), и возникшую в этом случае форму можно было бы называть *тригон-дигексаэдром*, особенно если в ее символе $l/h \rightarrow 0$. Ее наиболее распространенное название — *тригон-тритетраэдр* — по существу оправдывается лишь в том случае, когда в символе $\{hll\}$ $l/h \rightarrow 1$.

III.3.5. Общие простые формы кристаллов кубической сингонии — $\{hkl\}$

Класс $m\bar{3}m$. Если перевести грань октаэдра (111) в общее положение (hkl), то она ушестерится, в результате чего возникнет 48-гранная простая форма (рис. 65, VII).

Встречающийся в кристаллах сорокавосемьгранник имеет, как правило, октаэдрический габитус ($h \approx k \approx l$), поэтому общепринятое название этой формы — *гексаоктаэдр*, хотя при $\{hkl\}$, где ($k \approx l$) $\ll h$, предпочтительнее было бы называть эту форму *октагексаэдром*.

Рис. 65. Простые формы кристаллов кубической сингонии:
Простые формы $\{hkl\}$ — производные куба: I — тетрагексаэдр и его генезис; II — пентагон-додекаэдр и его генезис.
Простые формы $\{hhl\}$, где $h > l$; III — производные октаэдра — тригон-триоктаэдр; IV — производные тетраэдра — тетрагон-тритетраэдр.
Простые формы $\{hll\}$, где $h > l$: V — тетрагон-триоктаэдр и его генезис от октаэдра и куба; VI — тригон-тритетраэдр и его генезис от тетраэдра и куба.
Общие формы: VII — класса $m\bar{3}m$ — сорокавосемьгранник = гексаоктаэдр = октагексаэдр и его генезис; VIII — класса $\bar{4}3m$ — гексатетраэдр и его генезис; IX — класса $m\bar{3}$ — дидодекаэдр и его генезис; X — класса 432: пентагон-триоктаэдр = 24-гранный осевик; XI — класса 32 — пентагон-тритетраэдр = 12-гранный осевик

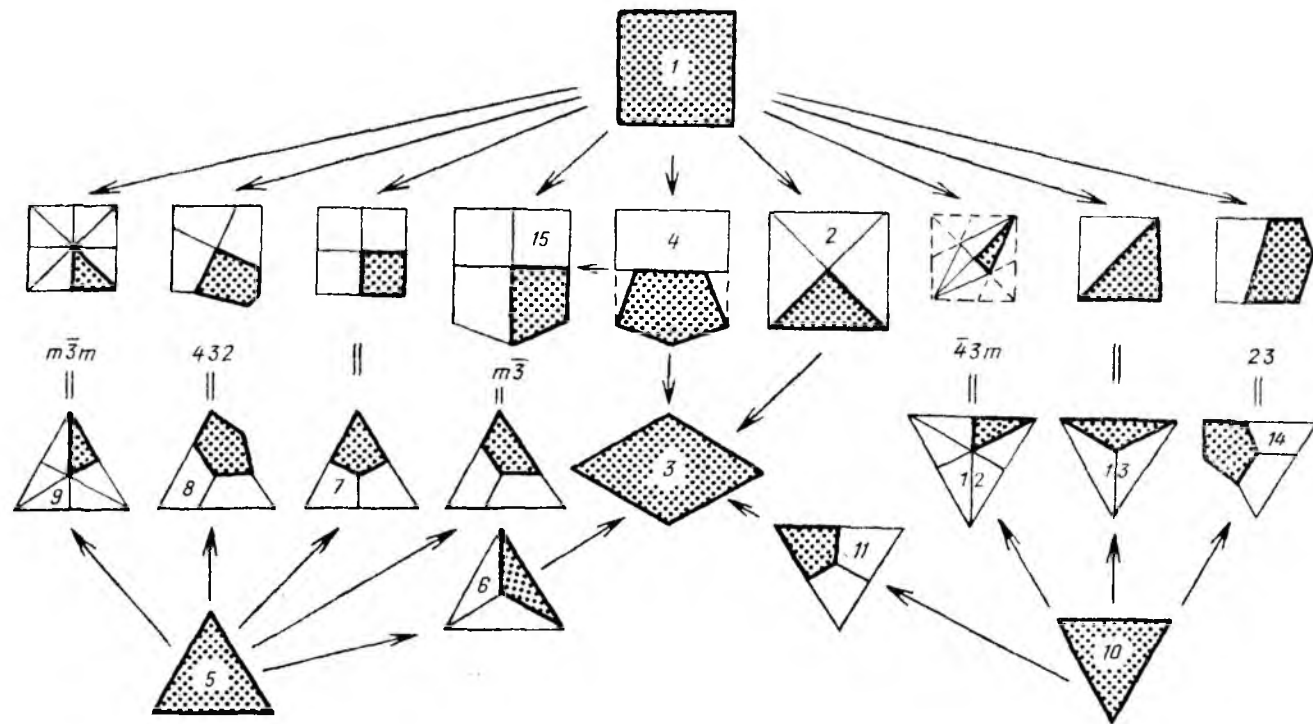


Рис. 66. К выводу простых форм кубической сингонии:

1 — гексаэдр (куб); 2 — тригон-тетрагексаэдр; 3 — ромбододекаэдр; 4 — пентагон-додокаэдр; 5 — октаэдр; 6 — тригон-триоктаэдр; 7 — тетрагон-триоктаэдр (тетрагон-тетрагексаэдр); 8 — пентагон-триоктаэдр (пентагон-тетрагексаэдр); 9 — гексаоктаэдр (октагексаэдр); 10 — тетраэдр; 11 — тетрагон-тритетраэдр; 12 — гексатетраэдр; 13 — тригон-тритетраэдр; 14 — пентагон-тритетраэдр (пентагон-дигексаэдр); 15 — дидодокаэдр

Голоэдрический (старший) класс $\bar{3}m$ называют классом сорокавосьмигранника, или *гексаоктаэдрическим*.

Класс $43m$. Грань тетраэдра (111), переведенная в общее положение, ушестерится, отсюда наиболее распространенное название общей формы этого класса — *гексатетраэдр* (рис. 65, VIII), хотя ту же форму можно считать производной куба и называть *тригон-тетрагексаэдром*, особенно при $(k \approx l) \ll h$.

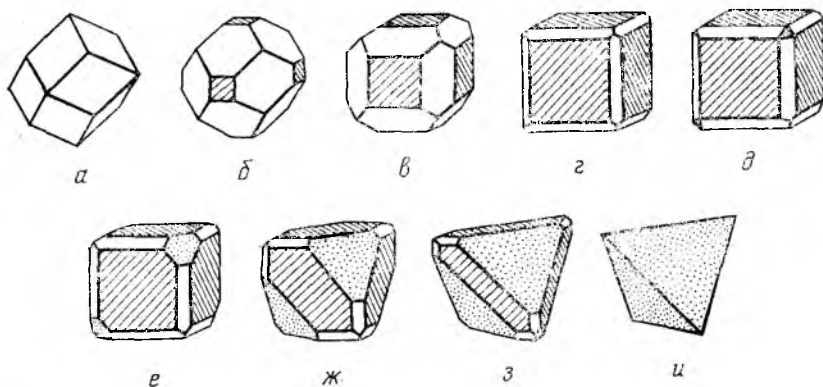


Рис. 67. Искажение очертания граней простой формы в комбинационном кристалле

Класс $\bar{4}3m$ называют *гексатетраэдрическим*.

Класс $m\bar{3}$. Общую форму этого класса можно рассматривать как «вторичную» производную гексаэдра. Грань дигексаэдра $\{hk0\}$ — пентагон-додокаэдра — удваивается координатной плоскостью, и получается двадцатичетырехгранник — дидигексаэдр, который обычно называют *дидодокаэдром*, или преломленным пентагон-додокаэдром (рис. 65, XI). Эту же форму можно считать производной октаэдра.

Класс $m\bar{3}$ называют *дидодокаэдрическим*.

Классы 432 и 23 — старшие кристаллографические осевые классы; их формы можно называть осевиками, или гироэдрами (греч. гира — ось), 24-гранным и 12-гранным соответственно (рис. 65, IX, X). В обычных современных названиях общих форм этих классов — *пентагон-триоктаэдр* и *пентагон-тритетраэдр* — отражено их «происхождение» от октаэдра или тетраэдра, хотя как производные куба при $(k \approx l) \ll h$ их можно было бы называть *пентагон-тетрагексаэдром* и «несимметричным» *пентагон-дигексаэдром*.

Классы 432 и 23 называют *пентагон-триоктаэдрическим* и *пентагон-тритетраэдрическим* соответственно.

Вывод 15 простых форм кубической сингонии удобно представить в виде схемы, изображенной на рис. 66.

При определении названий простых форм, в которых используется название формы грани (тетрагон-, тригон- и т. д. в кубической сингонии или трапеца-, ромбо-, скалена- и т. д. в низшей и средней категориях), надо иметь в виду, что такое название составить легко, если в огранке кристалла участвуют грани лишь одной простой формы. Если кристалл является комбинацией нескольких простых форм, то очертания их граней могут быть сильно искажены, и их «ложная» форма не может входить в качестве составляющей названия простых форм (рис. 67). В таких случаях надежнее пользоваться стереограммой кристаллов, несущей все необходимые сведения о симметрии и взаимном расположении граней каждой простой формы комбинационного кристалла.

III.4. ГОНИОМЕТРИЯ

Открытый еще в XVII в. Н. Стеноном первый эмпирический закон кристаллографии — закон постоянства углов — послужил основой и первого кристаллографического метода — гониометрии, измерения углов между гранями кристаллов, долгое время являвшегося основным методом изучения кристаллов. Первое примитивное приспособление — прикладной гониометр Каранжо, сконструированный в 1772 г. (см. рис. 3),

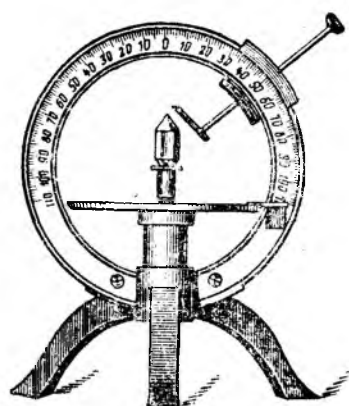


Рис. 68. Прикладной двукружный гониометр Гольдшмидта

позволял измерять углы между гранями достаточно крупных (более 0,5 см) и хорошо ограненных кристаллов с точностью до $0,5^\circ$. Не повысили точность измерений и более совершенные модели прикладных одно- и двукружных гониометров (рис. 68), недостатком которых, в частности, явились как жесткая фиксация исследуемого кристалла в первом случае, а следовательно, необходимость его переклеивания для измерения углов между гранями разных поясов, так и требования к размеру кристаллов.

С созданием отражательных гониометров стало возможным исследовать более мелкие кристаллики с блестящими гранями. Принцип работы на таком гониометре, схема которого показана на рис. 69, а, заключается в получении последовательных отражений световых лучей от граней кристалла и их регистрации. Узкий пучок света, пройдя коллиматор C , падает на грань кристалла K . Если отразившийся луч попадает в зрительную трубу F , это значит, что нормаль KN_1 к отражающей грани кристалла совпала с биссектрисой угла $СКF$. Зафиксировав положение лимба H в момент отражения луча, а затем вращением лимба установив в отражающее положение соседнюю грань кристалла и зафиксировав

это положение, можно измерить угол β между нормальными N_1 и N_2 к отражающим граням a_1 и a_2 , а следовательно, и угол между гранями (рис. 69, б).

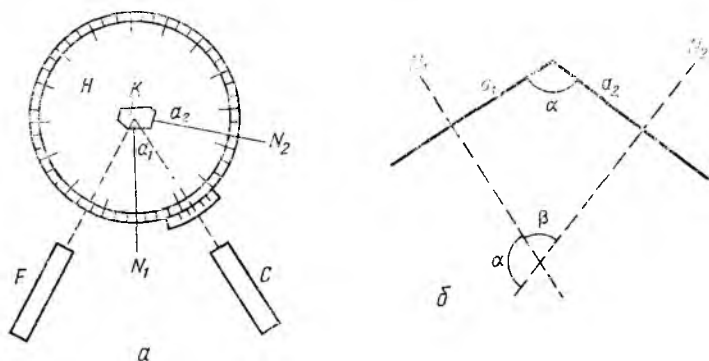


Рис. 69. Схема действия отражательного гониометра (а); соотношение углов между гранями кристалла и нормальными к ним (б)

Если гониометр снабжен двумя лимбами (вертикальным и горизонтальным), каждый со своей осью вращения, то в результате измерений любая грань кристалла может быть зафиксирована соответствующими значениями сферических координат φ по горизонтальному и ρ по вертикальному лимбам. Точность отсчетов на отражательных гониометрах составляет $0,5'$, а в некоторых случаях может достигать и нескольких секунд. Один из первых двухкругных отражательных гониометров теодолитного типа — гониометр Е. С. Федорова.

В настоящее время широко используются две модели двухкругных отражательных гониометров: ГД-1 и ZRG-3, а также фотогониометры, в которых отраженные от граней кристалла лучи фиксируются на пленку.

Полученные гониометрические данные — сферические координаты φ и ρ — позволяют, с одной стороны, рассчитать основные геометрические характеристики кристаллов: их симметрию, символы граней и ребер и в конечном счете геометрические константы кристаллов (см. II.1) и с другой, построив стереограмму исследуемого кристалла, на ее основе воссоздать (вычертить) его общий вид.

Ниже приведен один из приемов вычерчивания кристаллов. На первом этапе строят *ортогональную проекцию* кристалла, т.е. вид на кристалл сверху вдоль оси c , для чего на стереограмме (рис. 70) проводят зональные линии — дуги больших кругов (c_1-c_3 , c_2-c_4 , d_1-d_7 , d_5-d_6), являющиеся гномостереографическими проекциями ребер, по которым пересекаются грани, принадлежащие каждой зоне. Перпендикуляры к диаметрам зональных

линий стереограммы будут проекциями указанных ребер на плоскость чертежа. Вначале проводят контурные линии ортогональной проекции кристалла, т. е. перпендикуляры c_1 и c_3 , c_2 и c_4 , d_1 и d_7 , d_5 и d_6 к диаметрам всех проведенных зональных дуг. Затем в виде взаимно параллельных линий проектируются ребра между гранями каждой зоны (например, между гранями c_1 , d , c , d_3 , c_3), учитывая при этом симметрию и относительные размеры граней. В результате получим ортогональную проекцию кристалла (рис. 70, б).

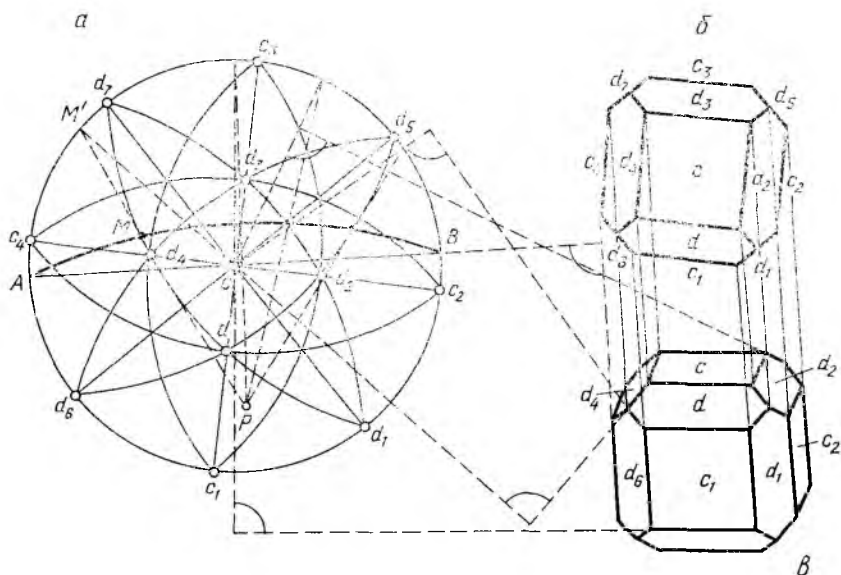


Рис. 70. Построение ортогональной и аксонометрической проекций кубического кристалла по его стереограмме (по И. Костову)

Чтобы получить полную информацию о кристалле, необходимо его представить в выгодном ракурсе, в котором будут отчетливо видны наиболее характерные особенности огранки кристалла, т. е. выбрать иную плоскость проекции (плоскость, перпендикулярно которой рассматривается кристалл), — это и будет *аксонометрическая проекция*. Обычно в качестве плоскости проекции выбирают такую плоскость, сферические координаты полюса P которой $\varphi \approx 70^\circ$ и $\rho \approx 80^\circ$, при этом полюс P не должен ни совпадать с проекцией какой-либо грани, ни попадать на зональные дуги. После этого строится стереографическая проекция данной плоскости (см. I.3) — дуга большого круга AB . Для определения направления ребра между двумя гранями кристалла полюс плоскости проекции — точку P — соединяют прямой с точкой пересечения дуги AB с зональной дугой, проведенной через искомые грани, и продолжают эту прямую до пересечения с основным кругом проекции. Нор-

маль к линии, соединяющей полученную точку на окружности с центром круга проекции, и будет направлением искомого ребра между гранями, принадлежащими указанной зоне.

Построение аксонометрической проекции удобно начать с определения направления ребер вертикального пояса c_1, d_1, c_2, d_5 (рис. 70, а), совпадающего с направлением перпендикуляра к диаметру AB . После этого через каждую вершину ортогональной проекции проводят серию прямых, параллельных полученному направлению и лимитирующих длины ребер между соответствующими гранями кристалла.

Например, для получения ребра между гранями d и d_1 находим точку пересечения зональной дуги $d_1dd_4d_7$, которой принадлежат эти грани, с дугой AB — точку M (рис. 70, а). Продолжив прямую, соединяющую полюс P с точкой M , до пересечения с основным кругом проекций, соединяем полученную точку M' с центром круга проекций s . Перпендикуляр к построенному радиусу и будет направлением искомого ребра между гранями, принадлежащими указанной зоне, а следовательно, и между гранями $d—d_1$. Проведя аналогичные построения для всех поясов, получим аксонометрическую проекцию исследуемого кристалла (рис. 70, в).

Полученная проекция является *идеализированным изображением* кристалла и, к сожалению, не отражает всех особенностей реальной его огранки: степени развития граней, искажения истинной симметрии и т. д. Поэтому иногда полезно обратиться к фотографированию кристалла в наиболее благоприятном ракурсе с последующей дешифровкой ребер и нанесением символов его граней.

IV.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Первую попытку получения искусственных кристаллов, вероятно, можно отнести к периоду расцвета алхимии — средневековью. И хотя конечной целью опытов алхимиков было получение золота из простых веществ, можно предположить, что они пытались выращивать и кристаллы драгоценных камней, такие, как рубин, сапфир, алмаз и т. д.

Целенаправленное создание искусственных кристаллов минералов началось с работ французского химика Марка Годена, которому в 1837 г. удалось получить мельчайшие (в один карат) кристаллы рубина Al_2O_3 . В дальнейшем предпринимались неоднократные попытки получения искусственных рубинов, и уже конец XIX в. был ознаменован синтезом ряда соединений группы корунда. А в 1902 г. французский химик М. А. Вернейль начал поставлять на мировой рынок синтетические рубины, позже сапфиры Al_2O_3 и шпинели $Me^{2+}Al_2O_4$.

Несколько позже были синтезированы кристаллы многих драгоценных камней, нашедших наряду с природными широкое применение не только в качестве ювелирного сырья, но и в промышленности, где понадобились уже монокристаллы довольно крупных размеров.

В последние десятилетия в связи с бурным развитием техники и приборостроения с каждым годом возрастает потребность в кристаллах, обладающих специфическими свойствами, такими, как пьезоэлектрические, полупроводниковые, люминесцентные, акустические, лазерные, оптические и т. д. И природные месторождения нередко не в состоянии обеспечить высококачественным сырьем нужды промышленности. Кроме того, для создания современных приборов требуются кристаллы с такими уникальными свойствами, которыми природные объекты не обладают. Все это способствует становлению промышленности выращивания искусственных кристаллов.

Работы по теории и практике выращивания кристаллов способствовали интенсивному развитию научных исследований в области процессов реального кристаллообразования, в частности и в природных условиях. Кроме того, сведения о реальных кристаллах накапливались и обобщались минералогами, изучающими возникновение, рост и существование кристаллов в природе.

а также петрографами, занимающимися законами массовой кристаллизации вещества.

Реальный кристалл несет в себе информацию о целом ряде вопросов, на которые идеальная его модель ответить не может. Например: почему одни кристаллы многогранны, тогда как граница других бедна; как связана внешняя форма кристаллов с их внутренним строением; в каких условиях рос тот или иной кристалл; чем вызвано искажение формы и симметрии реального кристалла. На все эти и многие другие вопросы пытаются ответить специалисты по росту кристаллов.

Моделирование природных процессов кристаллообразования в лаборатории позволяет понять и объяснить причины зарождения, роста и разрушения кристаллов в реальных условиях. Однако, поскольку образование кристалла зависит от множества изменяющихся условий, к настоящему времени полной теории образования реального кристалла еще не создано.

IV.2. ОБРАЗОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ В ПРИРОДЕ

В природе кристаллы образуются при различных геологических процессах из растворов, расплавов, паров, газов или из твердой фазы.

Значительная часть минеральных видов обязана своим происхождением кристаллизации из водных растворов. Это и выпадение кристаллов солей в замкнутых водоемах при нормальной температуре и атмосферном давлении, и рост кристаллов на стенках трещин и полостей при гидротермальных процессах на больших глубинах в условиях высоких давлений и температур, и образование отдельных кристаллов вторичных минералов в зонах окисления рудных месторождений.

Во всех этих процессах, где минералообразующей средой служит водный раствор, растворимость многих веществ в воде не остается постоянной: она изменяется в зависимости от температуры, давления и химизма среды. Например, если при обычных условиях в 1 л воды растворяется около 0,004 г кварца, то при $T=350^{\circ}\text{C}$ — 2,5 г, а в щелочных растворах — до 70 г. Из таких насыщенных кремнеземом растворов могут вырасти крупные кристаллы кварца. В лабораторных условиях кристаллы достигают больших размеров всего за несколько месяцев, тогда как в природе этот процесс может существенно замедляться, что связано, в частности, с низким пересыщением растворов, из которых они растут.

Кристаллы многих минералов образуются из многокомпонентной огненно-жидкой магмы. При этом, если магматический очаг располагается на большой глубине и его остывание идет медленно, то магма успевает хорошо раскристаллизоваться и кристаллы вырастают достаточно крупными и хорошо ограниченными. Если остывание магмы происходит быстро (например, при вулканических извержениях, излияниях лавы на поверхность земли), на-

блюдается практически мгновенная кристаллизация с образованием мельчайших кристалликов минералов и даже стекол.

Кристаллы одних и тех же минералов могут образоваться в природе как из водных растворов, так и из магматического расплава; например, оливин $(Mg, Fe)_2 [SiO_4]$, пироксены, кварц, слюды и др.

Незначительное количество минералов образуется из газов и паров. Это минералы главным образом вулканического происхождения, например сера, нашатырь NH_4Cl и др. Всем известные снежинки — результат кристаллизации из водных паров.

Кристаллы могут образоваться при перекристаллизации твердых веществ. Путем длительного нагревания (отжига) из мелкокристаллических агрегатов можно получить крупнокристаллические и даже монокристаллы. Например, такой процесс наблюдается в природе при перекристаллизации известняков в крупнокристаллический агрегат — мрамор под действием высоких температур и давлений.

IV.3. ПРИЧИНЫ И УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ

Материальные частицы (атомы, молекулы, ионы), слагающие газообразные или жидкие (расплавленные) вещества, находятся в непрерывном движении. Время от времени они сталкиваются, образуя зародыши — микроскопические фрагменты будущей структуры. Чаще всего такие зародыши распадаются, что связано либо с собственными колебаниями, либо с бомбардировкой их свободными частицами. И для начала кристаллизации нужно, чтобы зародыш достиг критической величины, т. е. содержал такое количество частиц, при котором присоединение следующей частицы сделало бы разрастание зародыша более энергетически выгодным, чем его распад. Такая возможность для большинства веществ появляется либо с понижением температуры, в результате чего уменьшаются тепловые колебания, либо с повышением концентрации вещества в растворе или газе, что приводит к увеличению вероятности встречи частиц друг с другом, т. е. возникновению зародышей. Причем кристаллизация протекает не во всем объеме, а лишь там, где возникнут зародыши. Появлению зародышей способствует и присутствие посторонних обломков кристаллов или пылинок, на поверхности которых сорбируются частицы, облегчая этим начало процесса кристаллизации.

Причина кристаллизации, т. е. перегруппировки беспорядочно расположенных частиц в регулярную кристаллическую постройку, заключается в том, что энергетически наиболее выгодно такое состояние, при котором силы, действующие на частицы, окажутся уравновешенными, а это достигается лишь в случае упорядоченного расположения материальных частиц. И, казалось бы, растущий кристалл, стремясь к равновесному состоянию, должен был бы приобретать определенную, единственную для каждого вещества физически возможную идеальную равновесную форму,

обусловленную лишь составом и структурой. На самом же деле кристаллы одного и того же минерала или соединения встречаются в самых разнообразных формах. Это можно объяснить тем, что на форму кристалла накладываются различные изменяющиеся условия кристаллизации: температура, давление, химизм и динамика кристаллообразующей среды и т. д. И кристалл, приспособившаяся к этим изменяющимся условиям, меняет свой облик.

IV.4. МЕХАНИЗМЫ РОСТА КРИСТАЛЛОВ

В конце XIX в. американским физиком Джоном Гиббсом (1839—1903), французским физиком Пьером Кюри (1859—1906) и русским кристаллографом Г. В. Вульфом на термодинамической основе была разработана количественная теория зарождения и роста кристаллов. Немного позже, в 20-х годах XX столетия, немецким физиком Максом Фольмером (1885—1965) была выдвинута теория самопроизвольного зарождения кристаллов и их роста.

Вслед за термодинамическим учением Гиббса в 1927 г. появились теоретические работы немецкого физика Вальтера Косселя и болгарского физика И. Н. Странского, положившие начало молекулярно-кинетической теории роста кристаллов. Они рассматривали рост идеального кристалла при незначительном пересыщении, не учитывая несовершенств реальных кристаллов и влияния среды кристаллизации. Эта теория объяснила явления плоского роста кристаллов с позиций атомно-молекулярного состояния поверхности растущего кристалла, опираясь на энергетическую выгодность присоединения отдельных частиц вещества в зависимости от положения на свободной от дефектов поверхности кристалла (рис. 71).

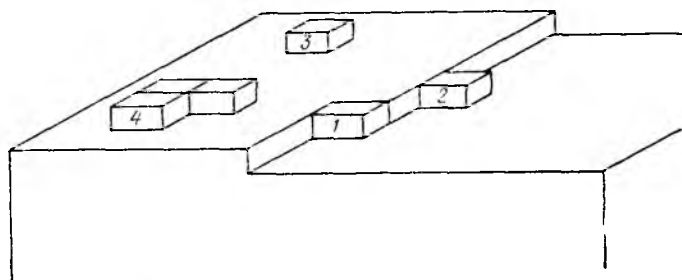


Рис. 71. Различные способы присоединения частиц к поверхности растущего кристалла

На рис. 71 показаны различные позиции присоединения идеализированных (в форме кубов) частиц на поверхности растущего кристалла. Нетрудно понять, что новые частицы присоединят-

ся к поверхности кристалла в самые энергетически выгодные позиции. Например, такой будет позиция 1 на рис. 71, где присоединившаяся частица наиболее прочно свяжется с кристаллом, обеспечивая максимальное выделение свободной энергии, в результате чего достройка ряда получит энергетическое преимущество.

Следующим по энергетической выгодности будет положение 2, поскольку здесь образуется связь в двух направлениях.

И наконец, наименее благоприятными для присоединения частиц будут положения 3 (на рис. 71) — на гладкой поверхности грани. Связь таких частиц с кристаллом слаба, и они не в состоянии на ней удержаться. Поэтому, чтобы грань росла, необходим на ее поверхности устойчивый двухмерный зародыш (4), который может образоваться из нескольких случайно столкнувшихся частиц. Вероятность появления такого двухмерного зародыша зависит от степени пересыщения (или переохлаждения), и она будет ничтожно мала при малых пересыщениях, т. е. процесс роста при зарождении новых слоев прерывается — образуются паузы, определяющие скорость роста кристаллов.

Известный советский кристаллограф М. Б. Шаскольская (1913—1983) удачно сравнивает такую теоретическую схему роста кристаллов с кирпичной кладкой, где каждый новый слой не будет выложен, пока не закончится кладка предыдущего слоя, ибо достраивать всегда легче, чем начинать заново.

Таким образом, молекулярно-кинетическая теория роста кристаллов Косселя и Странского подразумевает, что для зарождения новой ступени на атомарно-гладкой поверхности требуются большие пересыщения или охлаждения. Однако на практике реальные процессы кристаллизации иногда начинаются при таких малых пересыщениях (порядка долей процента), при которых теория Косселя—Странского считает рост невозможным. Кроме того, реальные кристаллы растут тем более совершенными, чем меньше пересыщение.

Поэтому с помощью лишь одной идеи послойного роста не удалось представить весь «механизм» кристаллизации, ибо теория Косселя—Странского исходила из постулата об идеальной структуре кристалла. Слабым местом этой теории была



Рис. 72. Спираль роста на грани карборунда

исчезающая ступенька роста, и проблема зарождения нового слоя долгое время оставалась неясной. Лишь в 1945 г. советский кристаллограф Г. Г. Леммлейн обратил внимание на спирали на поверхности граней кристаллов (рис. 72), а в 1949 г. появилась теория несовершенного роста кристаллов, предложенная английским

ученым Ф. Франком, который пришел к пониманию механизма роста граней на основе представлений о винтовых дислокациях, генерирующих на своей поверхности не исчезающую в процессе роста ступеньку (рис. 74).

Грани реального кристалла практически никогда не бывают идеальны. На их поверхности всегда имеются нарушения — дефекты, в частности в виде винтовых дислокаций. Тогда нарастание грани происходит путем навивания одного слоя на другой. И такой рост может происходить при сколь угодно малых пересыщениях. В условиях больших пересыщений возможны и другие механизмы роста.

IV.5. СТРУКТУРНЫЕ ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛОВ

Для реальных кристаллов характерны отклонения от идеальной структуры, т. е. нарушения правильности в расположении материальных частиц, — дефекты. Количество и разнообразие дефектов зависят от условий роста и особенностей структуры самого кристалла.

Интерес к изучению дефектов, их природы и свойств объясняется, с одной стороны, тем, что даже своим существованием кристаллы обязаны нарушениям структуры, с другой — все более возрастающими требованиями к чистоте и совершенству кристаллов, используемых в науке и технике, ибо многие их свойства целиком зависят от наличия тех или иных дефектов.

По геометрическому признаку различают: точечные — нульмерные, линейные — одномерные, поверхностные — двухмерные и объемные — трехмерные дефекты.

Точечные дефекты — наиболее распространенный тип дефектов в структуре кристаллов — связаны с нарушением периодичности. Это вакансии (рис. 73, А) — пустые, не занятые атомами узлы решетки и атомы внедрения (рис. 73, Б), расположенные в межузлиях. Точечные дефекты в кристаллах возникают главным образом в процессе их роста, при деформации или облучении и, как правило, распределены по всему объему кристалла неравномерно.

Линейные дефекты — дислокации, впервые открытые в кристаллах с помощью рентгенографии, связаны с отсутствием в их структуре части узлового ряда (рис. 73, В), т. е. это протяженные в одном направлении нарушения периодичности кристаллической структуры. К линейным дефектам относятся краевые и винтовые дислокации (рис. 73, Г). Последние обеспечивают не исчезающую ступеньку при спиральном росте. Ось N (рис. 73), вокруг которой происходит закручивание, называется *осью винтовой дислокации*, причем закручивание может происходить по часовой стрелке или против нее (положительная или отрицательная дислокация).

Поверхностные дефекты — это дефекты в двух измерениях — границы зерен и двойников, межфазовые границы и, наконец, сама поверхность кристалла.

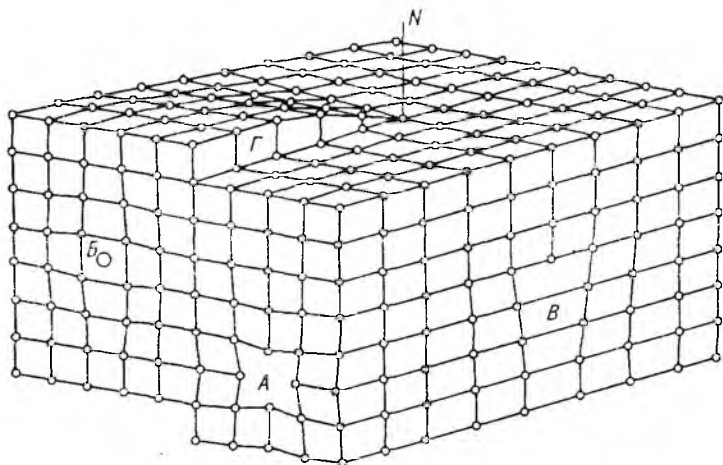


Рис. 73. Типы дефектов кристаллических структур: точечные дефекты — вакансии (А), внедрение атома в междузлие (В); линейные дефекты — краевая дислокация (В), винтовая дислокация (Г)

Объемные дефекты — пустоты, поры, включения группировок частиц другой фазы и т. д.

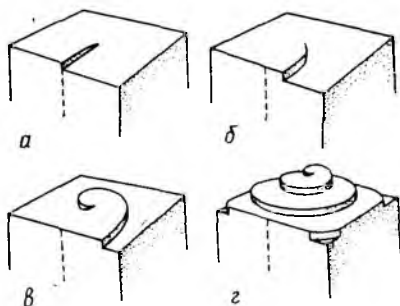


Рис. 74. Схема спирального роста кристалла

Дефекты, присутствующие в кристаллах всегда, существенно влияют на те или иные физические свойства. Поэтому, варьируя количество дефектов вводом определенных примесей при выращивании кристаллов или изменением температурного режима кристаллизации, можно целенаправленно изменять их физические свойства. Например, определенные комплексы структурных дефектов обуславливают окраску многих минералов. Точечные дефекты влияют на электропроводность кристаллов; движение за-

ряженных точечных дефектов при наложении электрического поля определяет ионную проводимость в кристаллах. Дефекты могут оказывать влияние и на внешний облик кристаллов. Поэтому структурные дефекты и свойства, на которые они влияют, следует рассматривать в совокупности.

IV.6. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ВНЕШНИЙ ОБЛИК КРИСТАЛЛОВ

Как уже говорилось, внешняя форма кристаллов является отражением их внутреннего строения, состава и условий кристаллизации.

Наблюдая за ростом кристаллов, можно увидеть, что они увеличиваются в размерах путем разрастания граней, при этом грани перемещаются от центра роста кристалла параллельно самим себе. Параллельным ростом граней объясняется основная особенность кристаллов — постоянство углов между растущими гранями. Скорость, с которой грань перемещается за единицу времени в перпендикулярном к ней направлении, называется *нормальной скоростью роста грани*.

Среди многих попыток объяснить возникновение на кристалле тех или иных граней в свое время наибольшее признание получило предположение О. Браве о том, что грани кристалла растут со скоростями, обратно пропорциональными плотностям их узловых сеток — ретикулярным плотностям (*закон Браве*).

На поверхности кристалла между частицами действуют два типа сил: в атомарном слое — *тангенциальные* и в направлении, перпендикулярном слою, — *радиальные (нормальные)*. В сетках с наибольшей плотностью материальных частиц тангенциальные силы преобладают над нормальными. Скорость роста в этом случае невелика; грани, характеризующиеся меньшей плотностью, растут быстрее за счет преобладания в них нормальных сил.

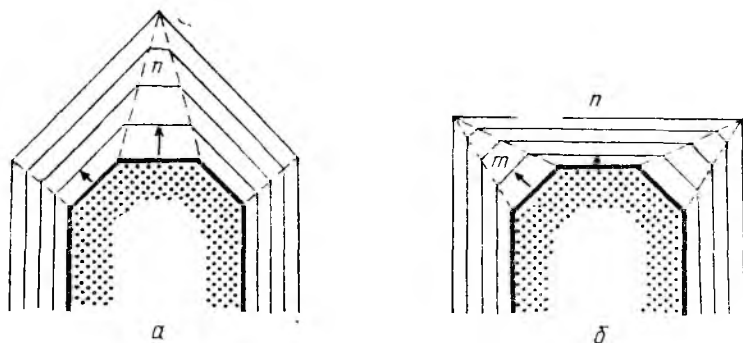


Рис. 75. Схема зарастания быстро растущих граней кристалла

Поскольку грани разных простых форм растут с различными скоростями, что зависит от их атомного строения, то нередко можно наблюдать зарастание некоторых граней. На рис. 75 изображены два исходных одинаково ограниченных кристалла. Нетрудно увидеть, что зарастание одних граней и развитие других связано с различными их скоростями роста. Так, в первом случае (а) скорость роста грани n превышает скорость роста грани m , во втором случае (б) — наоборот. В результате быстро растущие

границы постепенно выклиниваются и в конце концов зарастают, увеличиваются же в размерах медленно растущие грани.

Отсюда можно сделать вывод о том, что огранка кристалла определяется медленно растущими гранями, и сама форма кристаллов — это поверхность скоростей роста кристалла в данных конкретных условиях.

Форма кристаллов часто бывает сильно искажена и не соответствует их кристаллической структуре. Так, кубические кристаллы NaCl, лежащие на дне кристаллизатора, приобретают уплощенную форму, что связано с неравномерным поступлением питающего раствора к граням растущего кристалла, а значит, и с разными скоростями их роста. Но форма кристалла искажается даже в том случае, если он подвешен и омывается маточным раствором со всех сторон. Это связано с тем, что вокруг растущего кристалла образуется область пониженной концентрации за счет осаждения части растворенного вещества на его поверхность. Вблизи кристалла плотность такого раствора понижается, и он поднимается вверх в виде струй, называемых *концентрационными потоками* (рис. 76, а). В процессе растворения благодаря повышению концентрации пограничного

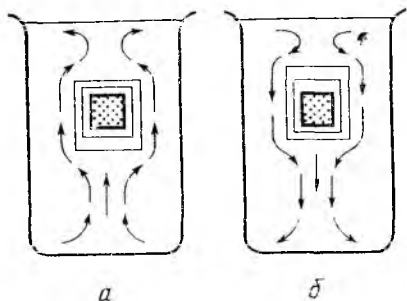


Рис. 76. Направление концентрационных потоков при росте (а) и растворении (б) кристаллов

с кристаллом слоя раствора, а следовательно, и плотности возникают нисходящие концентрационные потоки (рис. 76, б). Такое движение раствора приводит к неравномерному снабжению питательным материалом разных граней кристалла. Подача восходящим потоком новых порций питательного материала вызывает ускоренный рост нижней грани кристалла (рис. 76, а). При растворении недосыщенный раствор поступает к верхней грани, способствуя ее растворению (рис. 76, б).

Помимо концентрационных потоков, обусловленных своим возникновением градиенту концентрации раствора при росте и растворении кристалла, на облик кристалла оказывают существенное влияние или поглощением тепла, сопровождающим кристаллизацию.

Ослабить воздействие потоков можно непрерывным перемешиванием раствора, например вращением самого кристалла в растворе, чем достигается равномерное поступление питательного материала ко всем граням растущего кристалла. Такой способ называется *динамическим методом выращивания кристаллов*.

К вопросам влияния окружающей среды на форму кристалла можно подойти и с позиций симметрии, т. е. рассмотреть взаимосвязь симметрии кристалла с симметрией среды, в которой он

развивается. Впервые на эту взаимосвязь обратил внимание в 1894 г. французский физик П. Кюри, сформулировавший универсальный принцип — *принцип Кюри*, согласно которому любой развивающийся объект (в частности, растущий кристалл) сохраняет лишь те свои элементы симметрии, которые оказываются общими как для него, так и для среды (питающего раствора), в которой он развивается.

Все элементы симметрии растущего кристалла сохраняются независимо от его ориентации, если симметрия среды соответствует симметрии шара ($\infty L_\infty \infty PC$), ибо каждому элементу симметрии кристалла найдется соответствующий элемент симметрии среды. Если симметрия среды отвечает симметрии цилиндра ($L_\infty \infty L_2 \infty PC = \infty / mmm$) или конуса ($L_\infty \infty P = \infty mm$), то часть элементов симметрии кристалла может не проявиться в его внешней форме (принцип диссимметрии, т. е. искаженной симметрии).

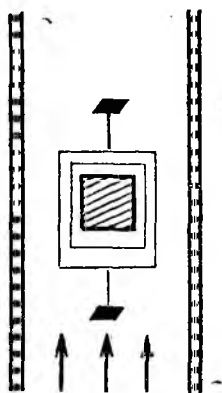


Рис. 77. Иллюстрация закона Кюри

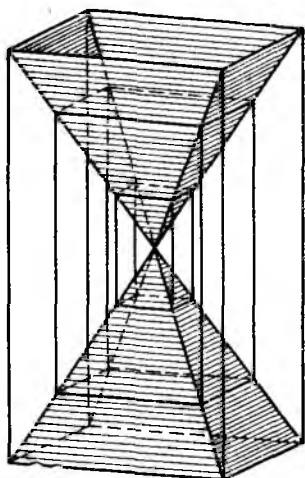


Рис. 78. Пирамиды роста граней в кристалле (по Г. Г. Леммлейну)

Например, если кристалл NaCl симметрии $\overline{m3m} = 3L_4 4L_3 6L_2 9PC$ растет в движущемся потоке (симметрия конуса) и с направлением движения потока L_∞ совпадает одна из осей L_4 , то сформированный кристалл будет иметь симметрию $L_4 4P$ (рис. 77). Если кристалл ориентирован относительно оси L_∞ потока по одной из осей L_3 , то его симметрия будет $L_3 3P$ и т. д.¹³

¹³ Универсальность принципа Кюри можно продемонстрировать на примере растений или животных. «То, что растет или движется по вертикали, — говорят видный советский кристаллограф И. И. Шафрановский, — имеет радиаль-

Кристаллы очень чутко реагируют на многочисленные внешние факторы (температуру, давление, симметрию и химизм среды) не только изменением своего габитуса, но и появлением ряда других признаков, анализ которых может дать информацию об истории развития кристаллов — их онтогении. Признаки, указывающие на условия образования и роста кристаллов, называются *типоморфными*. Например, грани разных простых форм захватывают примеси из маточного раствора в различных количествах. В результате кристалл оказывается как бы разбитым на секторы — *пирамиды роста* (рис. 78), основанием которых служат грани кристалла, а вершинами — точки, совпадающие с началом кристаллизации. Неравномерное распределение примеси по пирамидам роста приводит к *секториальному строению*, которое можно увидеть в кристаллах топаза $Al_2[SiO_4](F, OH)_2$, аметиста SiO_2 и других минералов.

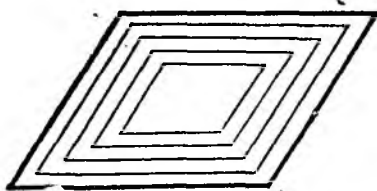


Рис. 79. Схема зонального строения кристалла

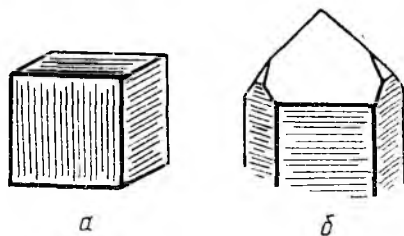


Рис. 80. Характерная штриховка на гранях кристаллов различных минералов (по Е. К. Лазаренко): а — пирита, б — кварца

Если условия роста (например, температура, химический состав среды и т. д.) меняются периодически, то кристалл приобретает *зональное строение* (рис. 79). Зоны роста могут отличаться по окраске, прозрачности, наличию включений. Например, в кристаллах турмалина нередко наблюдается чередование разноокрашенных зон: розовых, зеленых, коричневых, по которым можно воссоздать облик кристалла в разные периоды его развития.

В качестве включений могут выступать не только твердые частицы, но и жидкие, и газообразные, и газовой-жидкие в виде пузырьков. Обычно это включения той среды, в которой шла кристаллизация.

Из захваченных в процессе роста кристалла капелек маточного раствора при остывании может выделиться газовая и даже кристаллическая фаза другого вещества, т. е. они потеряют свою однородность. Поэтому, нагревая кристалл до момента гомогенизации содержимого пузырьков, можно определить температуру

но-лучевую симметрию (симметрию ромашки); то, что растет или движется горизонтально или наклонно относительно земной поверхности, характеризуется симметрией листка (т. е. обладает единственной плоскостью симметрии — P).

кристаллизации, а следовательно, и условия кристаллообразования.

Исследуя состав газовой-жидких включений, можно установить химический состав минералообразующего раствора. Химизм среды и характерные примесные элементы являются основным (после структурного) фактором, влияющим на облик кристаллов. Еще в 1783 г. Роме де Лиль впервые обратил внимание на то, что кристаллы NaCl , растущие из чистого раствора в виде кубов, меняют свою форму на октаэдрическую при добавлении в раствор мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Кристаллы по-разному реагируют на присутствие примесей в кристаллообразующей среде. Так, в одних случаях примеси могут либо захватываться кристаллом в виде механических включений, либо (как в случае раствора NaCl и мочевины) отторгаться, скапливаясь у определенных граней и этим уменьшая скорость их роста, а значит, изменяя соотношение скоростей роста разных граней и как следствие форму кристаллов. Эта особенность — отторжение примесей — с давних пор используется как один из методов очистки вещества путем кристаллизации. В других случаях, если атомы примеси близки по химизму и размерам частиц, слагающих кристалл, они могут встраиваться в его структуру без ее нарушения: заменять атомы структуры, образуя кристаллы смешанного состава — твердые растворы. Такие примеси называются *изоморфными* и практически не влияют на форму кристаллов.

IV.7. МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РЕАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ

IV.7.1. Скульптура граней кристаллов

На изменение внешних условий кристаллы реагируют не только искажением своей формы, но и появлением на гранях различных образований в виде слоев и спиралей роста, вициналей — холмиков роста, штриховки, фигур растворения (травления) и т. п. Такая скульптура может отражать симметрию грани, на которой она возникла, и являться чутким индикатором условий кристаллизации.

Наиболее распространенной морфологической особенностью кристаллов является *штриховка* на гранях, которая связана с определенным механизмом роста. Хорошо известна штриховка граней пирита FeS_2 (рис. 80, а). Штрихи, параллельные ребрам куба, представляющие собой фрагменты граней пентагон-додекаэдра, указывают не только на истинную симметрию кристаллов пирита — $m\bar{3}$, но и на быструю смену условий кристаллизации при их образовании: кристаллы пирита осадочного происхождения имеют гладкие грани, гидротермального — грани с четкой штриховкой.

Для призматических граней кварца также характерна штриховка (рис. 80, б), образованная фрагментами граней ромбоэдра.

Иногда на поверхности граней образуются пологие холмики роста, появление которых объясняется наличием механических примесей, выходом винтовых дислокаций и другими факторами. Такие вицинальные холмики имеют самую разнообразную форму и ориентацию. Их можно увидеть на гранях везувиана (вилуита) $\text{Ca}_{10}(\text{Mg, Fe})_2\text{Al}_4(\text{OH})_4(\text{SiO}_4)_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$ (рис. 81), турмалина $\text{Na}(\text{Me})_3\text{Al}_6[(\text{OH})_{1+3}(\text{BO}_3)_3]\text{Si}_6\text{O}_{18}$, где $\text{Me}=\text{Mg, Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, (\text{Li, Al})$ и многих других минералов.

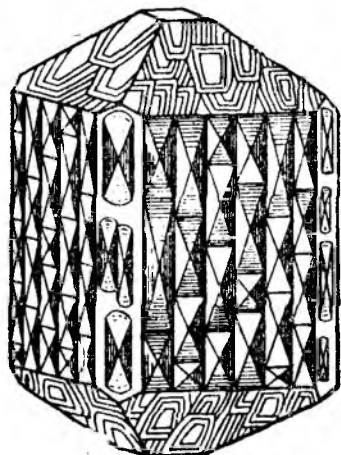


Рис. 81. Вицинали на гранях кристалла везувиана

Реальную симметрию кристаллов можно выявить не только по *фигурам роста*, но и по *фигурам травления*, образующимся при растворении кристаллов. Подобрав соответствующий растворитель и нанеся его капли на разные по симметрии грани кристалла, получим фигуры растворения, отличающиеся по форме и указывающие на их истинную симметрию (рис. 82).

Анизотропия скоростей роста граней кристалла приводит к образованию выпуклых многогранников, тогда как анизотропия скоростей растворения — к образованию отрицательных форм — многогранных углублений — *фигур растворения*. На гранях природных кристаллов такие фигуры приурочены к наиболее уязвимым точкам поверхности кристалла — дефектам.

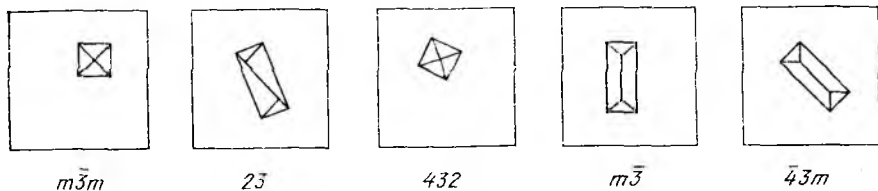


Рис. 82. Схематическое представление фигур травления на гранях куба

Если кристалл целиком поместить в ненасыщенный раствор, он сразу начнет растворяться, причем в первую очередь наиболее выступающие его части — вершины и ребра, вследствие чего кристалл приобретает округлую форму (рис. 83). Кристалл, искаженный процессами растворения, будучи помещенным в соответствующую пересыщенную среду, начинает восстанавливать свою плоскогранную форму — «залечивать» искажения. Этот процесс приводит к тому, что кристалл окажется ограненным важнейшими для него формами.

IV.7.2. Формы роста кристаллов

В природе можно встретить кристаллы самой причудливой формы. Так, при различных отклонениях от идеальных условий кристаллизации (например, в вязких, загрязненных или сильно пересыщенных средах) вырастают экзотические образования —

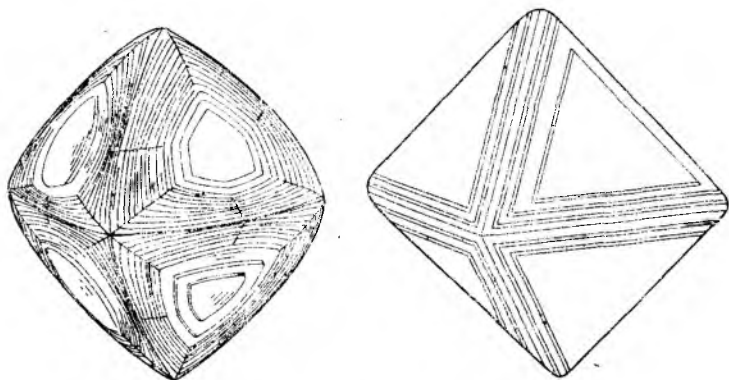


Рис. 83. Фигуры растворения на гранях кристаллов алмаза

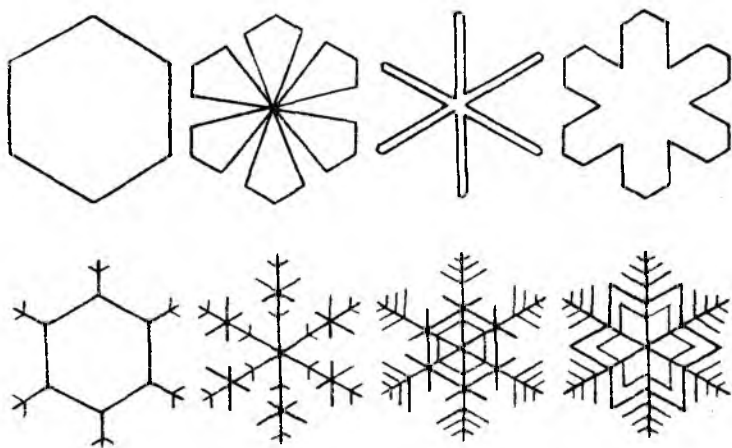


Рис. 84. Восемь основных типов снежинок (по У. Накай)

скелетные формы и *дендриты* (греч. дендрон — дерево), причем скелетные формы — это монокристаллы, а дендриты — поликристаллические агрегаты. Главная причина образования таких форм — более интенсивный подток питающего вещества к выступающим частям кристалла (вершинам и ребрам), нежели к граням, которые в результате этого отстают в росте. Кристалл, как бы стремясь навстречу питательной среде, быстро наращивает массу ценой искажения формы. Наиболее эффектным примером

скелетных форм служат снежинки (рис. 84), каждая из которых является монокристалльным образованием и, будучи помещенной в подходящие условия, может регенерировать в полиэдрическую форму. Дендритные формы характерны для самородных металлов — золота, меди, серебра и других веществ. Это и «ледяные узоры» на окнах, и ветвистые образования на стенках трещин горных пород (рис. 85).

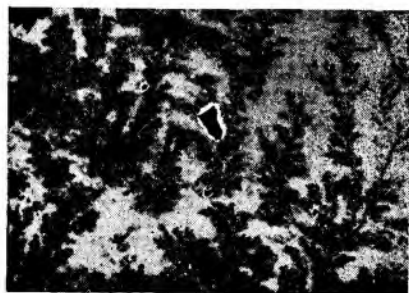


Рис. 85. Дендритные формы роста окислов марганца

Одной из распространенных форм являются *нитевидные образования* («кусы») — такие кристаллы, сечение которых в сотни раз меньше их длины. Форма нитевидных кристаллов определяется как их структурой, так и условиями кристаллизации, особенно тогда, когда направлению наиболее интенсивных сил связи в структуре кристалла не противоречит симметрия окружающей среды. Особенностью нитевидных

кристаллов является их высокая прочность, во много раз превосходящая прочность обычных кристаллов тех же веществ, химическая стойкость. Причина этого — их низкая дефектность.

В природе широко известны нитевидные кристаллы турмалина, цеолитов, рутила TiO_2 , антимонита Sb_2S_3 и др. Причем если нити перечисленных минералов как бы пронизывают другие кристаллы, например кальцита $CaCO_3$, кварца SiO_2 , флюорита CaF_2 , то такие образования называются *волосатиками*.

Кристаллизационное давление нитевидных кристаллов очень велико (большая длина при малом сечении). Этим во многих случаях объясняется выталкивание обломков пород при росте параллельных ледяных волокон в почве.

Своеобразными формами минеральных выделений являются *сферолиты* — радиально-лучистые агрегаты, состоящие из многочисленных волокон — кристаллитов. Образование сферолитов связывают, как правило, с расщеплением монокристаллов в процессе роста (сферокристаллы), а также с ростом отдель-

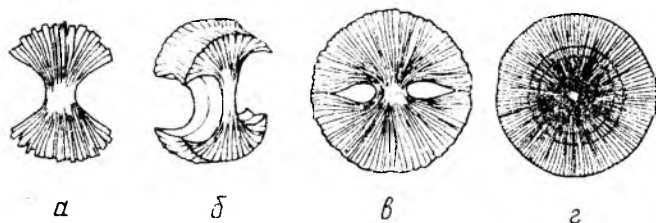


Рис. 86. Схема расщепления кристалла во время роста с образованием сферокристалла (а—в); сферолит (г)

ных монокристалльных волокон, выходящих радиально из одного центра кристаллизации, каждое из которых — огранный самостоятельно индивид (рис. 86). Морфологически такие образования трудноразличимы.

Сферолиты характерны для ряда минералов, например кальцита CaCO_3 , арагонита CaCO_3 и др. Их можно увидеть при кристаллизации (зарухании) стекол или опалов SiO_2 , образующихся из коллоидно-дисперсных масс.

Итак, можно сделать вывод о том, что форма кристалла определяется, с одной стороны, его внутренним строением — кристаллической структурой, которая как бы диктует все многообразие возможных форм, а с другой — внешними условиями. И форма растущего кристалла представляет собой результат взаимодействия этих двух факторов.

IV.7.3. Сrostки кристаллов

Помимо монокристаллов в природе часто встречаются их сrostки (агрегаты) — *незакономерные и закономерные*.

Незакономерные срастания кристаллов. К *незакономерным* сrostкам можно отнести любые минеральные агрегаты со случайной ориентировкой кристаллических зерен: металлы, кристаллические горные породы, такие, как граниты, гнейсы, мраморы и другие, в которых иногда проявляется известная степень упорядоченности (текстура). К таким *незакономерным* сrostкам помимо ранее описанных сферолитов можно отнести *друзы и щетки* — группы кристаллов, выросших одним концом на общее основание (рис. 87). Друзы в своем развитии проходят несколько стадий: вначале ориентированные на подложке кристаллы развиваются равномерно; затем, разрастаясь, они соприкасаются друг с другом, и развитие кристаллов с направлением преимущественного роста, ориентированным параллельно или под косыми углами к подложке, замедляется или прекращается совсем. Преимущественное развитие получают лишь те кристаллы, направление максимальной скорости которых перпендикулярно к подложке. Такой процесс, названный А. В. Шубниковым *принципом геометрического отбора*, приводит к уменьшению числа растущих индивидов и при-

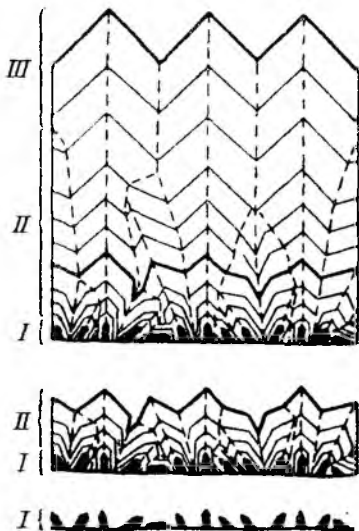


Рис. 87. Схема образования друзы и щетки в результате геометрического отбора:
I — рост отдельных кристаллов; II — друза; III — щетка

мерно одинаковой их ориентации, т. е. возникновению на конечной стадии *щетки*.

В виде друз часто встречаются кристаллы горного хрусталя SiO_2 , барита BaSO_4 , топаза $\text{Al}_2[\text{SiO}_4](\text{F}, \text{OH})_2$, кальцита CaCO_3 , арагонита CaCO_3 и других минералов.

Закономерные сростания кристаллов, в которых составляющие индивиды расположены вполне определенно, делятся на три типа: параллельные, эпитаксические и двойниковые.

Параллельные сростки образуются одинаково ориентированными индивидами.

Эпитаксические сростания кристаллов. Эпитакия (греч. эпи — на и таксис — расположение в порядке) — это закономерно ориентированное нарастание кристаллов одного минерала на поверхность другого. Если на грань кристалла нарастают несколько индивидов, то они часто оказываются параллельно ориентированными. Основным условием существования эпитаксических пар служит сходство кристаллических структур, выраженное в соразмерности отдельных атомных слоев (сеток), по которым происходит сростание.

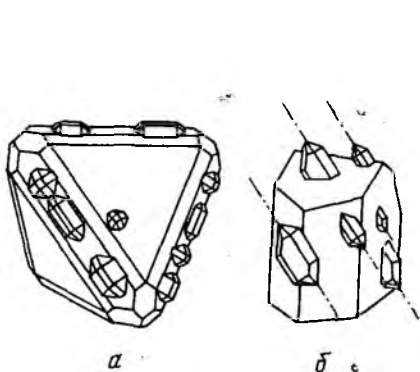


Рис. 88. Эпитаксическое нарастание халькопирита на тетраэдрит (а) и кварца на полевой шпат (б — по А. Е. Ферсману)

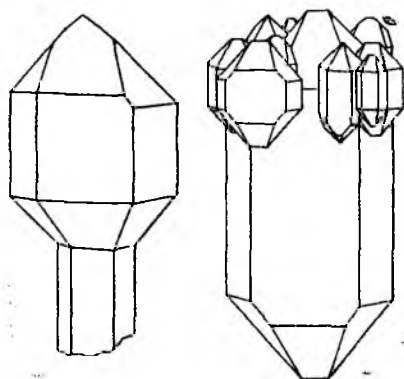


Рис. 89. Скипетровидные кристаллы кварца

В природе встречено большое количество эпитаксических сростаний минералов. Наиболее известны нарастания кристаллов рутила на гематит Fe_2O_3 (сагенитовые треугольники), галенита PbS на сфалерит ZnS , диаспора $\text{AlO}(\text{OH})$ на корунд Al_2O_3 , кианита $\text{Al}_2[\text{SiO}_4]\text{O}$ на ставролит $\text{Al}_2\text{Fe}^{2+}[\text{O}|\text{OH}|\text{SiO}_4]_2$, прорастания кварца и полевого шпата, образующие «письменный гранит» (рис. 88).

Если происходит ориентированное нарастание кристаллов одного и того же минерала, такое явление называется *автоэпитаксией*. Примером может служить скипетровидный кристалл кварца

(рис. 89), где на призматическом кристалле первого поколения образуется новый индивид другой формы, а часто и другой окраски, что связано с изменением условий кристаллизации. Следует отметить, что при автоэпитаксиальном срастании структура одного индивида является продолжением структуры другого.

В настоящее время явление эпитаксии широко используется в технологии современной микроэлектроники — при выращивании тонких полупроводниковых пленок. Путем последовательного наращивания эпитаксиальных пленок образуется так называемая сэндвич-структура, на основе которой создаются интегральные схемы.

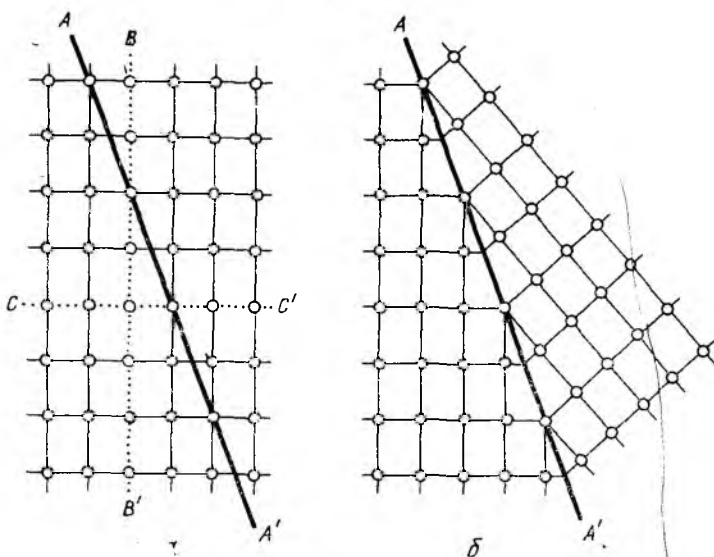


Рис. 90. Схема образования двойника:
 AA' — возможная плоскость двойникования; BB' и CC' — реальные плоскости симметрии структуры — не могут служить двойнивающими

Двойниковые срастания кристаллов. Двойником называется закономерный сросток двух кристаллов одного минерального вида, в котором плоскость срастания для каждого из них играет одну и ту же кристаллографическую роль, т. е. принадлежит обоим индивидам. Но если в параллельных сростках структуры обоих индивидов продолжают друг друга по обе стороны поверхности срастания, т. е. могут быть связаны параллельным переносом, то в двойниках они связаны одной из операций симметрии: поворотом на 180° , отражением в плоскости или инверсией (рис. 90). Таким образом, двойнивающими элементами будут либо ось 2-го порядка (2), либо плоскость симметрии (m), либо центр инверсии (i). При этом двойнирующие элементы симметрии не должны совпа-

дать с элементами симметрии индивидов, иначе будет иметь место параллельный сросток.

Кроме *двойников срастания*, в которых составляющие двойник кристаллы лишь соприкасаются и как бы полностью отделены друг от друга плоскостью срастания (рис. 91, 1, 5, 6, 7, 12), известен другой тип — *двойники прорастания*, в которых индивиды как бы взаимно проникают друг в друга (рис. 91, 2, 3, 4, 8, 9, 10, 11).

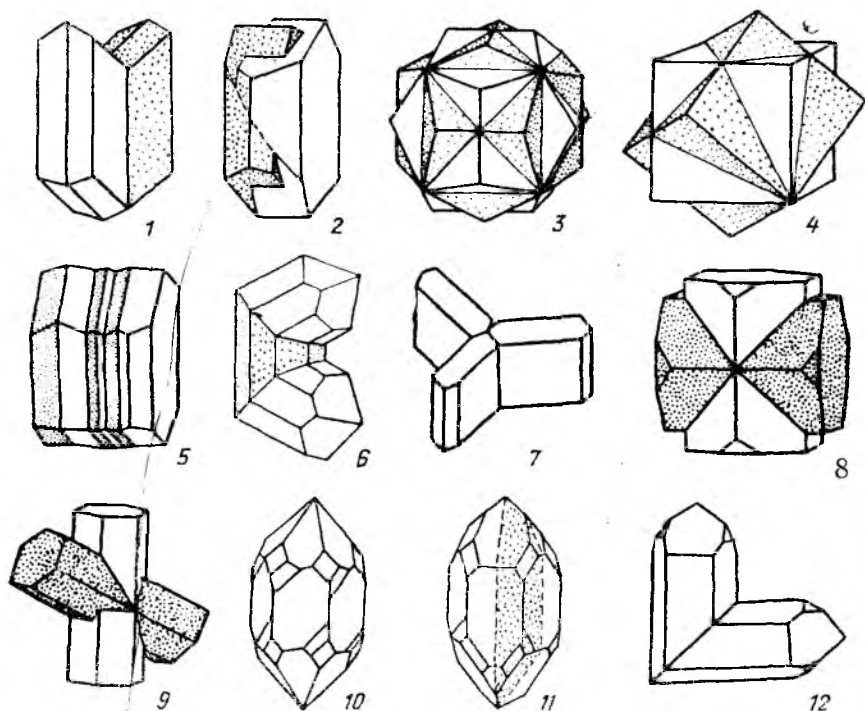


Рис. 91. Наиболее распространенные двойники некоторых кристаллов: 1 — двойник гипса «ласточкин хвост»; 2 — карлсбадский двойник полевого шпата; 3 — двойник пирита «железный крест»; 4 — двойник флюорита по «шпинелевому закону»; 5 — двойник плагиоклаза; 6 — коленчатый тройник рутила; 7 — арагонитовый тройник; 8—9 — двойники ставролита; 10 — дофинейский двойник кварца; 11 — бразильский двойник кварца; 12 — японский двойник кварца

В зависимости от числа двойникующихся индивидов образуются кроме собственно двойников тройники, четверники и т. д. Если при срастании нескольких кристаллов способ двойникования многократно повторяется и двойникующие элементы оказываются параллельными друг другу, то в двойниковом положении находятся лишь соседние индивиды, а следующие через один — взаимно параллельны. Такой двойник называется *полис* «тетическим

(рис. 91, 5). Если двойнивающие элементы непараллельны, то возникают *коленчатые* или *циклические двойники* (рис. 91, 6).

В зависимости от взаимной ориентировки индивидов, т. е. от типа и ориентации двойнивающего элемента симметрии, различают разные способы — *законы двойникования*. Причем один и тот же минерал может двойниковаться по различным законам. Некоторые из наиболее характерных и распространенных законов двойникования получили собственные имена (обычно по названиям минералов или месту первой находки двойника).

Для моноклинных кристаллов гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ характерны двойники сростания (по плоскости $\{100\}$) — «ласточкин хвост» (рис. 91, 1).

Для полевых шпатов — плагиоклазов — характерен альбитовый закон (двойниковая ось L_2 перпендикулярна (010)), часто приводящий к образованию полисинтетических двойников (рис. 91, 5). Среди калиевых полевых шпатов (ортоклаз) наиболее распространен карлсбадский закон (двойнивающая ось $L_2 \perp (001)$) (рис. 91, 2).

Для кристаллов арагонита CaCO_3 , виверита BaCO_3 , стронцианита SrCO_3 и ряда других карбонатов типичны тройники по арагонитовому закону, где двойнивающей плоскостью является грань $\{110\}$ ромбической призмы (рис. 91, 7). Такие двойники имитируют гексагональную симметрию.

Крестообразные двойники ставролита $\text{Al}_2\text{Fe}^{2+}[\text{O}|\text{OH}|\text{SiO}_4]_2$ (греч. ставрос — крест) дали минералу его название (рис. 91, 8, 9).

Рутил-касситеритовый закон двойникования приводит к образованию коленчатых и циклических двойников (рис. 91, 6) — шестерников и восьмерников (двойникование по плоскости $\{011\}$).

Среди многочисленных законов двойникования кварца наиболее известны: дофинеийский закон, когда двойнивающим элементом является ось L_2 , совпадающая с осью L_3 , и взаимно проникающие индивиды могут быть оба либо «правыми», либо «левыми» (рис. 91, 10); бразильский закон, когда «правый» кристалл сростается (прорастает) с «левым» по плоскости $\{1\bar{1}20\}$ (рис. 91, 11); японский закон — сростание по грани бипирамиды $\{11\bar{2}1\}$ (рис. 91, 12).

Для кубических кристаллов характерны двойники по пиритовому закону, когда два пентагон-додекаэдра $\{210\}$ прорастают друг друга (плоскость двойникования (110)), образуя «железный крест» (рис. 91, 3). В двойниках по шпинелевому закону двойнивающим элементом симметрии служит плоскость (111) (рис. 91, 4) или ось $[111]$.

Граница сростания двух индивидов двойников не всегда плоская, а часто имеет неправильную конфигурацию, которая легко может быть выявлена травлением.

Причин двойникования много: это и структурные дефекты растущих кристаллов, и наличие химических примесей, и перестрой-

ки при фазовых переходах, и механическое давление и т. д. Таким образом, двойникование является реакцией растущего кристалла на изменяющиеся условия кристаллизации.

IV.7.4. Симметрия двойников

При определении симметрии двойников и их стереографическом проектировании удобно обратиться к *группам антисимметрии* — группам черно-белой симметрии (см. 1.8), воспользовавшись для обозначения двойникующих элементов симметрии символом, принятой в этих группах: $2 \text{ дв.} = 2'$, $\bar{2} \text{ дв.} (=m \text{ дв.}) = \bar{2}' (=m')$ и $\bar{2} \text{ дв.} (=1 \text{ дв.}) = \bar{2}' (=1')$.

Взаимодействие двойникующих элементов ($2'$, $\bar{2}'$, $\bar{2}'$) с элементами группы симметрии индивида порождает новую группу симметрии — двойниковую, соответствующую данному закону двойникования. Однако образующаяся двойниковая группа может содержать не все элементы симметрии монокристалла, а лишь те, которые при взаимодействии с двойникующим элементом симметрии приведут к кристаллографическому классу симметрии.

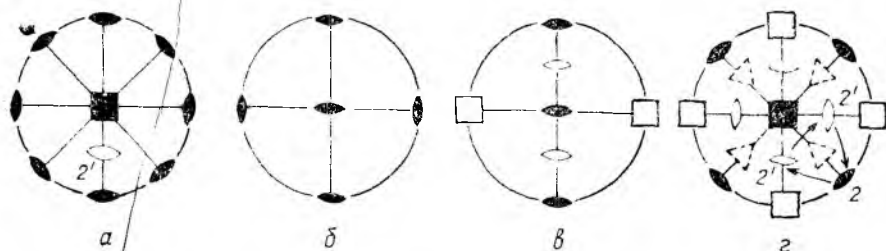


Рис. 92. Определение группы симметрии двойника:
a — группа симметрии монокристалла 422 и позиция двойникующей оси $2'$ ($\varphi=90^\circ$, $\rho=45^\circ$); *б* — стереограмма сохранившейся подгруппы — 222; *в* — группа симметрии двойника — $4'22'$; *г* — результат взаимодействия двойникующей оси $2'$ с неверно определенной сохранившейся подгруппой — 422

Например, если в группу симметрии тетрагонального кристалла 422 ввести двойникующую ось $2'$, занимающую позицию с $\varphi=90^\circ$ и $\rho=45^\circ$ (рис. 92, *a*), то кристаллографически совместимыми с ней окажутся оси 2_x (угол между 2_x и $2'$ равен 45°), 2_y (угол между 2_y и $2'$ равен 90°) и ось 2_z (входящая в качестве составляющей в ось 4_z), т. е. сохранившейся подгруппой группы 422 будет — 222 = $2_x 2_y 2_z$ (рис. 92, *б*).

Взаимодействие элементов симметрии сохранившейся подгруппы с двойниковой осью $2'$ приведет к следующему: $2_x \cdot 2' = 2_x \cdot 2' = 4'_y$, т. е. двойниковая группа — $4'22' = 4'_y 2_x = 2'$ (рис. 92, *в*). Заметим, что порядок получившейся двойниковой группы $4'22'$ ($=8$) в 2 раза превышает порядок сохранившейся подгруппы 222 ($=4$) (как и следовало ожидать, ибо в подгруппу 222 введен двойникующий — удваивающий элемент симметрии — $2'$!).

В случае сохранения всех элементов симметрии исходной группы 422 их взаимодействие с двойникоующей осью 2' привело бы к такому расположению осей (рис. 92, з) 2-го и 4-го порядков ($L'_2 \xrightarrow{L_4} 4L'_2$; L_{2z} (в $L_{4z}) \cdot L'_2 \rightarrow L'_{4y}$; $L'_{4y} \xrightarrow{L_4} L'_{4x}$), при котором, казалось бы, должны возникнуть оси L_3 ($L'_2 \cdot L'_2$). Однако такие оси

«связали» бы между собой разнородные оси: двойникоующие и исходные: 2'—2' и 2—2', 4'—4' и 4—4', т. е. привели бы к абсурду.

Если в качестве исходного взять класс симметрии $C_4=4$ и при положении двойникоующей оси 2', как и в предыдущем случае, сохранить 2_z , входящую в ось 4_z , то снова возникнет двойниковая группа $4'22' = 4'_y 2_z 2'_x$. Однако порядок этой двойниковой группы (=8) окажется не в 2, а в 4 раза выше порядка сохранившейся подгруппы (=2). Следовательно, в этом случае ось 2_z не переходит в двойниковую группу, т. е. сохранившаяся подгруппа — 1, двойниковая — 2'.

В том случае, когда двойниковый элемент симметрии проходит через центр кристалла, в группу симметрии двойника перейдет максимальное количество элементов симметрии исходной группы, т. е. возникнет полная двойниковая группа, характеризующая двойники прорастания. Например, в бразильском двойнике кварца (см. рис. 91, 11) двойниковая плоскость P' проходит через точку пересечения осей симметрии (рис. 93, б). Поэтому

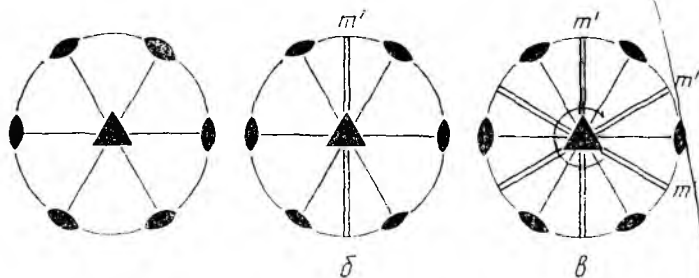


Рис. 93. Определение группы симметрии двойника прорастания — бразильского двойника кварца: а — группа симметрии монокристалла — 32; б — позиция двойникоующей плоскости — m' ; в — группа симметрии двойника — $3'm'$

в двойниковую группу перейдет весь комплекс элементов симметрии кристалла (рис. 93, а), т. е. сохранившейся подгруппой будет сама группа 32. Взаимодействие группы 32 с двойникоующей плоскостью P' приведет к двойниковой группе $L_3 3 L_2 3 P' C'$ (рис. 93, в). Если двойникоующие элементы симметрии не проходят через центр кристалла, то в двойниковую группу перейдет меньше элементов симметрии. При этом симметрия полученных

двойников, называемых *двойниками срастания*, будет ниже симметрии двойников прорастания.

Такие двойники характерны для кристаллов гипса («ласточкин хвост», см. рис. 91, 1). Симметрия монокристалла гипса — L_2PC . Если ввести двойникуюющую плоскость P' , параллельную оси L_2 , но не проходящую через центр инверсии, то с ней способна взаимодействовать лишь зеркальная плоскость кристалла. Отсюда симметрия двойника L'_2PP' (рис. 94).

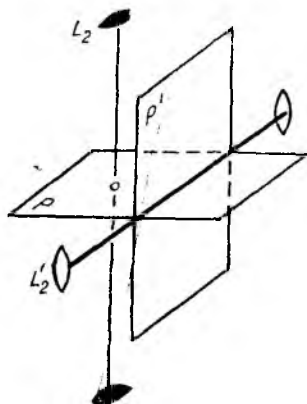


Рис. 94. К определению группы симметрии двойника срастания гипса

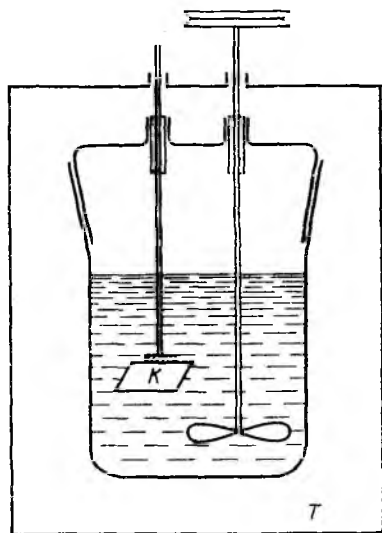


Рис. 95. Схема опыта по выращиванию кристалла из растворов (K — кристалл, T — термостат)

Исследуя в каждой группе симметрии различные позиции двойникующих элементов, можно вывести все законы двойникования. При этом целесообразно пользоваться стереографической проекцией.

IV.8. КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О МЕТОДАХ ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ

К настоящему времени разработаны многочисленные методы выращивания кристаллов. В промышленности и лабораториях из паров, растворов, расплавов, из твердой фазы выращивают кристаллы, имеющие важное промышленное значение.

Рассмотрим некоторые из этих методов.

Методы выращивания кристаллов из растворов основаны на использовании зависимости концентрации вещества от термодинамических условий и заключаются в том, что из пересыщенного

раствора при понижении температуры или испарении растворителя выпадает излишек вещества в виде кристаллов. Рост кристалла происходит на помещенной в раствор затравке в статическом или динамическом режиме при сравнительно невысоких температурах (до 100°C) и нормальном давлении (рис. 95).

Этим способом выращивают, в частности, водно-растворимые сегнетоэлектрики — сегнетову соль $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (KNT), дигидрофосфат калия KH_2PO_4 (KDP), а также различные квасцы, селитру, сахар $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, галит NaCl и кристаллы других веществ.

Для выращивания кристаллов веществ, растворимость которых при обычных условиях мала, но резко повышается с увеличением температуры и давления, используют *гидротермальный метод*, имитирующий аналогичный природный процесс. Но если природные гидротермальные растворы загрязнены различными примесями, влияющими на качество вырастающих кристаллов, то в лабораторных условиях этим методом можно вырастить практически чистые бездефектные кристаллы. В частности, этот метод широко используется для получения кристаллов кварца SiO_2 , столь необходимых в радиотехнике, приборостроении, прикладной оптике, медицине и т. д. Кристаллизацию кварца проводят в герметически закрытых сосудах — автоклавах (рис. 96), выдерживающих значительные давления (до нескольких тысяч атмосфер) и температуры порядка $500\text{--}600^{\circ}\text{C}$.

Обломки природных кристаллов кварца — шихту — помещают в нижнюю часть автоклава, в верхней части которого подвешивается «затравка» — монокристалльная пластинка кварца. Автоклав заполняется определенным растворителем — щелочным раствором — и помещается в печь. В нижней зоне автоклава, которая нагревается сильнее, чем верхняя, шихта растворяется и вследствие температурного перепада между зонами роста и растворения в несколько десятков градусов раствор кремнезема поднимается в верхнюю менее нагретую часть, становится пересыщенным и отлагает на затравку избыток растворенного вещества. Охлаждаясь, раствор опускается вниз и растворяет новые порции шихты. Такой многократный процесс приводит к образованию весьма чистых и совершенных кристаллов кварца. При этом скорость роста достигает $0,1\text{--}1$ мм в сутки, а масса отдельных кристаллов — более десятка килограммов.

За последние десятилетия гидротермальным методом синтезированы многие другие природные минералы, такие, как исландский шпат CaCO_3 , рубин Al_2O_3 , изумруд $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, алюмосиликаты, вольфраматы, цинкит ZnO , оксиды и т. д.

Метод кристаллизации из раствора в расплаве используют в случае труднорастворимых в обычных жидкостях веществ либо разлагающихся при нагревании, либо плавящихся при высоких температурах. В качестве растворителя в этом методе служит расплав какой-либо легкоплавкой подвижной соли. Кристаллизация при этом происходит в открытой системе при атмосферном

давлении либо путем медленного охлаждения насыщенного раствора, либо путем испарения растворителя при постоянной температуре.

Кристаллизация из раствора в расплаве широко используется для получения полупроводниковых эпитаксиальных пленок, кристаллов шеелита (CaWO_4), флюорита (CaF_2), кальцита (CaCO_3), шпинели (MgAl_2O_4), александрита, корунда (Al_2O_3), Y-Al-, Y-Fe-гранатов ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$), изумруда и других соединений.

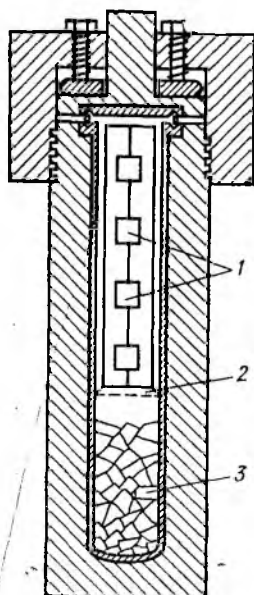


Рис. 96. Схема установки гидротермальной кристаллизации — автоклава:
1 — затравки монокристаллов; 2 — диафрагма; 3 — шихта

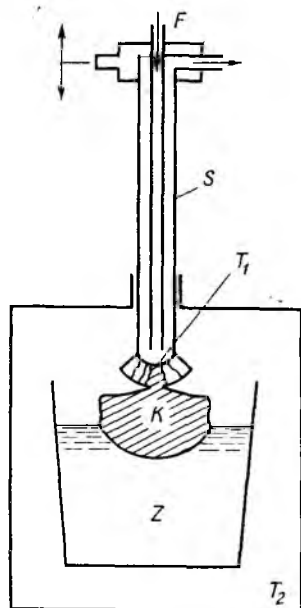


Рис. 97. Схема опыта по выращиванию кристалла из расплава (по Киропулосу) (температура $T_1 < T_2$):
K — кристалл, S — охлажденный стержень; F — охлаждающая жидкость; Z — тигель

Методы выращивания кристаллов из расплава используются в тех случаях, когда вещество плавится без разложения или когда в обычно применяемых растворителях практически не растворимо.

Кристаллизация из расплава во многом сходна с кристаллизацией из раствора и имеет много модификаций. В одних случаях кристалл-затравка растет над зеркалом расплава при постоянной температуре (*метод Дж. Чохральского*). При медленном подъеме

стержня — метод «вытягивания» — затравка вырастает в большой монокристалл с округленной внешней формой. Скорость, с которой кристалл растет из расплава (несколько десятков миллиметров в час), значительно превышает скорость роста из раствора. В других случаях граница роста располагается ниже зеркала расплава, и кристалл растет за счет охлаждения, осуществляемого через стержень, на конце которого закреплен погруженный в расплав кристалл (метод Киропулоса) (рис. 97). Этот метод используется для получения кристаллов щелочных галогенидов, фторфлогопита и др.

Существуют разновидности метода кристаллизации из расплава, в частности метод перемещения тигля (или печи) в температурном градиенте (метод Стокбаргера), сущность которого состоит в том, что тигель с расплавом перемещается в печи из высокотемпературной области в низкотемпературную. В результате этого на дне конусообразного тигля начинается кристаллизация, и вырастает монокристалл, имеющий форму сосуда, что не позволяет использовать этот метод для кристаллизации веществ, расширяющихся при затвердевании (германий, кремний и т. д.). Методом Стокбаргера были впервые получены монокристаллы оптического флюорита, а впоследствии этот метод стал применяться для выращивания полупроводниковых кристаллов и сегнетоэлектриков.

Метод зонной кристаллизации основан на свойстве растущего кристалла отталкивать посторонние примеси — самоочищаться. Поэтому этим методом можно выращивать особо чистые кристаллы либо такие, в которых примеси распределены равномерно по всему объему. В методе зонной плавки (метод Пфанна) на одном конце кристаллизатора, имеющего форму лодочки и загруженного исходным поликристаллическим материалом, помещают кристалл-затравку (рис. 98). Затем специальным нагревателем (1) расплавляют участок около затравки до оплавления ее поверхности, на которой по мере удаления зоны нагрева начинается кристаллизация. С постепенным перемещением расплавленной зоны вдоль слитка происходит его перекристаллизация в монокристалл. При этом примесь оттесняется растущим кристаллом. Многократным повторением такого процесса можно достичь значительной степени чистоты вещества.

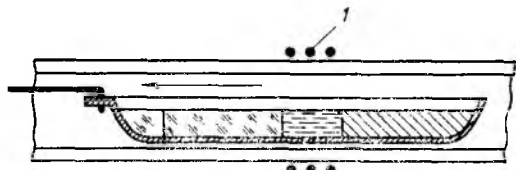


Рис. 98. Схема выращивания кристаллов из расплава по методу зонной кристаллизации (плавки)

Методы зонной кристаллизации многообразны и применимы для выращивания большого количества веществ: тугоплавких металлов (W, Mo, Ti и др.), неметаллов и даже органических веществ.

Существуют и бестигельные методы кристаллизации. Одним из них является широко распространенный и известный еще с начала века *метод плавления в пламени (метод Вернейля)*. Разработанный вначале для получения кристаллов корунда Al_2O_3 этот метод успешно применяется для выращивания ферритов группы шпинели, гранатов, сегнетоэлектрических кристаллов, оксидов и т. д.

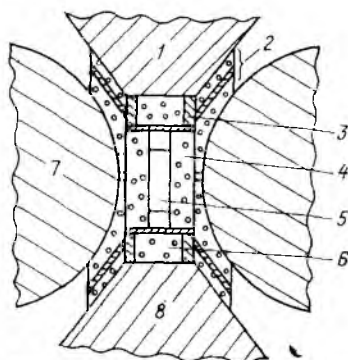
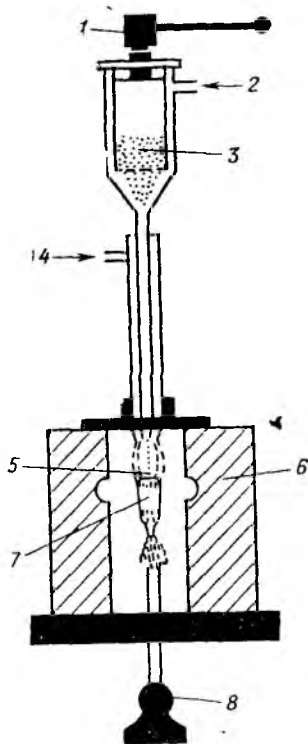


Рис. 100. Схема аппарата для синтеза алмаза:

1 — верхний поршень; 2 — уплотнение; 3 — электроввод; 4 — держатель образца; 5 — нагреваемый объем; 6 — изолятор; 7 — цилиндр; 8 — нижний поршень

Рис. 99. Аппарат Вернейля для выращивания рубинов методом плавления в пламени:

1 — молоточек; 2 — кислород; 3 — порошок глинозема; 4 — водород; 5 — пламя; 6 — изоляция; 7 — буля; 8 — поддержка

Процесс получения методом Вернейля кристаллов корунда состоит в следующем: шихта — порошок Al_2O_3 с добавлением окиси хрома (чтобы получить рубин) или окиси кобальта (для получения сапфира), — пропущенная в специальном устройстве (рис. 99) через пламя гремучего газа с температурой $\approx 2050^\circ C$, расплавляется и падает на кристаллическую затравку, разрастающуюся затем в корундовую монокристалльную «булю». Для снятия внутренних напряжений выращенные таким образом були подвергаются отжигу в течение нескольких часов при температуре $1980^\circ C$ в вакууме.

Наиболее сложной оказалась проблема получения кристаллов в области сверхвысоких температур ($>2000^\circ C$) и сверхвысоких давлений (>3000 атм). Более чем через 100 лет после первых

неудачных попыток современные технические средства позволили приблизиться к таким экстремальным условиям. В 1954 г. американскими исследователями Ф. П. Банди и другими, а несколько позже советскими физиками под руководством Л. Ф. Верещагина были получены первые синтетические алмазы.

Исходным материалом послужил графит с примесью металлов (Fe, Ni, Co, Mn и др.) в качестве катализаторов и растворителей одновременно, помещенный в специально сконструированную реакционную камеру с нагревателем и соответствующей термоизоляцией, расположенную между плитами гидравлического пресса (рис. 100). Сжатие под прессом всей камеры с параллельным повышением температуры приводит к образованию кристаллов алмаза, размеры которых не превышают 1—2 мм³.

Большинство выращенных кристаллов алмаза все еще уступают природным по качеству и размерам, но тем не менее производятся во многих странах в большом количестве и широко применяются в промышленности в качестве абразивов при бурении горных пород, обработке металлов и т. д.

В заключение следует упомянуть о возникновении в последние годы нового направления в синтезе кристаллов — **выращивание кристаллов в космических лабораториях**. В исключительно идеальных условиях невесомости и глубокого вакуума на космических станциях удается получать кристаллы высокой степени чистоты и структурного совершенства, прочность которых во много раз превышает прочность таких же кристаллов, выращенных в земных условиях.

**V.1. ПРЕДМЕТ КРИСТАЛЛОХИМИИ. ИСТОРИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ.
ЗАДАЧИ, РЕШАЕМЫЕ КРИСТАЛЛОХИМИЕЙ**

Кристаллохимия — это область знаний, ближе всего стоящая к химическим и физическим наукам и занимающая самостоятельное место среди наук о Земле. Эта наука изучает вопросы закономерности внутреннего строения кристаллического вещества, отражением которого является геометрически правильная внешняя форма, а также проблемы связи между строением кристалла и химическим составом, с одной стороны, и структурой и физическими свойствами — с другой. Ибо без знания атомного строения нельзя с точки зрения лишь химического состава понять многие свойства кристаллов.

В более широком аспекте в задачи кристаллохимии входит изучение свойств веществ и их поведения в различных физико-химических условиях: под воздействием высоких температур, давлений, магнитных и электрических полей и т. д. Значительна роль ее законов в развитии таких наук о Земле, как минералогия, петрография, геохимия. Без знания строения минералов, их симметрии невозможны современная минералогическая классификация, петрографическая систематика минералов, основанная на их оптических свойствах. Кристаллохимические законы лежат в основе распределения химических элементов в кристаллических фазах земной коры, а также способствуют решению таких кардинальных вопросов, как дифференциация и кристаллизация магмы.

Таким образом, кристаллохимия, являясь наукой о веществе и занимая промежуточное положение между двумя разделами классического естествознания — химией и кристаллографией, неразрывно связана с геологическими науками, а также с химией и физикой твердого тела.

Рождению кристаллохимии как науки способствовало открытие в 1912 г. немецким физиком М. Лауэ дифракции рентгеновских лучей на кристаллах, благодаря которому стало возможным получать сведения об атомном строении вещества. И если до этого времени ученые ограничивались выявлением связи между химическим составом кристаллов и их морфологией, то первые же успехи рентгеноструктурного анализа, подтвердившие теоретически выведенные еще в 1891 г. русским кристаллографом Е. С. Федоровым все законы расположения материальных частиц в кристаллическом пространстве — 230 пространственных групп

симметрии, — обеспечили кристаллохимическим идеям необычайно быстрое и глубокое развитие.

Основные положения этой молодой науки, разработанные в 20-х годах XX в. английскими физиками У. Г. и У. Л. Брэггами, норвежским кристаллохимиком В. М. Гольдшмидтом и американским кристаллохимиком Л. Полингом, были неразрывно связаны с развитием теории строения атома. В последние годы главной задачей кристаллохимиков явилось выявление общих принципов кристаллического строения веществ, их кристаллохимической классификации.

На современном этапе в задачи кристаллохимии входит не только расшифровка кристаллических структур новых минералов и синтетических соединений, но и уточнение уже известных данных с использованием новейших достижений техники, проводимое параллельно с другими физическими исследованиями, такими, как инфракрасная спектроскопия (ИКС), мессбауэровская спектроскопия, электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), ядерный гамма-резонанс (ЯГР), электронография, нейтронография и другие, с помощью которых можно получить сведения о тонкой структуре вещества, недоступные классическому рентгеноструктурному анализу. В частности, от изучения атомного строения вещества перейти к анализу распределения электронной плотности, т. е. «увидеть» химическую связь между атомами в кристаллах. Особое внимание в последние годы уделяется кристаллохимическим исследованиям поведения вещества в экстремальных условиях глубинных геосфер при сверхвысоких температурах и давлениях.

V.2. СИММЕТРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

V.2.1. Пространственная решетка

Главная особенность однородного кристаллического тела, отличающая его от некристаллических (аморфных), — трехмерная периодичность в расположении слагающих его эквивалентных материальных частиц — атомов, ионов, молекул (см. I.1). Выразителем этой особенности кристаллов служит *пространственная решетка* — своеобразный элемент симметрии, задающий и осуществляющий повторяемость эквивалентных точек кристаллического пространства в трех некопланарных направлениях. Решетка как бы управляет расположением атомов в кристалле и является тем *главным элементом симметрии*, без которого нельзя представить строение ни одного кристалла.

Решетке подчиняется всякий бесконечный закономерный узор — одномерный, двумерный, трехмерный. Так, в одномерном *узоре-бордюре* (рис. 101, а) легко прослеживается линейная закономерная повторяемость, т. е. совмещение бордюра с самим собой при переносе (трансляции) этого узора вдоль одного направления на величину вектора \vec{T}_a — трансляционного вектора. Одно-



a



б

Рис. 101. Одномерный бесконечный узор (*a*) и его «решетка» — узловой ряд (*б*)

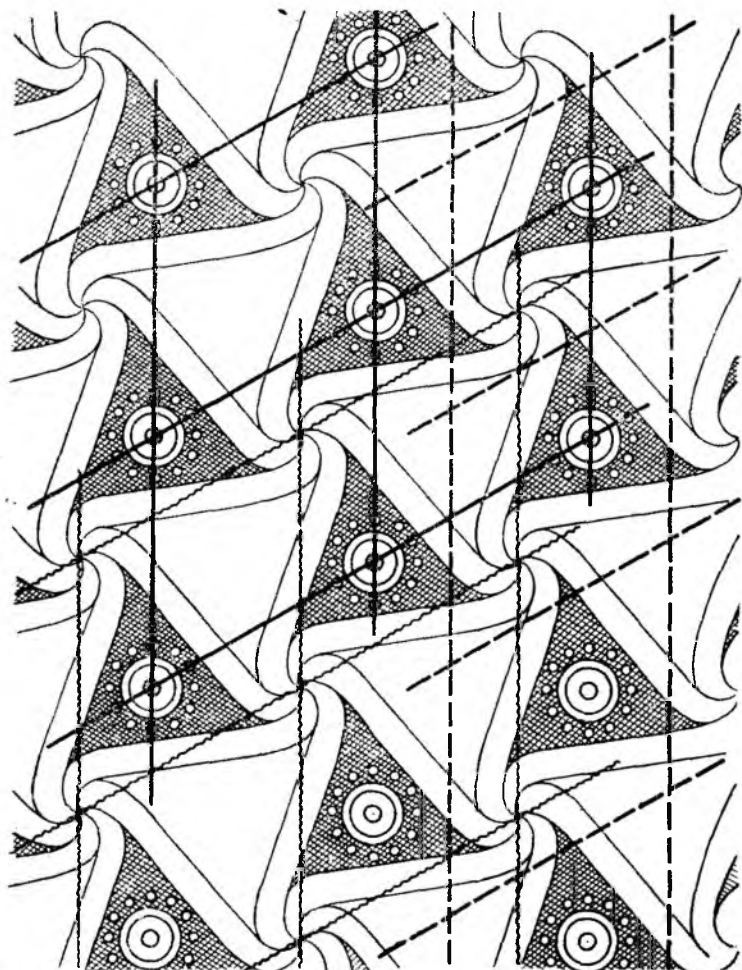


Рис. 102. Двумерный бесконечный узор и его «решетка» — узловая сетка. Тип плоской сетки не зависит от того, какая точка принята за исходную

мерной «решеткой» такого узора служит *узловой ряд* (рис. 101, б).

Двумерный бесконечный узор (рис. 102) — узор обоев или тканей — может быть совмещен с самим собой при переносе вдоль трансляционных векторов, лежащих в этой плоскости. Периодичность плоского узора выражается двумерной — параллелограмматической — *узловой сеткой*.

В *трехмерном регулярном узоре*, например в кристаллической структуре, самосовмещение наступает при переносе вдоль любого трансляционного вектора; периодичность такого узора описывается трехмерной решеткой — параллелепipedальной *узловой сеткой*, или *пространственной решеткой*.

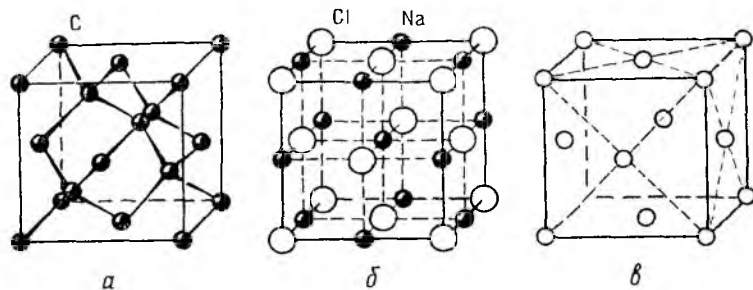


Рис. 103. Трехмерная периодичность в структурах алмаза (а), хлористого натрия (б) описывается одной и той же *F*-решеткой (в)

Таким образом, пространственная решетка не есть нечто материальное, это всего лишь схема, которой подчиняется периодичность узора, не зависящая от того, какая точка узора принята за исходный узел решетки. Иными словами, решетка — это своеобразный «элемент симметрии», которому могут подчиняться совершенно несхожие узоры — разные структуры кристаллов (рис. 103). Пространственную решетку можно считать выразителем кристаллического состояния вещества, ибо любой кристалл, даже лишенный какой-либо внешней симметрии, обладает решеткой.

Кроме функции элемента симметрии всякая решетка (одномерная, двумерная или трехмерная) может рассматриваться как «инструмент», передающий бесконечному узору (структуре кристалла) симметрию размножаемой конечной фигуры (молекулы, группы атомов). Согласно принципу Кюри (см. IV.6), в данном случае произойдет наложение симметрии решетки («среды») на симметрию узорной единицы («объекта»), причем в бесконечный узор перейдут лишь общие для решетки и исходной фигуры элементы симметрии (рис. 104). Следовательно, чтобы весь узор приобрел симметрию узорной единицы, в группу симметрии решетки должны входить все элементы симметрии этой единицы.

Поскольку в пространственной решетке недопустимы оси симметрии некристаллографических порядков (см. 1.2.1), она может быть использована для передачи бесконечному узору лишь сочетаний элементов симметрии, представленных в 32 кристаллографических группах. С другой стороны, сама решетка обладает некоторыми обязательными элементами симметрии. Прежде всего как всякая параллелепipedальная система пространственная решетка centrosymmetricна: центры инверсии находятся как в

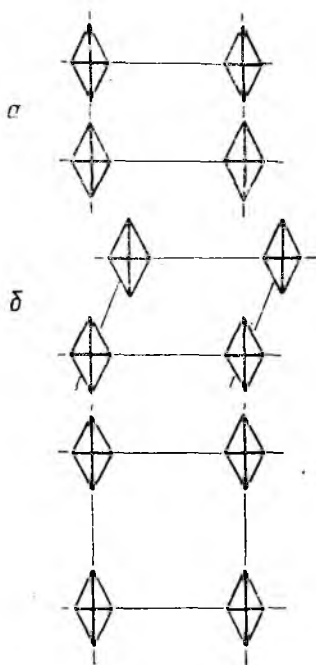


Рис. 104. Согласование симметрии фигуры с точечной симметрией решетки:

a — симметрия фигуры $mm2$ и решетки $mm2$ совпадают — узор

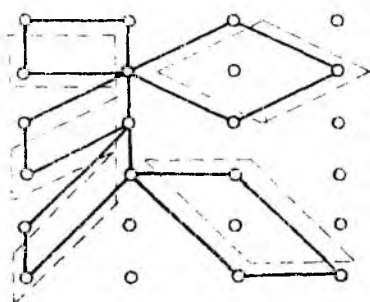


Рис. 105. Примеры выбора различных ячеек — параллелограммов повторяемости — одной и той же двумерной решетки; все примитивные (пустые) ячейки равновелики, любая единожды центрированная в два раза больше примитивной

приобретает ту же симметрию; *b* — группа симметрии решетки 2 не содержит всех элементов симметрии фигуры $mm2$ — узор сохраняет лишь симметрию 2; *в* — симметрия фигуры $mm2$, и, хотя симметрия решетки значительно выше ($4mm$), узор унаследовал лишь симметрию фигуры $mm2$

узлах решетки — вершинах параллелепипедов, так и на серединах расстояний между ними. Кроме того, если в решетке имеются оси симметрии 3-го, 4-го или 6-го порядков, то они сопровождаются пересекающимися вдоль них плоскостями симметрии.

Учитывая все сказанное, рассмотрим, какой должна быть необходимая и достаточная симметрия пространственных решеток, способных «обслужить» 32 кристаллографические точечные группы симметрии.

Из рис. 104, *a* видно, что симметрия исходной фигуры и решетки одинакова — $mm2$. Поэтому весь узор сохранит их симмет-

рию. В случае, если решетка содержит лишь ось 2-го порядка (рис. 104, б), то и в узор перейдет из группы $mm2$ лишь ось L_2 . Если симметрия решетки ($4mm$) выше симметрии фигуры ($mm2$), то узор наследует тем не менее лишь комплекс общих для фигуры и решетки элементов симметрии — $mm2$ (рис. 104, в).

Анализ взаимодействия элементов симметрии каждой из 32 кристаллографических групп с обязательными для любой параллелепипедальной системы (решетки) элементами симметрии приведет к 7 разным по симметрии решеткам, отвечающим старшему (голоэдрическому) классу каждой сингонии: $\bar{1}$, $\frac{2}{m}$, mmm , $\frac{4}{m}mm$, $\bar{3}m$, $\frac{6}{m}mm$, $m\bar{3}m$. Например, любая фигура ромбической системы передаст свою симметрию трехмерному узору, размножаясь решеткой mmm : $222 \times \bar{1} = mm2 \times \bar{1} = \frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m} = mmm$.

Если геометрически одномерную решетку достаточно полно и однозначно представляет расстояние между двумя узлами, точнее, величина и направление трансляционного вектора \vec{T} , то минимальным представителем двумерной решетки оказывается *параллелограмм*, построенный на двух непараллельных векторах — \vec{T}_a и \vec{T}_b ; трехмерной — *параллелепипед*, ребрами которого служат трансляционные векторы — периоды идентичности — вдоль трех некопланарных узловых рядов (\vec{T}_a , \vec{T}_b , \vec{T}_c). Такой параллелограмм и соответственно параллелепипед повторяемости, или идентичности, называют также *ячейкой решетки*. Очевидно, что ячейки выполняют все двумерное и трехмерное пространство без промежутков.

Выбор ячейки в решетке неоднозначен, так как любой узел можно считать начальной точкой бесконечного множества трансляционных векторов. Выделенные по-разному ячейки одной и той же решетки будут различаться либо только формой, либо как формой, так и величиной (рис. 105). Ячейки могут быть *примитивными* (пустыми) — с узлами лишь в вершинах — и *непримитивными*, с дополнительными узлами, т. е. узлами, не охваченными контурами ячейки.

§ 2.2. Ячейки Браве — ячейки трехмерных кристаллографических решеток

Характеристической ячейкой — ячейкой, наиболее полно отражающей все особенности данной трехмерной решетки, — будет параллелепипед, построенный на трех некопланарных кратчайших трансляционных векторах, совпадающих с особыми направлениями максимальной симметрии, т. е. с направлениями кристаллографических координатных осей. При отсутствии осо-

бых направлений (в триклинной системе) ребра характеристической ячейки рекомендуется совмещать с такими трансляционными векторами, которые обеспечат ее примитивность, т. е. минимальный объем. В моноклинной решетке одно ребро ячейки совмещают с единственным особым направлением $\left(\frac{2}{m}\right)$, а два других ребра направляют по трансляционным векторам, лежащим в плоскости, перпендикулярной этому особому направлению, т. е. в плоскости симметрии решетки (следовательно, по векторам повышенной симметрии). Отсутствие особых направлений в плоскости косоугольной грани не накладывает ограничений на выбор ребер ячейки, т. е. узлы такой грани будут располагаться лишь в ее вершинах.

Ячейку, выбранную по вышеприведенным правилам, называют *ячейкой Браве*, или *элементарной ячейкой*. Ячейка Браве передает свое название соответствующей пространственной решетке.

Поскольку форму ячейки Браве определяет координатный репер, семь разных по симметрии решеток ($\bar{1}$, $\frac{2}{m}$, mmm , $\frac{4}{m}$ mm , $\bar{3}m$, $\frac{6}{m}$ mm и $m\bar{3}m$) будут представлены шестью типами параллелепипедов (для обеих гексагональных решеток ячейкой Браве служит параллелепипед со 120-градусным ромбом в основании) (рис. 106).

Трем координатным векторам ячейки Браве (\vec{T}_a , \vec{T}_b , \vec{T}_c , или просто \vec{a} , \vec{b} , \vec{c}) соответствуют шесть скалярных величин ($|\vec{a}|$, $|\vec{b}|$, $|\vec{c}|$ и $\alpha = \widehat{bc}$, $\beta = \widehat{ac}$, $\gamma = \widehat{ab}$), которые называются *параметрами*, или *константами решетки*.

Для полной характеристики пространственной решетки необходимо кроме ее точечной группы симметрии установить и трансляционный комплекс, т. е. выявить все возможные случаи расположения узлов в ячейке.

V.2.3. Типы решеток Браве

Если узлы пространственной решетки расположены только в вершинах ячейки Браве, то такая «пустая» ячейка (и решетка) будет называться *примитивной (P)*. Если в ячейке есть узлы, не охваченные ее контурами, — дополнительные узлы, — то ячейка будет *непримитивной*.

Нетрудно показать, что дополнительные узлы почти во всех случаях попадают либо в центры граней ячейки Браве, либо в центр ее объема¹⁴, поэтому ячейки (и решетки) с дополнительными узлами принято называть *центрированными*.

¹⁴ Обратим внимание, что в вершинных узлах как точках пересечения векторов максимальной симметрии сосредоточены все элементы симметрии соот-

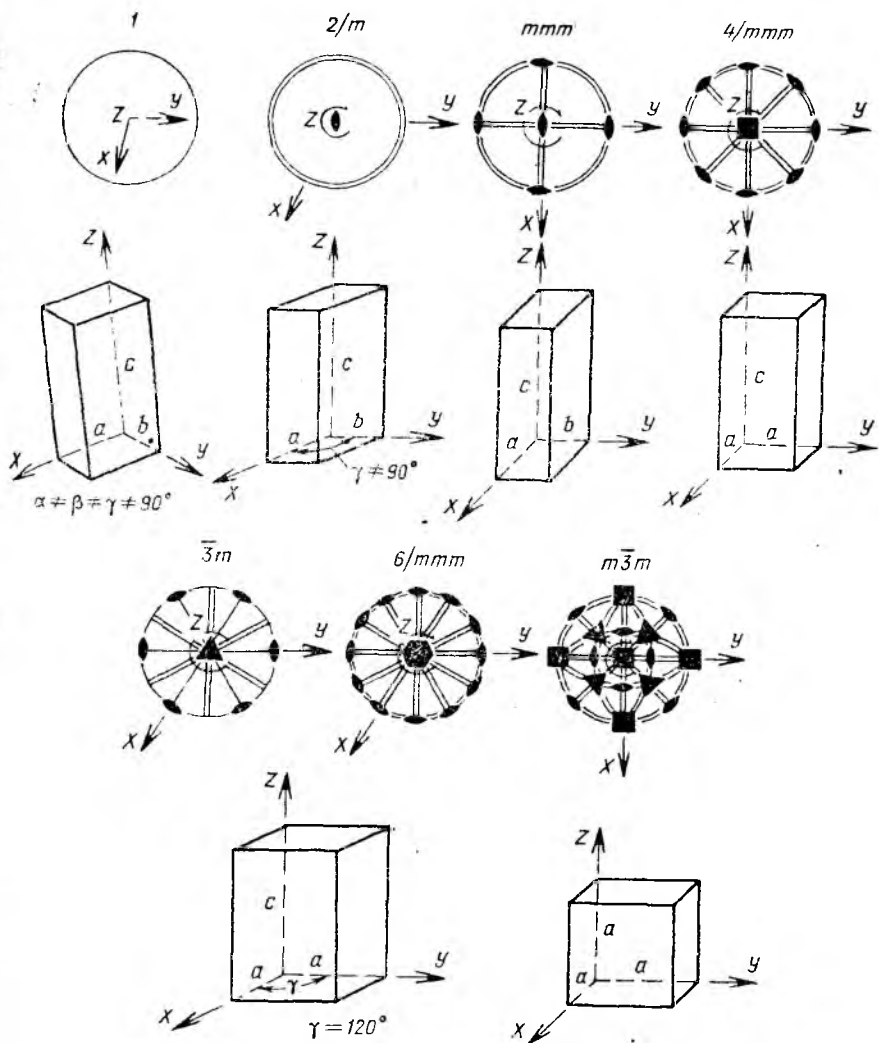


Рис. 106. Шесть различных по форме ячеек Браве соответствуют семи решеткам разной симметрии

Если в ячейке центрирована только пара противоположных граней, то ее называют *базоцентрированной* и обозначают либо *C* (дополнительные узлы на гранях $\{001\}$), либо *A* (узлы на гранях $\{100\}$), либо *B* (узлы на гранях $\{010\}$); *A*- и *B*-ячейки мож-

ветствующей голоэдрической группы, а коль скоро дополнительные узлы трансляционно идентичны вершинным, они могут оказаться лишь в тех точках решетки, в которых голоэдрический (полносимметричный) комплекс представлен либо полностью, либо хотя бы своей частью — максимальным набором элементов симметрии, содержащим главную ось.

но называть также *бокоцентрированными*. Центрировка двух пар граней (например, *A* и *B*) автоматически связана с возникновением трансляции *AB*, которая обеспечит центрировку и третьей пары граней — *C* (рис. 107, *a*); такую ячейку называют *грань-*

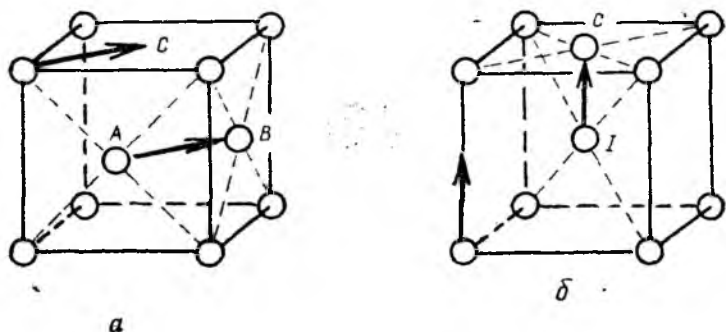


Рис. 107. Двойная центрировка ячейки исключена:
a — $A+B$; *b* — $C+I$

центрированной и обозначают *F*. Ячейку с узлом в центре — *объемноцентрированную* — обозначают *I*. Одновременная центрировка типа $C+I$ (рис. 107, *b*) или $F+I$ исключена, ибо приведет к укорочению исходных трансляционных векторов, а следовательно, к выбору примитивного параллелепипеда.

Если рассмотреть все возможные позиции для дополнительных узлов в элементарных ячейках всех сингоний, то кроме 6 примитивных получим 8 центрированных ячеек, т. е. 14 типов пространственных решеток, впервые выведенных в 1855 г. французским математиком О. Браве и носящих его имя.

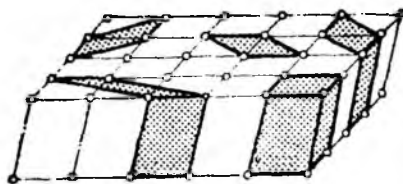


Рис. 108. Решетка Браве триклинной сингонии. Выделены различные примитивные параллелепипеды

Остановимся подробнее на некоторых моментах вывода решеток Браве и покажем, что не всякая центрировка ячейки приведет к оригинальной решетке.

В *триклинной сингонии* ($a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ \neq 120^\circ$) особые направления отсутствуют, поэтому выбор ячейки Браве произволен. Значит, любая решетка может быть представлена одним из параллелепипедов минимального объема, т. е. параллелепипедом без дополнительных узлов (*P*) (рис. 108). Обычно предпочитают ячейку с наиболее короткими ребрами и углами, максимально приближенными к 90° .

В *моноклинной сингонии* ($a \neq b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ \neq 120^\circ$) для дополнительных узлов пригодны лишь позиции в центрах прямоугольных граней и в центре ячейки. Центрировка косо-

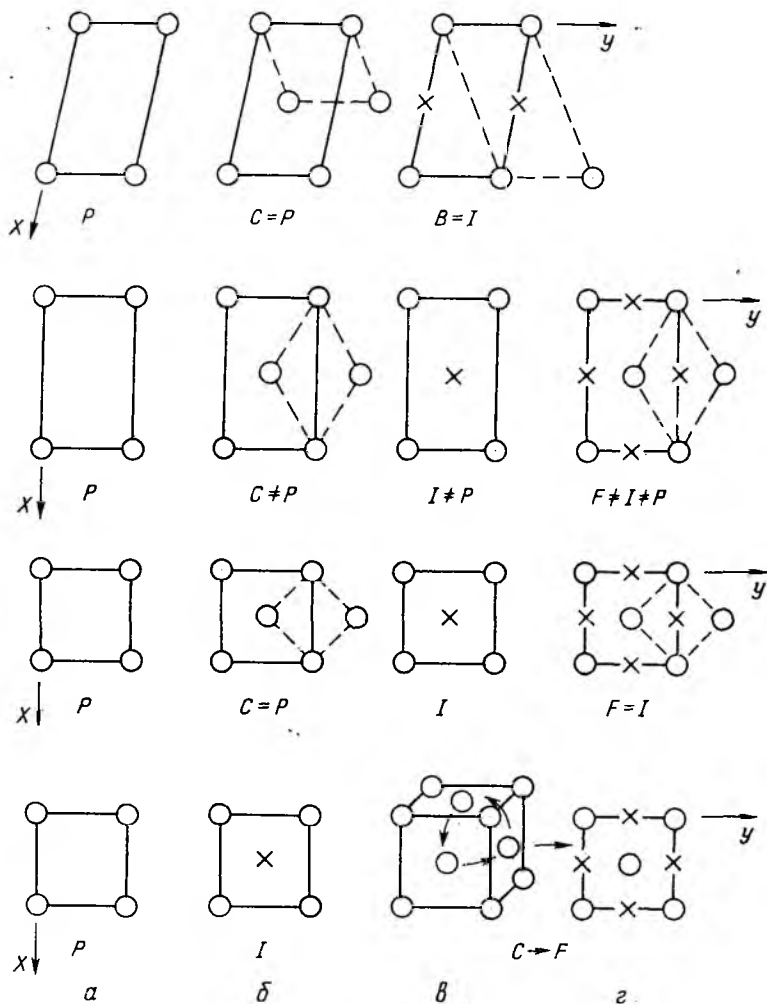


Рис. 109. Проекция ячеек Браве на плоскость XY :

1 — моноклинной, 2 — ромбической, 3 — тетрагональной, 4 — кубической сингоний (о — узел в плоскости чертежа, x — на высоте $1/2 T_c$)

угольной грани (001) не приведет к новой решетке (рис. 109, 1), ибо, как сказано выше, в этой плоскости особые направления отсутствуют, и ребра ячейки выбирают по любым узловым рядам. Зацентрировав прямоугольную грань (010) или (100), получим оригинальную B - или A -решетку (рис. 109, 1, в), которую можно представить и в объемноцентрированном аспекте (I)¹⁵.

¹⁵ В минералогической установке ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta \neq 90^\circ \neq 120^\circ$) ячейки с дополнительными узлами обозначаются по-иному: $B = C_m$, $I = I_m$, $P = P_m$.

В ромбической сингонии ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) выбор элементарной ячейки (ячейки Браве) однозначен — по трем особым направлениям. Поэтому оригинальными будут и P -решетка, primitive, и все центрированные: $C(A, B)$ — базоцентрированная, I — объемноцентрированная и F — гранецентрированная (рис. 109, 2). Любой иной параллелепипед повторяемости не будет элементарной ячейкой, так как его ребра не совпадут с особыми направлениями.

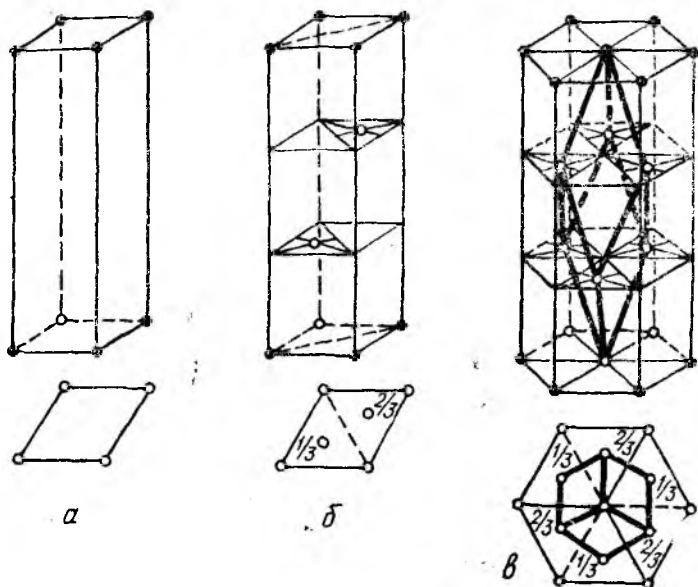


Рис. 110. Решетки Браве гексагональной сингонии: primitive P (а); дважды центрированная гексагональная R (б) и ее primitive ячейка — ромбоэдр (в), и их проекции на горизонтальную плоскость

В тетрагональной сингонии ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) оригинальными будут лишь два типа решеток — P и I (рис. 109, 3), ибо центрировка базиса элементарной ячейки или ее граней приведет к $C = P$, а $F = I$.

В гексагональной сингонии ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$) одна и та же координатная система (один и тот же репер Браве) обслуживает две разные по симметрии решетки — $\frac{6}{m} \overline{3}m$ и $\overline{3}m$ с одинаковой формой ячеек Браве. Ячейка гексагональной подсингонии $\frac{6}{m} \overline{3}m$ (рис. 110, а) не допускает никакой центрировки, так как в ячейке нет позиций с симметрией вершинного узла. Искусственное же введение дополнительного узла приведет к появлению более коротких координатных трансляций, а следо-

вательно, к возможности выбора P -ячейки меньшего объема. Ячейка Браве *тригональной подсингонии* (см. I.6.3) $\bar{3}m$ не может быть примитивной, и дополнительные узлы, снижающие симметрию решетки от $\frac{6}{m}m\bar{m}$ до $\bar{3}m$, должны располагаться лишь в

позициях, равных по симметрии вершинным: $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{3}$ и $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{2}{3}$

(или $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{2}{3}$ и $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{3}$) (рис. 110, б). Такую элементарную ячейку (ячейку Браве) и представляемую ею решетку называют *дважды центрированной* или *ромбодрической* и обозначают буквой R в соответствии с формой примитивного параллелепипеда повторяемости — ромбоэдра (не ячейки Браве! см. V.2.2) (рис. 110, в).

Кубическая сингония ($a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$) представлена P -, I - и F -ячейками; C -ячейка отсутствует, ибо ось 3-го порядка центрировку одной из граней перенесет на все остальные (см. рис. 109, 4).

В итоге получили 14 типов пространственных решеток — 14 типов решеток Браве (рис. 111, табл. 2).

Таблица 2

Типы решеток Браве

Сингония	Тип решетки Браве			
	примитивная	базоцентри- рованная	объемноцент- рированная	гранецентри- рованная
Триклинная	P			
Моноклинная	P	$C(B) = I$		
Ромбическая	P	$C(A, B)$	I	F
Тетрагональная	$P = C$		$I = F$	
Гексагональная	P		R	
Кубическая	P		I	F

V.2.4. Трансляционные элементы симметрии — плоскости скользящего отражения и винтовые оси симметрии

Информация, сообщаемая типом решетки Браве, недостаточна для описания кристаллических структур, ибо все кристаллические соединения обслуживаются всего лишь 14 решетками Браве, т. е. одной и той же решетке подчиняются разнообразные структуры (см. рис. 103). Однако пространственная решетка — не единственный элемент симметрии, отличающий кристаллический многогранник от бесконечной кристаллической структуры.

В кристаллических структурах — трехмерных регулярных постройках (узорах) — легко обнаружить уже известные элементы симметрии конечных фигур: зеркальные плоскости, поворотные и инверсионные оси и центр инверсии. Но существование в беско-

Сингония	Тип решетки				
	примитивная P	базоцентрированная $C(A,B)$	объемноцентрированная J	граноцентрированная F	дважды объемноцентрированная (ромбоэдрическая) R
Триклинная					
Моноклинные					
Ромбическая					
Тетрагональная					
Гексагональная					
Кубическая					

Рис. 111. 14 ячеек Браве, соответствующих 14 решеткам Браве

нечных «узорах» переносов — трансляций — влечет за собой появление серий одинаковых элементов симметрии.

К специфическим для трехмерного бесконечного закономерного узора (кристаллических структур) элементам симметрии относятся *трансляционные элементы*, которые помимо операций отражения или поворота включают перенос (\vec{t}) вдоль плоскости или оси на некоторую долю трансляционного вектора (\vec{T}) решетки.

На рис. 112 показаны некоторые трансляционные элементы симметрии. Так, в мотиве из кирпичей (рис. 112), уложенных по центрированному закону, помимо знакомых нам зеркальных плоскостей симметрии, проходящих между двумя кирпичами и

через их середины (m_y, m'_y), можно заметить и другие плоскости, расположенные между плоскостями m ; отражение в них сопровождается скольжением вдоль \vec{T}_a на его половину — $t_a = \frac{|\vec{T}_a|}{2}$. Такие плоскости называются *плоскостями скользящего отражения* (или плоскостями скольжения) и обозначаются буквами a, b, c в зависимости от направления скольжения вдоль \vec{T}_a, \vec{T}_b или \vec{T}_c соответственно. Если скольжение происходит одновременно вдоль двух каких-либо координатных осей — ребер ячейки Браве, т. е. если результирующее скольжение совпадает с диагональю D грани ячейки или ее объема, образуя косой угол с координатными осями, то такие плоскости называются *клиноплоскостями* и обозначаются буквой n , если скольжение t соответствует половине диагонали грани ($t_n = 1/2 D$), или d , если $t_d = 1/4 D$.

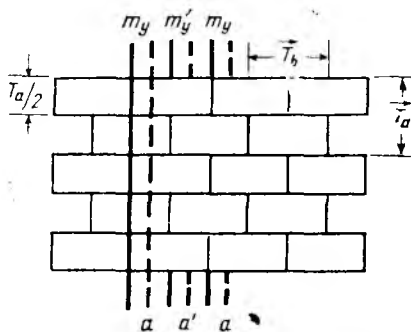


Рис. 112. Иллюстрация трансляционного элемента симметрии — плоскости скользящего отражения

На рис. 113, б видно, что поворот на 90° вокруг оси 4-го порядка сопровождается сдвигом (скольжением) вдоль нее на $t_z = 1/4 T_z$. Фигуры 1—5, связанные операциями такой оси, расположены вокруг нее по винтовой линии, отсюда название оси — *винтовая ось симметрии*. Порядок такой оси определяется, как и в случае поворотных осей, элемен-

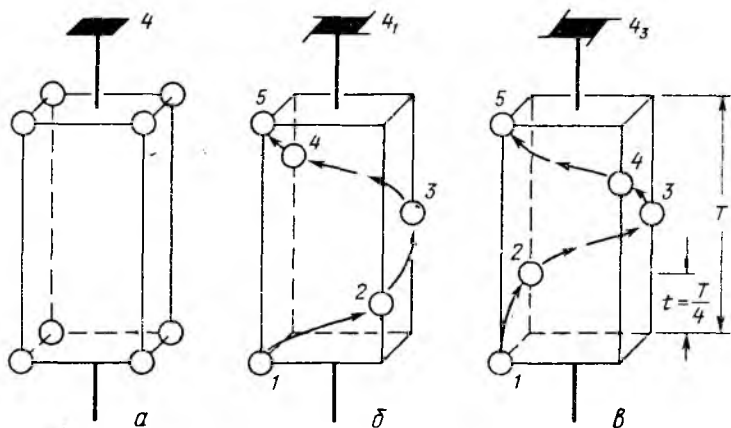


Рис. 113. Оси 4-го порядка: поворотная — 4 (а), винтовые — 4_1 (б) и 4_3 (в)

тарным углом поворота α . В данном случае перед нами винтовая ось 4-го порядка.

Винтовые оси отличаются большим разнообразием, чем плоскости скользящего отражения, так как все возможные в кристаллических многогранниках поворотные оси имеют в бесконечных атомарных постройках по несколько разновидностей. Поворот вокруг винтовой оси n -го порядка сопровождается смещением вдоль оси на величину скольжения \vec{t} , называемую *ходом винтовой оси*.

Винтовые оси обозначаются арабскими цифрами, соответствующими порядку оси, с цифровым индексом, показывающим величину скольжения t вдоль оси. Например, если $t = 1/4 T$, то ось обозначается 4_1 (рис. 113, б), если же $t = 1/2 T$, то ось обозначается 4_2 , и т. д. В зависимости от направления вращения различают «правые» (например, 4_1 , 6_1 , 6_2) и «левые» (4_3 , 6_5 , 6_4) — *энантиоморфные* — винтовые оси (рис. 113, в).

В.2.5. Пространственные группы симметрии. Правильные системы точек

Взаимодействие простых элементов симметрии (зеркальных плоскостей, поворотных и инверсионных осей симметрии) приводит к 32 их сочетаниям — 32 классам (точечным группам)¹⁶ симметрии. Взаимодействие всех элементов симметрии, включая трансляционные и решетку, приведет к 230 пространственным (федоровским) группам симметрии.

В обозначениях пространственных групп на первой позиции указывают тип решетки Браве, а затем в символике Германа — Могена записывают полный набор элементов симметрии с учетом их трансляционных разновидностей. Например, кристаллы NaCl, алмаза, граната по внешней форме относятся к одной и той же точечной группе $m\bar{3}m$. Однако их внутренняя симметрия характеризуется разными пространственными группами: $Fm\bar{3}m$, $Fd\bar{3}m$ и $Ia\bar{3}d$ соответственно.

Описание кристаллических многогранников кроме указания их точечной группы симметрии включает сведения о расположении граней относительно элементов симметрии, т. е. характеристику простых форм, участвующих в огранке кристалла. При описании кристаллических структур помимо отнесения их к одной из 230 пространственных групп симметрии необходимо привести сведения о расположении семейств атомов относительно элементов симметрии структуры. Таким образом, кристаллическая структура представлена комбинацией семейств атомов, занимающих определенные совокупности позиций, полученных раз-

¹⁶ Точечными группами симметрии называют такие сочетания операций симметрии, при которых хотя бы одна точка пространства инвариантна, т. е. остается неподвижной.

множением исходной точки операциями симметрии данной пространственной группы и называемых *правильными системами точек*, или *системами эквивалентных позиций*, являющихся как бы микроаналогами простых форм кристаллов, так же как 230 пространственных (федоровских) групп симметрии — микроаналогами 32 точечных.

Подобно тому как положения граней простых форм кристаллов можно разделить на *частные*, т. е. расположенные перпендикулярно элементам симметрии, параллельно единственному элементу симметрии или равнонаклонно к эквивалентным элементам симметрии (см. III.1), и *общие*, для которых не выполняются эти условия, так и в структурах кристаллов атомы могут занимать частные и общие правильные системы точек.

Основной характеристикой правильной системы точек служит *симметрия позиции*, т. е. комплекс тех элементов симметрии, которые, проходя через точку, расположенную в данной позиции, не размножают ее. Такими (не размножающими) могут быть лишь элементы макросимметрии (закрытые элементы симметрии), и комплекс их оказывается одной из 32 точечных групп симметрии.

Точки «без симметрии» (точечная группа 1) образуют *общую* правильную систему, все остальные — *частные*.

Симметрия позиции правильной системы точек определяет и другие ее характеристики: *величину симметрии* (определяющуюся числом точек, на которые разделится одна точка, выведенная из данной частной позиции в общую); *число степеней свободы*, т. е. число направлений, в которых точка (атом) может перемещаться, не меняя симметрии своей позиции, а значит, не размножаясь элементами симметрии данной позиции. Например, точка (атом), расположенная на поворотной оси, может перемещаться вдоль нее, не размножаясь, т. е. она имеет одну степень свободы. Точка (атом), расположенная на зеркальной плоскости, имеет две степени свободы; точка общего положения — три степени свободы. В центре инверсии или в особой точке инверсионной оси атом лишен степеней свободы.

Число степеней свободы правильных систем точек отражено в значениях их *координат*. При этом координаты точек без степеней свободы приводятся рациональными долями параметров элементарной ячейки, тогда как точек со степенями свободы — нефиксированными значениями x , y и z . Именно изменение последних приводит к изменению координационных чисел, а следовательно, и к переходу одного структурного типа к другому (см. V.8).

Еще одной характеристикой правильных систем точек служит ее кратность, т. е. число точек, приходящихся на одну элементарную ячейку.

В.З. КООРДИНАЦИОННЫЕ ЧИСЛА И КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИЭДРЫ. ЧИСЛО ФОРМУЛЬНЫХ ЕДИНИЦ (Z)

Зная модель кристаллической структуры, т. е. пространственное расположение атомов относительно элементов симметрии — их правильные системы точек, можно сделать ряд кристаллохимических выводов, используя достаточно простые приемы описания структур. К таким характеристикам, дающим представление о геометрическом характере структуры, относятся: *координационные числа, координационные полиэдры, число формульных единиц (Z)*.

Прежде всего по модели можно решить вопрос о *типе химической формулы* этого соединения, т. е. установить количественное соотношение атомов (на рис. 114 — соотношение числа черных и

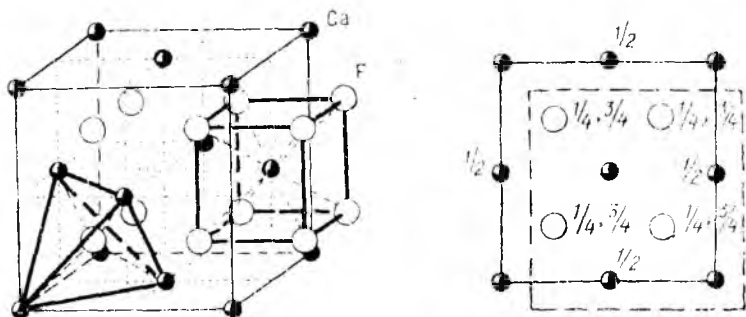


Рис. 114. Структура флюорита CaF_2 (= антифлюорита Li_2O). Общий вид и план структуры. Выделены координационные полиэдры для Ca (O) и F (Li)

белых шаров). Это нетрудно сделать по взаимному окружению — взаимной координации — атомов разных сортов. В данном случае каждый черный шар окружен восемью белыми шарами, а каждый белый — лишь четырьмя черными, т. е. координационное число черного шара равно 8, а белого — 4, откуда следует формула AX_2 , если белые шары символизируют электроотрицательные частицы, а черные — электроположительные, или A_2X , если символы противоположны. В первом случае (AX_2) структура соответствует минералу флюориту CaF_2 , во втором — оксиду лития Li_2O .

При описании структуры в дополнение к числовой характеристике ближайшего окружения каждого атома — координационному числу (КЧ) — полезно указать и геометрическую — *форму координационного полиэдра* (КП), т. е. описать фигуру, внутри которой находится данный атом, а в вершинах — атомы-соседи. В структуре флюорита (см. рис. 114) КП атома Ca — куб, атома F — тетраэдр. Такая дополнительная характеристика необходима хотя бы потому, что одному и тому же координационному числу могут отвечать разные координационные полиэдры (рис. 115).

В высокосимметричных не очень сложных структурах ближайшие соседи располагаются на одинаковых расстояниях от центрального атома, и координационные полиэдры обладают достаточно высокой симметрией; в низкосимметричных структурах к одной и той же координационной сфере обычно относят атомы, находящиеся лишь на приблизительно равных расстояниях, в этих случаях координационные полиэдры не имеют правильной высокосимметричной формы.

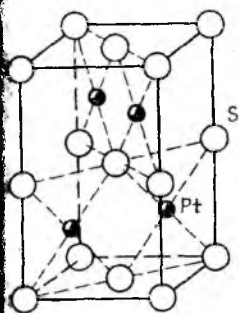


Рис. 115. Структура PtS. Координационные числа для атомов Pt и S одинаковые (4), а координационные полиэдры — разные: квадрат — для Pt, тетраэдр — для S

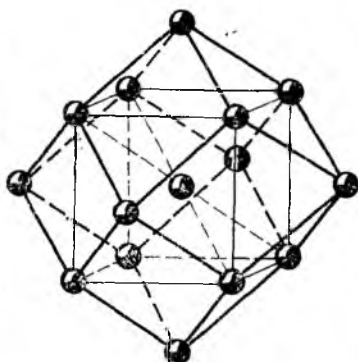


Рис. 116. В структуре α -Fe координационное число атома по первой координационной сфере равно 8, с учетом второй сферы — 14 (8+6); координационные полиэдры соответственно — куб и ромбододекаэдр

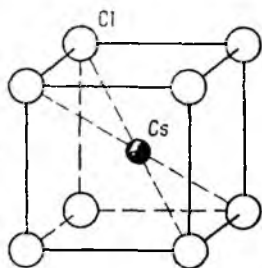


Рис. 117. Ячейка Браве структуры CsCl

Иногда, говоря о координационном числе, не ограничиваются лишь первой (ближайшей) координационной сферой, а учитывают и вторую, третью и т. д. Например, в случае структуры α -Fe (или W), в которой атомы расположены по узлам объемноцентрированного куба (КЧ=8), КЧ можно увеличить до 14 (8+6) за счет 6 атомов второй координационной сферы, расположенных по вершинам октаэдра и удаленных от центрального на расстоянии, превышающие расстояния до атомов первой координационной сферы лишь на 15% (рис. 116). Общим координационным полиэдром обеих сфер окажется ромбододекаэдр. Конкретизируя, полезно указывать в подобных случаях не только КЧ, но и расстояния до атомов разных координационных сфер.

Установить тип формулы по структурным данным (по модели структуры, чертежу) можно и иначе, а именно подсчитав число атомов каждого сорта (элемента), приходящихся на одну ячейку Браве. В нашем примере (см. рис. 114) число белых шаров, попавших в ячейку, равно 8, число же черных шаров, распо-

женных как на границе двух ячеек (6 шаров в центрах граней ячейки), так и на стыке восьми ячеек (8 вершинных шаров), равно 4 ($6/2 + 8/8$). Такой подсчет также приводит к формуле $Ax_2(A_2X) - CaF_2(Li_2O)$. К аналогичным результатам легко прийти, если выбрать начало координат ячейки Браве так, чтобы все атомы оказались в пределах одной ячейки (см. рис. 114).

Определение числа атомов в ячейке Браве позволяет кроме типа формулы получить полезную константу — *число формульных единиц* (Z). Для простых веществ, состоящих из отдельных атомов (Cu, Se, ...), число формульных единиц отвечает числу атомов в ячейке Браве, для простых молекулярных веществ (I_2 , S_8 , ...) и молекулярных соединений (CO_2 , реалгара As_4S_4) оно равно числу молекул в ячейке, в подавляющем большинстве неорганических и интерметаллических соединений ($NaCl$, CaF_2 , ..., $CuAu$, ...) молекул нет, и в этом случае используют термин «*формульная единица*». В нашем примере для флюорита $Z=4$, так как 4 атома Ca и 8 атомов F в ячейке Браве составят 4 формульные единицы.

Число формульных единиц можно определить экспериментально в процессе рентгеновского исследования атомной структуры вещества. Действительно, определив параметры ячейки Браве, а следовательно, и ее объем, можно вычислить массу одной ячейки $P = V\rho$, где V — объем ячейки в \AA^3 ($V \times 10^{-24}$ — в см^3), а ρ — плотность в г/см^3 , определенная тем или иным физическим способом. С другой стороны, масса той же ячейки есть произведение массы молекулы (молекулярной массы, выраженной в граммах) на число формульных единиц: $P = MmZ$, где M — молекулярная масса вещества; m — масса атома водорода, равная $1,64 \cdot 10^{-24}$ г. Иными словами, $V\rho = MmZ$, откуда

$$Z = \frac{V\rho}{M \cdot 1,64 \cdot 10^{-24}}$$

Если в структуре кристалла нет таких микродефектов, как вакансии в положении атомов или замещения одних частиц другими, а также макродефектов (трещиноватость, включения, межблочные пустоты), то в пределах ошибки опыта Z должно оказаться целым числом. Определив экспериментально Z и округлив его до целого числа, можно вычислить плотность идеального монокристалла, которую называют *рентгеновской плотностью*:

$\rho_{\text{рент}} = Z \cdot \frac{Mm}{V}$; $\rho_{\text{рент}}$ обычно несколько больше $\rho_{\text{эксп}}$. Величина отклонения $\rho_{\text{рент}}$ от $\rho_{\text{эксп}}$ говорит о степени дефектности кристалла.

Приведенные характеристики, существенные для понимания отдельных особенностей структуры, все-таки не дают общего представления об атомном «узоре» — необходим еще краткий «словесный портрет», который позволил бы «увидеть» структуру без модели, изобразить ее в плане и по этому плану воссоздать необходимые данные: тип решетки Браве, тип формулы, Z , КЧ, КП и т. п.

Так, структуру флюорита можно описать следующим образом: атомы Са располагаются в узлах гранцентрированного куба, а атомы F центрируют все октанты кубической ячейки (т. е. 8 маленьких кубов, которые получаются рассеением ячейки тремя координатными плоскостями, проходящими через центр куба). План структуры, построенный на основе этого описания, представлен на рис. 114.

У.4. ТИПЫ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В КРИСТАЛЛАХ

На первый взгляд такие характеристики кристаллического вещества, как тип решетки Браве, число формульных единиц Z , координационные числа, координационные полиэдры, формальны. На деле оказывается, что атом попадает в то или иное окружение, ту или иную позицию не случайно; например, атомы Na в структуре галита NaCl располагаются в октаэдрах, вершины которых заняты атомами Cl (см. рис. 103, б), атомы Cs в структуре CsCl — в кубах из атомов Cl (рис. 117). Координационные числа и тип построек из тех или иных атомов являются функцией химической связи между ними.

Нужно помнить, что химическая связь между атомами независимо от агрегатного состояния вещества описывается с помощью представлений о валентных электронах. Природа химической связи с этой точки зрения одинакова для разных веществ, и выделение типов химической связи подчеркивает ее разновидности.

Химическая связь между частицами в структурах кристаллов может быть представлена четырьмя ее предельными типами: металлическая, ковалентная, ионная и ван-дер-ваальсова.

Металлическая связь, характерная для элементов первых групп Периодической системы и интерметаллов, осуществляется взаимодействием свободных электронов и положительно заряженных атомных остовов. Все атомы металла отдают свои валентные электроны в общее пользование, т. е. все свободные электроны обобществляются и легко перемещаются между атомными ядрами, представляя своеобразный электронный «газ». Это обуславливает сферически симметричное силовое поле вокруг атомных остовов — металлическую связь, не обладающую свойством направленности.

Для структур с металлической связью характерны большие $KЧ$, плотная укладка частиц, так как каждый атом стремится окружить себя максимальным количеством ближайших атомов. Существованием свободно перемещающихся электронов, относительно слабо связанных с атомами металла, объясняется и ряд свойств, специфических для металлов, таких, как высокая электропроводность, теплопроводность, ковкость и др.

Энергия металлической связи составляет десятки килокалорий на моль. Так, для Cu и Mg — 10—20 ккал/моль, для Li — 39 ккал/моль.

Ковалентная (гомеополярная) связь возникает между одинаковыми или близкими по свойствам атомами. Она обусловлена перекрыванием валентных орбиталей атомов и осуществляется с помощью обобществленных пар электронов, принадлежащих одновременно двум атомам. При этом каждый из атомов приобретает стабильную конфигурацию инертного газа. Ориентация вступающих в связь орбиталей электронов должна быть вполне определенной, т. е. такой, при которой достигается максимальное перекрывание орбиталей электронов, образующих связь, и минимальное — для остальных.

Таким образом, ковалентная связь строго направленная и насыщаемая, так как число электронов, осуществляющих ковалентные связи, у каждого атома ограничено. Поэтому для структур с подобным типом связи характерны малые координационные числа (обычно не более четырех), отсутствие плотных упаковок для атомов простых веществ, высокие значения твердости, температуры и теплоты плавления. Ковалентная связь — признак полупроводниковых свойств кристаллов.

Примером структур с ковалентной связью могут служить кристаллы алмаза (С), кремния (Si), германия (Ge), карборунда (SiC).

Энергия ковалентной связи значительно превышает энергию металлической. Так, энергия четырех ковалентных связей атомов углерода в алмазе составляет около 170 ккал/моль.

Ионная (гетерополярная) связь реализуется между различными по свойствам атомами, например между металлами и галогенами. Электростатическое взаимодействие между положительными и отрицательными ионами возникает в результате стремления химического элемента приобрести устойчивую благородно-газовую электронную оболочку за счет отдачи или присоединения электронов. В итоге возникают положительно заряженные катионы и отрицательные анионы, равномерно распределенные в кристаллическом пространстве ионного кристалла.

Ионная связь ненаправленная и ненасыщаемая (как и металлическая). При этом типе связи каждый ион в структуре кристалла окружает себя по возможности максимальным количеством ионов противоположного знака. В ионном кристалле нет молекул: такой кристалл не имеет границ между структурными единицами. Все это обуславливает средние и относительно высокие КЧ, равные 6, 8, а также плотные упаковки атомов.

Для кристаллических веществ с ионным типом связи (например, NaCl, CsCl, CaF₂ и др.) обычно характерны диэлектрические свойства, хрупкость, низкая тепло- и электропроводность.

Энергия ионной связи для NaCl составляет 180 ккал/моль.

Ван-дер-ваальсова связь. Структуры с этим типом связи сложены нейтральными изолированными или связанными в группы атомами — молекулами. При вращении электрона вокруг положительного ядра атома в каждый момент образуется диполь — «ядро-электрон». При достаточном сближении соседних атомов воз-

описывает взаимодействие между их мгновенными диполями — диполь-дипольное взаимодействие, т. е. слабые силы притяжения, называемые остаточными, или ван-дер-ваальсовыми.

Такая связь характерна для кристаллов инертно-газовых элементов, а также широко распространена (в качестве одной из основных составляющих) в органических соединениях между молекулами. Эти связи значительно слабее ковалентных и ионных, быстро ослабевают с увеличением расстояния между атомами. Они универсальны, т. е. в кристалле любого типа ван-дер-ваальсовы связи всегда присутствуют в качестве добавочных.

Помимо четырех основных типов связи часто выделяют *водородную связь*, энергия которой примерно в 10 раз превышает ван-дер-ваальсову, но примерно в 10 раз слабее ковалентной и колеблется от 5 до 10 ккал/моль. Водородная связь — это связь, которую атом водорода образует с двумя электроотрицательными атомами, такими, как O, F, N и Cl. Механизм связи состоит в том, что атом H, отдав свой единственный электрон одному из электроотрицательных атомов (например O1) и, лишившись электронной оболочки, по размерам оказывается исчезающе малым и может быть втянут в электронную оболочку другого близлежащего атома (например O2) до тех пор, пока силы отталкивания между протоном H^+ и ядром атома кислорода O2 не придут в состояние равновесия. Тогда между атомами O1 и O2 возникнет связь, передатчиком которой служит атом водорода, — водородная связь. С химической точки зрения она близка к одной из разновидностей ионной связи.

У.5. ГЕОМЕТРИЧЕСКИЙ ХАРАКТЕР СТРУКТУРЫ. СТРУКТУРНЫЕ МОТИВЫ

Рассмотренные предельные типы химической связи в чистом виде проявляются чрезвычайно редко. Как правило, в кристаллах реализуются различные типы связей, из которых один зачастую преобладает над остальными. Это затрудняет классификацию веществ по типам химической связи. Тем не менее полезную информацию о кристаллической структуре можно получить, выявив ее геометрический характер, поскольку он так или иначе зависит от типа химической связи.

Если в кристалле связь между всеми атомами одинакова, то такие структуры называют *гомодесмическими* (греч. гомо — одинаковый, десмос — связь). Но отнюдь не обязательно этот единственный тип связи проявляется в чистом виде. Так, в ряду одинаковых по структуре кристаллов SiC, AlP, ZnS, AgI (см. рис. 132), возглавляемом существенно ковалентным SiC (карбидом кремния), наблюдается постепенное и значительное нарастание полярности (ионности) связи.

В тех случаях, когда в структуре кристалла сосуществуют несколько типов химической связи, структуры называют *гетеродесмическими* (греч. гетеро — разные). Причем один тип связи про-

является внутри какой-либо группировки атомов, другой — между атомами из соседних группировок или отдельными атомами и группировками.

Принимая во внимание геометрию расположения материальных частиц в структуре кристалла — *геометрический характер структуры* — выделяют пять различных *структурных мотивов*: координационный, островной, цепочечный, слоистый и каркасный.

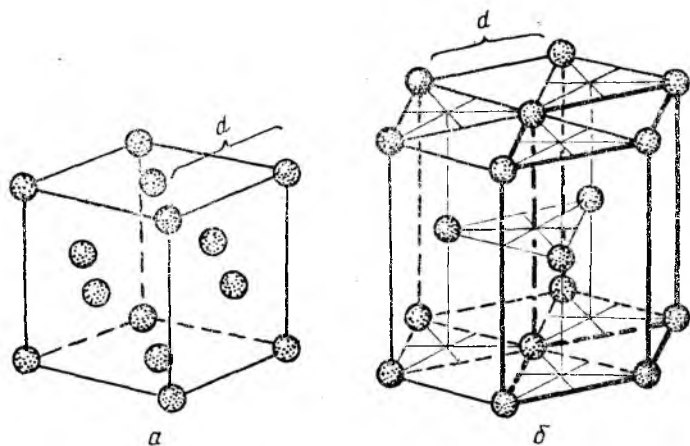


Рис. 118. Примеры координационных структур: меди (а) и магния (б)

В *координационных структурах* атомы не образуют каких-либо конечных или бесконечных группировок, а распределяются по всему кристаллическому пространству *равномерно*. Взяв в качестве исходного расстояние d между двумя ближайшими атомами (рис. 118, а, б), можно постепенно «обойти» все атомы структуры, что указывает на практически один тип связи в таких структурах, т. е. эти структуры гомодесмичны.

Примером координационных структур могут служить структуры: NaCl — с ионной связью (см. рис. 103, б), алмаза — с ковалентной связью (см. рис. 103, а), кристаллы благородно-газовых элементов — с ван-дер-ваальсовой связью, Cu, Mg, Fe — с металлической связью и т. д.

Четыре остальных типа структур — гетеродесмичские.

Островные структуры состоят из отдельных конечных группировок (часто молекул), внутри которых реализуется один тип связи, а между ними — другой. Например, в островной структуре кристаллического хлора, построенной из отдельных двухатомных молекул Cl₂ (рис. 119), кратчайшее расстояние между двумя атомами Cl в молекуле ($d_1=2,00 \text{ \AA}$) отвечает ковалентной связи, тогда как минимальное расстояние между атомами хлора из разных молекул ($d_2=3,56 \text{ \AA}$) отражает с известной степенью точности межмолекулярное взаимодействие.

Кроме валентно-насыщенных, т. е. нейтральных, «островов» (Cl_2 , S_8 , CO_2 , As_4S_4), существуют группировки катионного или анионного характера. Так, в кальците CaCO_3 между ковалентно-связанными атомами внутри карбонатной группы $(\text{CO}_3)^{2-}$ и ионом Ca^{2+} связь в основном ионная; то же распределение связей и в шеелите CaWO_4 между атомами Ca^{2+} и группами $[\text{WO}_4]^{2-}$, и в NH_4NO_3 , где обе группировки представлены комплексными ионами $(\text{NH}_4)^+$ и $(\text{NO}_3)^-$.

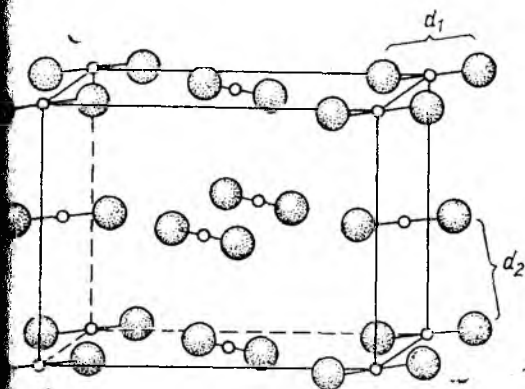
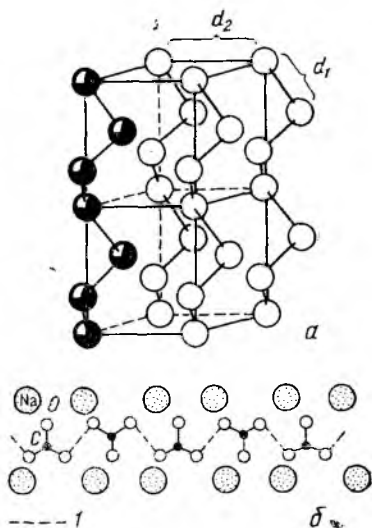


Рис. 119. Структура кристаллического хлора — пример островной структуры

Рис. 120. Цепочечная структура селена (а), цепи (HCO_3^-) в структуре NaHCO_3 (б):

1 — водородная связь



Цепочечные структуры также могут иметь как нейтральные, так и валентно-насыщенные цепи. Примером первого типа является структура Se (рис. 120, а), где между атомами Se, выстроенными в цепи, реализуется ковалентная связь ($d_1=2,32 \text{ \AA}$), а между атомами из разных цепочек — связи, близкие к ван-дер-ваальсовым ($d_2=3,46 \text{ \AA}$). Ко второму типу можно отнести структуру NaHCO_3 , где водородные связи выстраивают карбонатные ионы (HCO_3^-) в цепи (рис. 120, б), связь между которыми осуществляется через ионы Na^+ . Такой же структурный мотив наблюдается и в обычных силикатах цепочечного строения.

К *слоистым структурам* с валентно-нейтральными слоями можно отнести следующие структуры: графита (рис. 121), где ковалентные с примесью металлических связи реализованы внутри слоя ($d_1=1,42 \text{ \AA}$) и ван-дер-ваальсовы — между слоями ($d_2=3,39 \text{ \AA}$); брусита $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (как и CdI_2 , см. рис. 137), где гетеродесмичность определяется ионно-ковалентными связями в слое (пакете из Mg-октаэдров), и ван-дер-ваальсовыми — между пакетами.

Каркасные структуры представляют собой трехмерную вязь из атомных группировок с достаточно большими пустотами. При этом каркас может быть валентно-нейтрален (например, различные модификации кремнезема, где трехмерную ажурную построй-

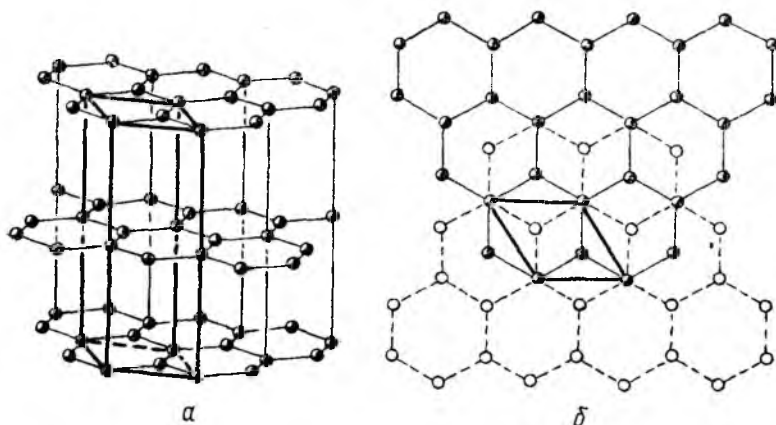


Рис. 121. α -графит, С. Общий вид (а) и план структуры (б)

ку образуют кремнекислородные тетраэдры $[\text{SiO}_4]^{4-}$, сочленяющиеся через общие вершины (рис. 122)), или заряжен, как в структурах алюмосиликатов — полевых шпатов (например, ортоклаза,

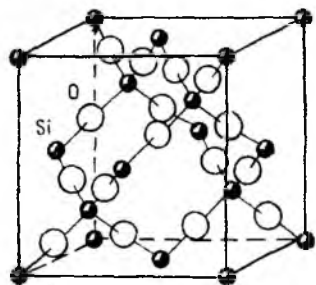


Рис. 122. Структура кубической модификации SiO_2 (кристаллита) — пример каркасной структуры

где заряд каркаса $[\text{AlSi}_3\text{O}_8]^-$ компенсируется ионами K^+ , расположенными в его пустотах). Следует отметить, что структуры с нейтральным каркасом, хотя в них и реализован преимущественно один тип связи, — гомодесмические структуры — нельзя отождествлять с координационными, так как в них структурные единицы распределены в пространстве *неравномерно*. Структуры с заряженным каркасом естественно отнести к гетеродесмическим, с межатомными расстояниями в самом каркасе (d_1), существенно меньшими, чем расстояния между атомами каркаса и атомами-компенсаторами (d_2) вследствие различий химических связей между ними.

Выделяя отдельные типы кристаллических структур по их геометрическим особенностям, следует иметь в виду, что такая упрощенная классификация структурных типов, хотя удобна и полезна, но не исчерпывает все многообразие известных ныне химических соединений.

В.6. ПЛОТНЕЙШИЕ ШАРОВЫЕ УПАКОВКИ В КРИСТАЛЛАХ

Тип химической связи определяет координацию того или иного атома в структуре, а следовательно, и ее геометрию. Например, в случае ненаправленной и ненасыщаемой металлической связи атомы, экономно используя кристаллическое пространство, располагаются в большинстве случаев плотнейшим образом. Поэтому если представить атомы в виде несжимаемых шаров, то для описания кристаллических структур удобно воспользоваться созданной первоначально математиками теорией плотнейших упаковок.

В.6.1. Теория плотнейших упаковок шаров

Исторически первой была замечена плотнейшая укладка квадратных слоев, т. е. слоев тетрагональной симметрии (рис. 123, а). Укладывая друг на друга эти слои так, чтобы шары каждого сле-

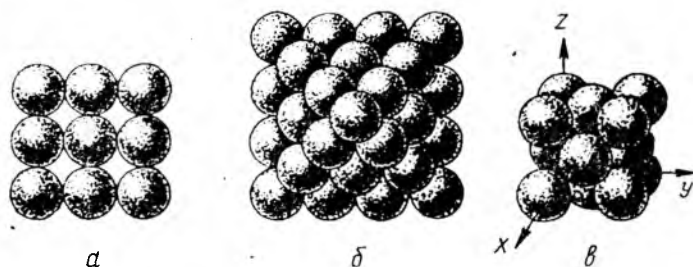


Рис. 123. Плотнейшая шаровая укладка из квадратных слоев: а — изолированный квадратный шаровой слой (соотношение числа шаров и лунок — 1:1); б — квадратные слои образуют плотнейшую упаковку; в — шары плотнейшей упаковки служат узлами F-кубической решетки Браве

дующего слоя опускались в лунки между четырьмя шарами предыдущего слоя, получим максимально плотную упаковку шаров (рис. 123, б); нетрудно убедиться, что каждый шар касается 12 соседних шаров (4 шара в слое, 4 сверху и 4 снизу), при этом достигается максимальный коэффициент заполнения пространства одинаковыми шарами, равный 74,05%. Симметрия такой укладки кубическая, шары расположены по узлам гранецентрированной кубической решетки Браве (рис. 123, в и 118, а).

Такой способ плотнейшей укладки шаров долгое время считался единственным, что на первый взгляд подтверждалось равенством числа шаров и лунок в каждом слое (каждый шар окружен четырьмя лунками, каждая лунка — четырьмя шарами); шары каждого квадратного слоя заполняют все лунки предыдущего, и, казалось бы, никаких иных вариантов укладки предложить нельзя.

Такая укладка может быть разделена на перпендикулярные осям L_3 слои иной конфигурации и симметрии (гексагональные).

Такие слои легко увидеть, если повернуть полученную укладку так, чтобы одна из четырех осей 3-го порядка стала вертикальной (что и сделал примерно 100 лет назад англичанин В. Барлоу) (рис. 124, *a*). В таких слоях (124, *б*) каждый шар окружен не

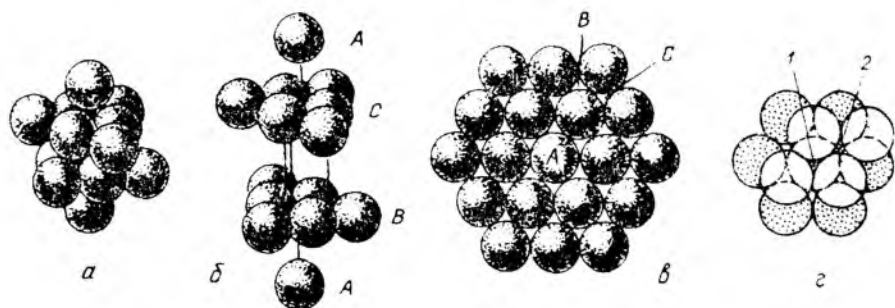


Рис. 124. Разделение плотнейшей укладки шаров (*a*) на слои, перпендикулярные оси L_3 , т. е. на гексагональные (плотнейшие) слои (*б*); *в* — два типа лунок в изолированном плотнейшем слое (соотношение числа шаров и лунок 1:2); *г* — сквозные (2) и несквозные (1) лунок плотнейшей шаровой упаковки

четырьмя, а шестью шарами; это максимальное число касаний характеризует плотнейший слой. Соотношение числа шаров и лунок в слое здесь иное: лунок вдвое больше, чем шаров (каждая лунка образована тремя шарами, каждый шар окружен шестью лунками), а это значит, что при укладке таких плотнейших слоев друг на друга будет заполнена лишь половина лунок: либо только лунки *B*, либо лунки *C* (рис. 124, *в*). Если речь идет лишь о двух слоях, безразлично, какие лунки будут заполнены, но уже при наложении 3-го слоя придется считаться с принципиальным различием между лунками: половина лунок — сквозные, под ними нет шаров 1-го слоя, другая половина — несквозные, под каждой такой лункой лежит шар 1-го слоя (рис. 124, *г*).

Если заполнять шарами лишь несквозные лунки, то уже на 3-м слое наступит повторение закона укладки: 3-й слой расположится над 1-м, 4-й над 2-м и т. д. Обозначим 1-й слой (или шар 1-го слоя) буквой *A*, 2-й — *B*, используя разные буквы для слоев, шары которых не лежат друг над другом; тогда полученная упаковка запишется *ABABAB...* (рис. 125).

Если укладывать шары 3-го слоя и всех последующих слоев в сквозные лунки, то повторение мотива наступит лишь на 4-м слое. Обозначив 3-й слой, не повторяющий ни 1-й, ни 2-й, буквой *C*, получим для такой упаковки закономерность *ABCABC...* (рис. 126).

В первом случае период повторяемости упаковки («пакет») равен двум слоям (*AB...*), поэтому упаковку называют *двухслойной*, или *гексагональной*, подчеркивая этим ее симметрию. Во втором случае — (*ABC...*) упаковка *трехслойная* — *кубическая* по сво-

ей симметрии, что обусловило и ее название. Можно отметить, что если в гексагональной упаковке с единственным направлением осей 3-го порядка можно выделить лишь одну систему параллельных плотнейших слоев, перпендикулярных L_3 , то в кубической с четырьмя направлениями осей L_3 таких систем плотнейших слоев — четыре.

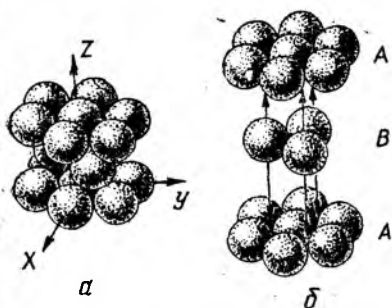


Рис. 125. Двухслойная (гексагональная) плотнейшая упаковка — $ABAB\dots$ (а) и ее разделение на слои (б)

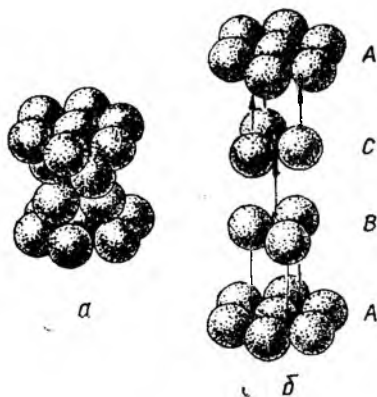


Рис. 126. Трехслойная (кубическая) плотнейшая упаковка — $ABCABC\dots$ (а) и ее разделение на слои (б)

Каждый слой гексагональной упаковки расположен между одинаковыми слоями, т. е. лежит в плоскости симметрии, связывающей верхний и нижний слои. Такие симметрично окруженные слои обозначают буквой g . В кубической упаковке каждый слой расположен между двумя разными слоями (слой A между C и B , слой B между A и C и т. д.); такие слои — несимметрично окруженные — обозначают буквой «к». Таким образом, в обозначении двухслойной (гексагональной) упаковки участвуют лишь буквы «г» ($gggg\dots$), а трехслойной (кубической) — «к» ($kkkk\dots$). Закономерно чередуя различным образом слои «г» и «к», можно получить бесконечное множество многослойных (с числом слоев в пакете, превышающим три) плотнейших упаковок (например, $gkgkgk\dots$, $gkkgkkgk\dots$, $kkkgkkgk\dots$). Чтобы решить, какова слойность этих упаковок, проще всего вернуться к обозначениям слоев буквами A, B, C . Отметим, что, хотя по своей симметрии все многослойные упаковки гексагональны (решетка P или R), название «гексагональная» утвердилось лишь за двухслойной.

Оба способа обозначения плотнейших упаковок хорошо дополняют друг друга: один (A, B, C) позволяет легко выделить период повторяемости (пакет), т. е. определить слойность упаковки, но при этом одна и та же упаковка может выглядеть по-разному: так, последовательности $ABAC\dots$, $BCAC\dots$, $ABCB\dots$ выражают одну и

ту же упаковку. Другой способ (г, к) лишен этого недостатка, однако период повторяемости в этом случае выявляется не столь непринужденно. Например, ...ккг... и ...кггкг... — разные упаковки одной слойности, а ...ккг... и ггк... — упаковки разной слойности.

Итак, плотнейшее заполнение пространства одинаковыми шарами может быть реализовано бесконечным числом способов, т. е. можно получить (и четко описать!) бесконечное число плотнейших упаковок. Общий признак плотнейших упаковок — максимальный коэффициент заполнения пространства (74,05%) и (или) максимальное число касаний у каждого шара (12, т. е. 6 шаров в слое, 3 шара сверху и 3 снизу) — будет сохраняться во всех случаях.

У.6.2. Описание кристаллических структур, построенных по закону плотнейших упаковок

Обращаясь к описанию кристаллических структур, полезно решить, для каких из них можно предвидеть расположение материальных частиц по законам плотнейшей упаковки. Очевидно, структуры таких кристаллов должны состоять из одинаковых атомов (в первом приближении — несжимаемых шаров), связь между которыми ненаправленная и ненасыщаемая; это условие сразу отсылает нас к структурам металлов и благородно-газовых элементов. И действительно, как в большинстве структур металлов, так и во всех кристаллах «благородных газов» мы имеем дело с плотнейшими упаковками атомов. Описание таких структур предельно просто: Си или Аг — кубическая плотнейшая упаковка атомов (см. рис. 118, а), Mg или Ne — гексагональная (см. рис. 118, б), La — четырехслойная и т. д.

С ненаправленными и ненасыщаемыми связями мы встречаемся и в ионных структурах, однако здесь приходится иметь дело с ионами не только разных зарядов, но и разных размеров. Поэтому для описания таких структур в терминах плотнейшей упаковки следует рассматривать эти разные по размеру частицы отдельно: часть ионов (как правило, более крупных) может образовать ту или иную плотнейшую упаковку, а другие (меньшего размера) окажутся в пустотах этой упаковки.

Следует отметить, что о «шарах, касающихся друг друга», можно говорить лишь в случае металлических и благородно-газовых кристаллов, считая радиусами таких атомов половины расстояний между ними; при кулоновском взаимодействии между атомами, т. е. в ионных структурах, катион, попав в окружение анионов, не должен «болтаться»: он раздвигает своих соседей, разрежая тем самым их укладку. Фактически здесь речь может идти не о плотнейшей упаковке в строгом смысле слова, т. е. не о максимальном коэффициенте заполнения пространства, а лишь о расположении центров тяжести ионов одного и того же знака (размера) по закону плотнейшей упаковки ($KЧ = 12$).

Итак, с учетом указанной оговорки принцип плотнейшей упаковки вполне может быть применен для описания ионных структур.

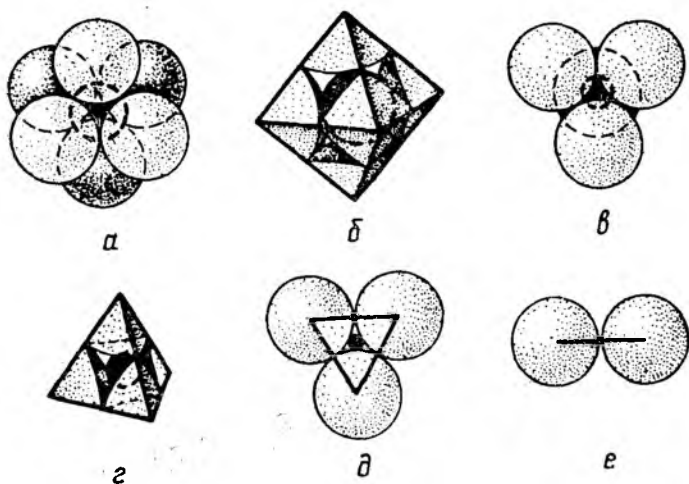


Рис. 127. Генезис пустот в плотнейших упаковках:
а, б — октаэдрическая; *в, г* — тетраэдрическая; *д* — триго-
 нальная; *е* — двукоординатная

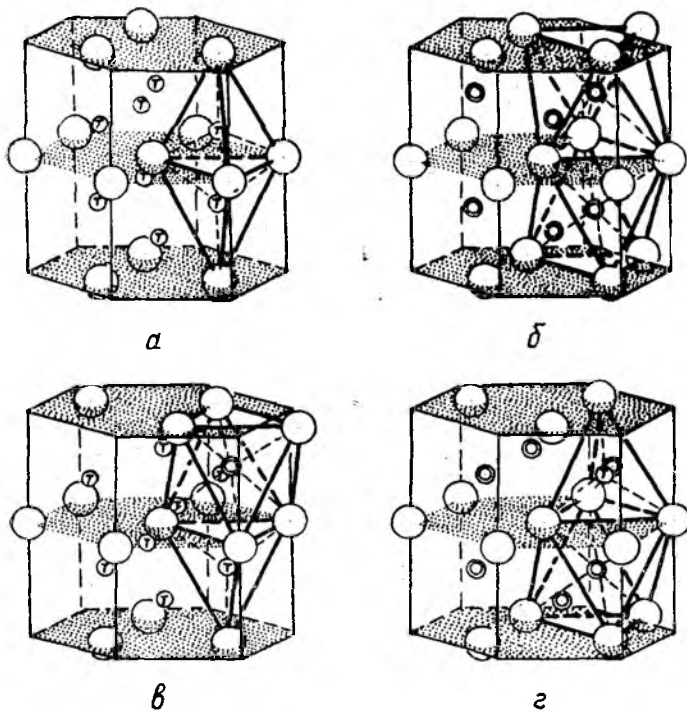


Рис. 128. Взаимное расположение тетраэдрических (т) и ок-
 таэдрических (о) пустот в гексагональной (*а, б*) и кубиче-
 ской (*в, г*) плотнейших упаковках

тур. Однако для того чтобы это описание было достаточно полным, необходимо рассмотреть *пустоты в плотнейших упаковках*.

При наложении плотнейших слоев друг на друга между ними образуется два типа пустот: либо над тремя шарами слоя оказываются три шара следующего слоя (рис. 127, *а*), либо лунка между тремя шарами одного слоя закрывается одним шаром следующего слоя (рис. 127, *в*). В первом случае пустота (дырка) окружена шестью шарами ($KЧ=6$); соединив центры этих шаров, получим октаэдр (рис. 127, *б*). Во втором случае $KЧ$ пустоты равно 4, а $KП$ — тетраэдр (рис. 127, *г*). Пустоты называют соответственно *октаэдрическими* и *тетраэдрическими*. Это главные пустоты плотнейшей упаковки; можно еще говорить о тригональных пустотах в самом плотнейшем слое (рис. 127, *д*) и несколько условно — о пустотах с $KЧ=2$ (рис. 127, *е*). На рис. 128 показано взаимное расположение октаэдрических и тетраэдрических пустот в гексагональной и кубической упаковках.

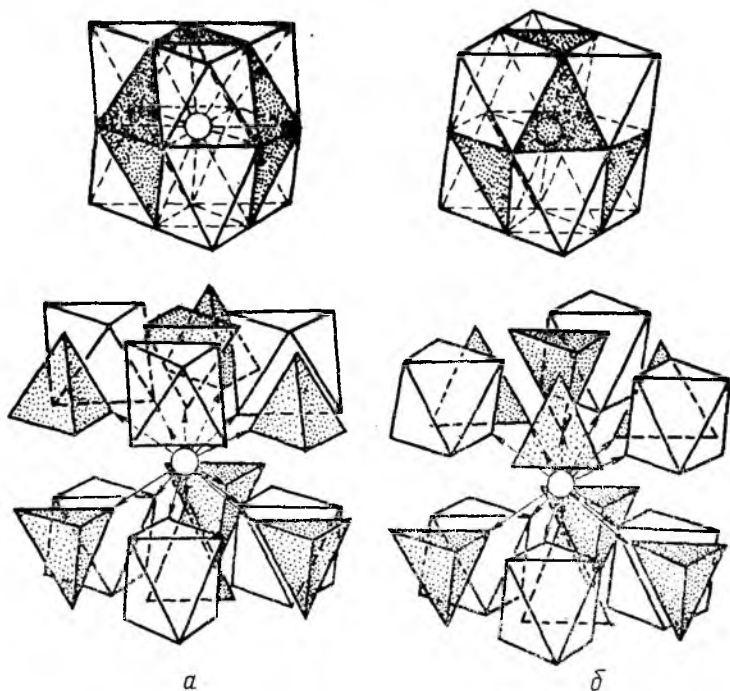


Рис. 129. К подсчету соотношения числа октаэдрических (тетраэдрических) пустот и шаров упаковки:
а — гексагональная упаковка; *б* — кубическая упаковка

Как видно из рис. 129, каждый шар плотнейшей упаковки окружен восемью тетраэдрическими пустотами, а поскольку тетраэдрическая пустота окружена четырьмя шарами, нетрудно рассчитать,

что на каждый шар плотнейшей упаковки приходится две тетраэдрические пустоты. Подобный расчет (6 пустот вокруг шара — 6 шаров вокруг пустоты) показывает, что на каждый шар плотнейшей упаковки приходится одна октаэдрическая пустота.

Теперь, зная соотношение числа шаров и главных пустот в плотнейших упаковках (это отношение не зависит от типа упаковки), можно достаточно просто описать множество структур. Этот прием описания структур может оказаться пригодным и для соединений с преимущественно ковалентной — направленной и насыщаемой — связью в тех случаях, когда атомы склонны к тетраэдрической или октаэдрической координации (например, ZnS, NiAs и др.).

Приведем несколько примеров.

1. Анионы (X) образуют кубическую плотнейшую упаковку, в которой катионы (A) заполняют все тетраэдрические пустоты.

Это описание дает исчерпывающее представление не только о типе химической формулы (A_2X), но и о расположении ионов в данной структуре. Изобразив в плане ячейку Браве кубической плотнейшей упаковки — гранецентрированный куб, в узлах которого расположены анионы (4 атома на ячейку: $8/8 + 6/2$, см. V.3), легко находим координаты центров тетраэдрических пустот:

$$\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}, \frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}, \frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}, \frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}, \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}, \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}, \frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}.$$

Заполнив их катионами, получим знакомую уже структуру Li_2O (см. рис. 114), в которой атомы O образуют трехслойную плотнейшую упаковку, а атомы Li заполняют все тетраэдрические пустоты.

2. Анионы (X) образуют кубическую плотнейшую упаковку, в которой катионы (A) занимают все октаэдрические пустоты.

Из этого описания следует формула типа AX. В данном случае анионный мотив изображается так же, как в предыдущем примере, необходимо лишь найти на рисунке позиции центров октаэдрических пустот — они располагаются в центре ячейки и на серединах ребер куба (заметим, что их число (4) в расчете на ячейку равно числу шаров упаковки). По проекции структуры нетрудно получить остальные характеристики и установить тип структуры — NaCl (рис. 130).

3. Анионы (X) образуют кубическую плотнейшую упаковку, а катионы (A) заполняют лишь $1/2$ тетраэдрических пустот.

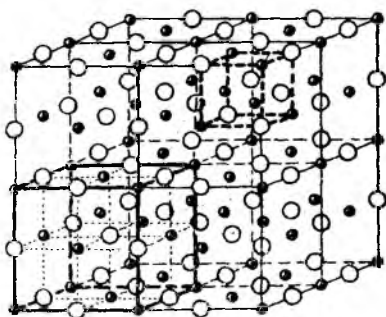


Рис. 130. Структура каменной соли NaCl. Маленький кубик (справа сверху) не является параллелепипедом повторяемости. Гранецентрированный куб (слева внизу) — правильно выбранная ячейка Браве

Этих сведений достаточно, чтобы установить тип химической формулы (АХ), но для полного представления об атомном узоре необходимо указать мотив заполнения катионами тетраэдрических пустот.

Если пустоты заполнены послойно (через слой), причем слои перпендикулярны одной из осей 4-го порядка упаковки (т. е. координаты центров заполненных пустот

$\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$, $\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$, $\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$, $\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$), то образуется слоистая структура с весьма совершенной

сплайностью по плоскости, параллельной заполненным слоям. Такое описание соответствует структуре LiOH (рис. 131). Следует обратить внимание, что указанное выше заполнение тетраэдрических пустот приводит к понижению симметрии структуры до тетрагональной.

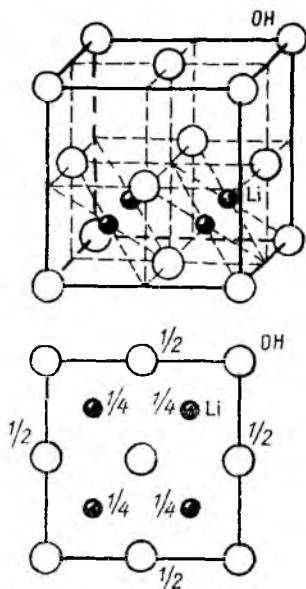


Рис. 131. Структура LiOH. Общий вид и план структуры; белые шары — группы (OH), черные — атомы Li

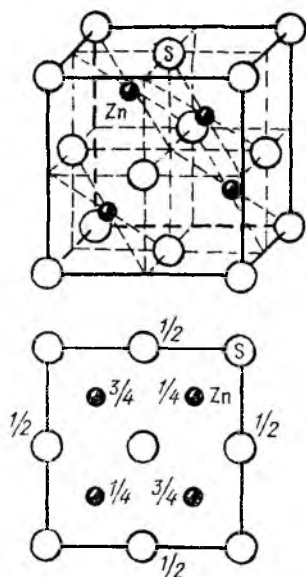


Рис. 132. Структура сфалерита ZnS. Общий вид и план ячейки Браве

Если же в кубической плотнейшей упаковке, образованной электроотрицательными атомами («анионами»), заполнить тетраэдрические пустоты в шахматном порядке, т. е. занять электроположительными атомами («катионами») позиции

$$\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}, \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}, \frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4},$$

$\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$, то получим совершенно иной тип структуры — ZnS, сфалерит (рис. 132).

В подавляющем большинстве структур анионные мотивы довольно однообразны, это преимущественно кубическая и гексагональная плотнейшие упаковки и значительно реже — различные многослойные упаковки. Все разнообразие структур, построенных на основе плотнейших упаковок, определяют в основном катионные мотивы, т. е. тип, число и расположение занятых пустот. Этот факт, по-видимому, и натолкнул в свое время американского кристаллохимика Л. Полинга на такой способ моделирования кристаллических структур, при котором центр внимания переносится именно на катионы.

В.7. ПОЛИЭДРИЧЕСКОЕ ИЗОБРАЖЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР (МЕТОД ПОЛИНГА—БЕЛОВА)

В методе моделирования кристаллических структур, предложенном Л. Полингом, роль шаров, образующих плотнейшую упаковку, всегда отводится анионам (во всяком случае, более электроотрицательным атомам). Если соединить их центры между собой:

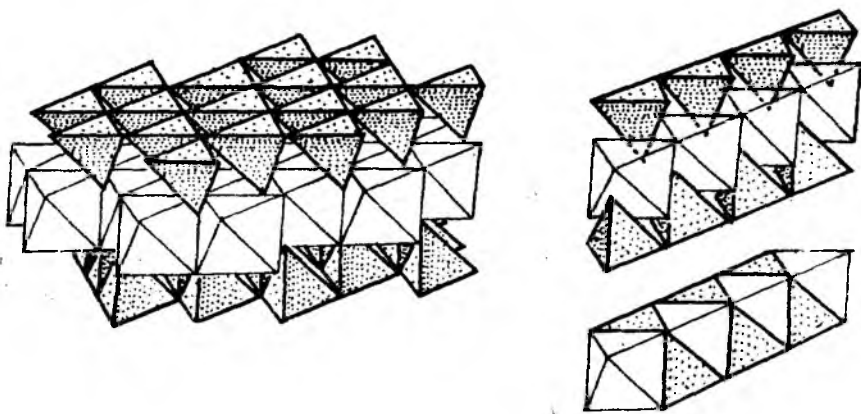


Рис. 133. Схема разбиения плотноупакованного кристаллического пространства на октаэдры и тетраэдры

прямыми линиями, все плотноупакованное кристаллическое пространство окажется разрезанным на уложенные без промежутков октаэдры и тетраэдры. На рис. 133 хорошо видно, что в слое из многогранников половина тетраэдров «смотрит» вершинами вверх, половина — вниз, т. е. тетраэдров вдвое больше, чем октаэдров. Идея полиэдрического метода заключается в том, что на модели оставляют лишь полиэдры, заполненные катионами. Вершины полиэдров соответствуют центрам шаров — анионам. Пустые по-

лиэдры либо вообще не изображают, либо делают прозрачными (см. рис. 128).

Обратимся к уже известным нам структурам. Структура Li_2O , в которой атомы Li заполняют все тетраэдрические пустоты куби-

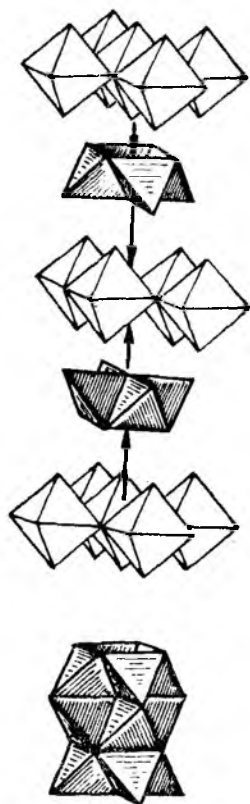


Рис. 134. Полиэдрическая модель структуры Li_2O

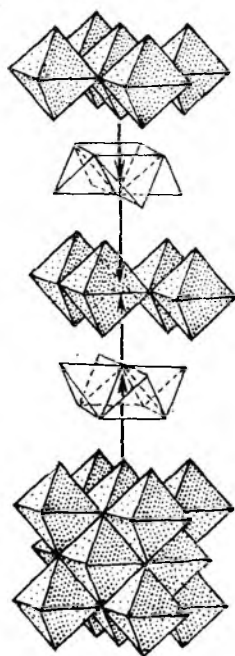


Рис. 135. Полиэдрическая модель структуры каменной соли (галита) NaCl

ческой плотнейшей упаковки из атомов кислорода, предстанет в виде укладки из непрозрачных (заполненных Li) тетраэдров, расположенных прозрачными (пустыми) октаэдрами; взаимное расположение полиэдров видно на рис. 134.

Структуру галита (NaCl) можно считать геометрическим антиподом структуры Li_2O , так как в этом случае при той же анионной кубической упаковке, т. е. при том же взаимном расположении полиэдров, прозрачны тетраэдры и непрозрачны октаэдры (рис. 135).

В важном структурном типе пирротина (FeS)—никелина (NiAs), как хорошо видно на рис. 136, заполненные атомами $\text{Fe}(\text{Ni})$ октаэдры сочленяются по граням, а не заполненные тетраэдрические пустоты не изображены. Взаимное расположение как занятых, связанных зеркальной плоскостью симметрии $\text{Fe}(\text{Ni})$ -октаэдров, так и пустых тетраэдров однозначно говорит о гексагональной упаковке атомов $\text{S}(\text{As})$.

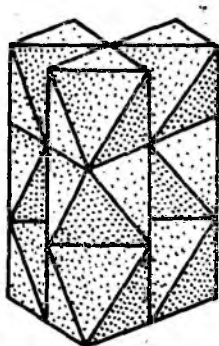


Рис. 136. Полиэдрическая модель структуры пирротина (FeS) — никелина (NiAs)

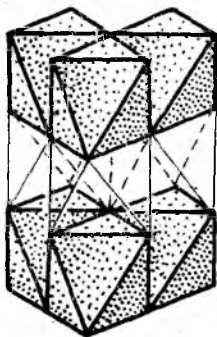


Рис. 137. Полиэдрическая модель структуры CdI_2 — брусита $\text{Mg}(\text{OH})_2$

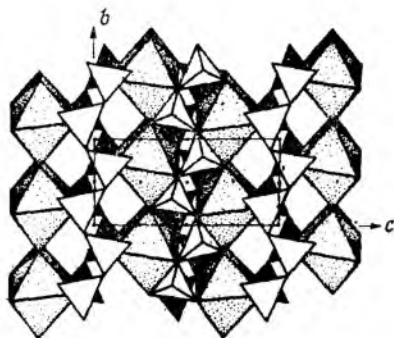


Рис. 138. Кристаллическая структура вимсита $\text{Ca}[\text{B}_2\text{O}_2(\text{OH})_4]$ в полиэдрах

На модели структуры, представленной на рис. 137, показаны октаэдры двух типов, а тетраэдры вообще отсутствуют. Посчитав прозрачные октаэдры пустыми, придем к формуле $\text{A}_{1/2}\text{X}=\text{AX}_2$. Взаимное расположение октаэдров, как и в случае $\text{FeS}(\text{NiAs})$, говорит о гексагональной плотнейшей упаковке анионов. Послойное заполнение октаэдрических пустот объясняет весьма совершенную спайность в кристаллах такого типа (например, CdI_2 или брусита $\text{Mg}(\text{OH})_2$).

Сопоставляя более привычные «шариковые» модели кристаллических структур с полиэдрическими, даже для простых случаев, рассмотренных нами, мы, без сомнения, отметим большую наглядность последних, в них главное внимание обращено на катионы, а ведь именно катионный мотив определяет в основном все разнообразие структурных типов, их геометрические (и физические) особенности; анионы служат лишь фоном, канвой для катионного узора.

Дальнейшее развитие полиэдрический метод Полинга получил в работах Н. В. Белова, который предложил применять этот способ моделирования не только к структурам, построенным на основе плотнейшей упаковки, но и без нее. В связи с этим наряду с октаэдрами и тетраэдрами в моделях Н. В. Белова появляются самые разнообразные многогранники — кубы, тригональные призмы, различные восьми-, двенадцатигранники и т. д. Такой более широкий подход к полиэдрическому методу позволяет с большой долей наглядности изображать очень сложные структуры соединений различных классов, например, таких, как силикаты, бораты, сульфиды, интерметаллические соединения и др. (рис. 138). Знакомая структура флюорита CaF_2 будет представлена укладкой из заполненных атомами Ca и пустых кубов, чередующихся по закону трехмерной шахматной доски (рис. 139). Эта модель совсем не похожа на модель Li_2O (см. рис. 134), хотя в шариковом представлении они совершенно идентичны (см. рис. 114).

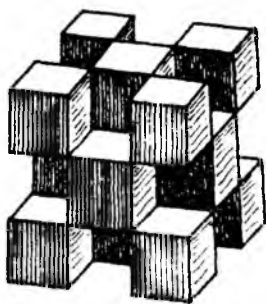
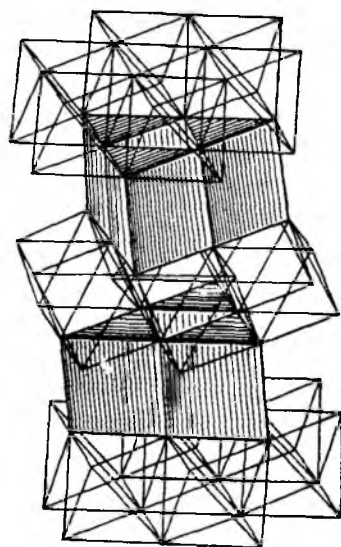


Рис. 139. Полиэдрическая модель структуры флюорита CaF_2

Рис. 140. Полиэдрическая модель структуры молибденита MoS_2



В заключение остановимся на полиэдрической модели MoS_2 . На рис. 140 видны слои из тригональных призм, переложенные слоями из октаэдров с тетраэдрами. Тригональные призмы заштрихованы в слое через одну, а все остальные полиэдры (часть призм и октаэдры с тетраэдрами) прозрачные. Такая модель позволяет сделать вывод, что атомы серы не образуют сплошной плотнейшей упаковки — плотнейшие слои из атомов S уложены по закону $/AABV/AABV/...$. Нетрудно установить и соотношение $\text{Mo}:\text{S}=1:2$ — ведь Mo заполняет лишь половину тригональных призм в каждом призматическом слое (A—A, B—B), при этом за-

полненные молибденом тригональные призмы заключены между двумя тетраэдрическими пустотами, а пустые — между двумя октаэдрическими.

V.8. ИЗОСТРУКТУРНОСТЬ, ИЗОТИПИЯ, ГЕТЕРОТИПИЯ

На основании кристаллохимического изучения большого числа структур кристаллов нетрудно убедиться, что многие, казалось бы, разные по химическим и другим свойствам вещества обладают геометрически подобными структурами. Если их симметрия описывается одной и той же пространственной группой, атомы занимают одни и те же строго фиксированные (без степеней свободы!) (см. V.2.5) позиции с одинаковыми координатами и отношения параметров их элементарных ячеек близки настолько, что сохраняются неизменными координационные числа, а следовательно, и координационные полиэдры атомов, то такие соединения называют *изоструктурными* (греч. изос — одинаковые). В этом случае различие касается лишь абсолютных значений параметров элементарных ячеек.

Например, изоструктурными можно назвать такие несхожие по химическим свойствам соединения, как галит NaCl , галенит PbS , периклаз MgO , а также CaO , KF , TiN и др., построенные на основе трехслойной (кубической) плотнейшей упаковки из атомов одного сорта (более крупных анионов) с заполнением всех октаэдрических пустот более мелкими атомами другого сорта (катионами).

Кристаллические структуры, в которых одни и те же позиции заняты противоположными по заряду ионами, можно назвать *антиизоструктурными*. Например, CaF_2 и Li_2O , шариковые модели которых (см. рис. 114) совпадают, в полиэдрическом изображении будут разными: структура CaF_2 построена из кубов — координационных полиэдров Ca (см. рис. 139), а Li_2O — из тетраэдров — координационных полиэдров Li (см. рис. 134).

Координационные числа атомов могут сохраниться и при изменении симметрии кристалла (т. е. пространственной группы) и соответственно при изменении и правильной системы точек (системы эквивалентных позиций), которые занимают атомы (т. е. позиции атомов могут приобрести степени свободы). При этом КП могут оказаться несколько искаженными. Такие вещества нельзя назвать изоструктурными, но их относят к одному структурному типу, т. е. они являются *изотипными*.

В качестве примера изотипных, но не изоструктурных кристаллов можно привести ряд соединений со структурой типа шпинели с формулой AB_2X_4 (где $\text{A} = \text{Mg}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \dots$; $\text{B} = \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \dots$; $\text{X} = \text{O}, \text{F}, \text{S}, \dots$), в которых позиции анионов имеют две степени свободы. Их координаты изменяются в пределах, не приводящих к изменению первого координационного числа. Поэтому такие соединения относят к одному структурному типу — типу шпинели, несмотря на возможное понижение симметрии отдельных членов

мы точек), т. е. эти структуры относятся к одному *структурному классу*. Однако атомы S и C, располагаясь на осях 3-го порядка, характеризуются одной степенью свободы, т. е. могут перемещаться вдоль этой оси, не размножаясь. В характеристике их позиций будут участвовать переменные координаты, в данном случае одинаковые по всем координатным осям, — xxx , $\bar{x}\bar{x}\bar{x}$ и т. д. А так как эти координаты могут принимать разные значения, то и координационное окружение атомов Fe и C оказывается различным: для атомов Fe КЧ=6, КП—октаэдр, а для атомов С КЧ=2, КП—гантель. Таким образом, структуры пирита FeS_2 и CO_2 принадлежат к разным структурным типам, т. е. гетеротипны.

Структуры веществ, относящихся к каждому из этих структурных типов (FeS_2 и CO_2), характеризуются четко очерченной областью изменения координат атомов, занимающих позиции со степенями свободы: для структурного типа FeS_2 значение координаты x изменяется в пределах $0,25 < x < 0,5$, тогда как для CO_2 — $0 < x < 0,25$ ¹⁷.

В качестве другого примера можно привести структуры Mg и Zn, построенные по закону гексагональной плотнейшей упаковки, но различающиеся отношением параметров элементарных ячеек c/a — 1,62 для Mg и 1,85 для Zn, что приводит к некоторому удалению друг от друга плотно упакованных слоев в структуре Zn и соответственно к изменению КЧ, а значит, и КП. Поэтому структуры Mg и Zn следует считать гетеротипными, но так как они характеризуются одной и той же пространственной группой ($P\frac{6_3}{m}mc$) и одинаковыми правильными системами точек, занимаемыми атомами, эти структуры относят к одному *структурному классу*¹⁸.

Иногда сложные структуры удобно рассматривать с позиций их геометрического сходства с какими-либо простейшими, наиболее известными структурами. Например, в структурах таких соединений, как пирит FeS_2 , BaO_2 , NaCN , NaNH_2 , CaCO_3 и др., атомы металлов занимают позиции атомов Na в NaCl, центры тяжести анионных групп (гантелей S_2 , O_2 , CN, HF_2 и треугольников CO_3) совпадают с позициями сферических

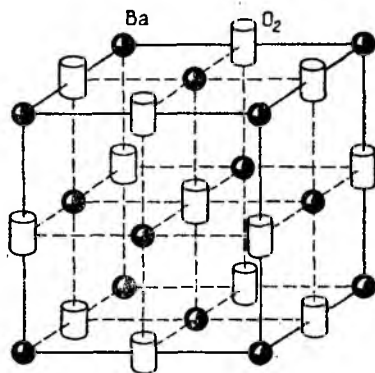


Рис. 142. Кристаллическая структура BaO_2 . Гантели O—O изображены в виде цилиндров

¹⁷ При $x=0,25$ резко повышается симметрия структуры — от $Ra\bar{3}$ до $Fm\bar{3}m$, позиции анионов оказываются без степеней свободы; это структурный тип CaF_2 (см. V.3).

¹⁸ Однако часто структуру Zn считают изотипной структуре Mg, поскольку деформация КП сравнительно невелика.

ионов Cl. Ориентация анионных групп при этом диктует симметрию рассматриваемых структур (рис. 142).

Таким образом и структуру CO_2 можно представить на основе структуры Cu (см. рис. 118, а), в которой в позициях атомов Cu располагаются центры тяжести гантелей $\text{O}-\text{C}-\text{O}$, ориентированных вдоль четырех непересекающихся осей 3-го порядка кубической ячейки структуры.

У.9. КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ РАДИУСЫ

Основным строительным элементом в кристаллических структурах являются атомы, и их размеры — радиусы — можно считать одним из главных кристаллохимических факторов, определяющих периодичность кристаллических построек, размеры элементарных ячеек, расстояния между атомами, а следовательно, и длины химических связей.

Еще в 1749 г. М. В. Ломоносов, предположив, что форма молекул (корпускул) шарообразна, представил кристалл как совокупность соприкасающихся шаров — атомов. Согласно современным воззрениям атом состоит из положительно заряженного ядра, вокруг которого по орбиталям вращаются отрицательно заряженные электроны. В случае неравенства зарядов ядра и электронной оболочки возникают отрицательно заряженные анионы и положительно заряженные катионы. При равномерном окружении каждого иона в кристалле ионами противоположного знака можно с достаточной степенью достоверности считать ионы несжимаемыми шарами и охарактеризовать их размер величиной радиуса. Но поскольку атомы одного и того же химического элемента в зависимости от типа химической связи могут находиться в различных электронных состояниях, их размеры будут разными. Например, размеры атомов в металлических кристаллах ($r_{\text{Na}}=1,66 \text{ \AA}$ и $r_{\text{Cu}}=1,35 \text{ \AA}$) будут отличаться от их размеров в структурах с иным типом химической связи NaCl и CuCl , где их радиусы равны 1,02 и 0,77 \AA соответственно.

Однако в кристаллохимии пользуются, как правило, не *орбитальными радиусами*, отражающими расстояния от ядра до максимума электронной оболочки атома, а *эффективными радиусами*, под которыми понимают радиусы сферы действия атомов, т. е. минимальные расстояния, на которые центры сфер данных атомов могут приблизиться к поверхности сфер соседних атомов.

Для определения эффективного радиуса структуру кристалла представляют как соприкасающиеся шары (атомы, ионы), расстояние между которыми равно сумме их радиусов.

У.9.1. Металлические радиусы

Наиболее просто задача определения эффективных радиусов решилась для атомов металлов после первых расшифровок их кристаллических структур. Для этого достаточно было разделить

пополам расстояние между соседними атомами, полученное в результате рентгеноструктурного анализа. Так, для структуры меди, описываемой гранецентрированной кубической ячейкой, межатомные расстояния $\text{Cu}-\text{Cu}=2,55 \text{ \AA}$, откуда радиус атома Cu равен

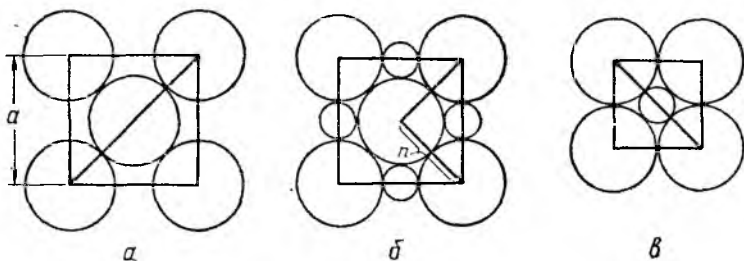


Рис. 143. К определению металлических (а) и ионных (б) радиусов (метод Ланде) и к расчету нижнего предела устойчивости структур с $\text{КЧ}=6$ (в)

1,28 \AA . Расстояние $\text{Cu}-\text{Cu}$ нетрудно получить, воспользовавшись значением параметра $a=3,61 \text{ \AA}$ элементарной ячейки кристалла меди (рис. 143, а):

$$r_{\text{Cu}} = \frac{a\sqrt{2}}{2} = 1,28 \text{ \AA}.$$

В. М. Гольдшмидтом была отмечена зависимость размера атома металла от его координационного окружения: с увеличением КЧ усиливается взаимное отталкивание атомов, окружающих центральный, что приводит к увеличению его радиуса; по мере снижения КЧ межатомные расстояния, а следовательно, и радиус центрального атома уменьшаются. Таблицы металлических радиусов составлены для $\text{КЧ}=12$, поскольку для структур металлов характерны плотнейшие упаковки. Для других КЧ необходимо пользоваться таблицей поправок, вводимых в соответствии с тем или иным КЧ .

Поправки на координационное число

КЧ	Радиус, %
12	112
8	103
6	100
4	94

Поправки на кратность ковалентной связи (для С, N, O, S)

Кратность связи	Радиус, %
1	100
2	86
3	78

В.9.2. Ионные радиусы. Геометрические пределы устойчивости структур

Для расчета радиусов атомов в структурах с ионной связью можно воспользоваться схемой, сходной с предыдущей. Но если структура металла состоит из атомов одного сорта, то в структу-

рах ионных соединений участвуют ионы разного заряда и, как правило, разного размера. Это затрудняет расчет доли межатомного расстояния, приходящейся на каждый ион.

Для вычисления всех ионных радиусов необходимо сначала определить хотя бы один из них и далее, пользуясь правилом аддитивности $R_{AB} = r_A + r_B$, рассчитать все остальные, вычитая из межатомного расстояния известный радиус.

Согласно ионной модели В. Коссея (1927), отрицательные частицы — электроны, отрываясь от одного атома и тем самым превращая его в положительно заряженный катион (К), переносятся к другому атому, сообщая ему отрицательный заряд (делая его анионом (А)) и этим увеличивая его размер.

Существует несколько способов определения радиуса «первого» иона. Один из них был предложен А. Ланде, исходя из предположения, что при достаточно большой разнице в размерах катионов и анионов последние будут контактировать между собой, а более мелкие (катионы) — располагаться в пустотах между анионами. В этом случае (см. рис. 143, б) нетрудно рассчитать радиусы крупных анионов r_A , поделив пополам полученные с помощью структурного анализа расстояния n между ними, а затем вычислить и радиус мелкого катиона r_K в предположении, что он контактирует со всеми окружающими его анионами: $r_A = n/2$, откуда $r_K = r_A\sqrt{2} - r_A$.

В 1926 г. В. М. Гольдшмидт составил свою систему радиусов, в основу которой положены радиусы F^- (1,33 Å) и O^{2-} (1,32 Å), определенные экспериментально Вазашерной. Позднее системы ионных радиусов были предложены Л. Полингом (1927), Н. В. Беловым и Г. Б. Бокием (1954). В настоящее время кристаллографы пользуются системой ионных радиусов Р. Шеннона и Ч. Прюитта (1970), учитывающей изменение размеров радиусов в зависимости от координационного окружения атома ¹⁹ (см. форзац).

После того как были рассчитаны размеры ионов большинства химических элементов, естественно было от шариковых моделей, где шарами отмечены лишь центры тяжести атомов, обратиться к моделированию структур с использованием шаров, соотношение размеров которых соответствует относительной величине ионных радиусов (рис. 144).

Относительные размеры атомов (катионов и анионов) являются основным фактором возникновения структур того или иного рода, так как соотношение размеров радиусов катионов и анионов определяет КЧ первого (*1-е правило Полинга для ионных структур*). Структура кристалла считается устойчивой лишь в том случае, когда каждый ион соприкасается с ионом противоположного знака, при этом одинаково заряженные ионы раздвинуты. Из рис. 144, а видно, что в структуре NaCl одноименные атомы Cl

¹⁹ Все предложенные ранее таблицы ионных радиусов составлены для наиболее распространенного для катионов координационного числа 6 и снабжены таблицами поправок.

раздвинуты, тогда как разноименные (Na и Cl) касаются друг друга.

Если, оставив неизменными размеры анионов (рис. 145, а), уменьшать катионы, то в момент соприкосновения сфер анионов структура станет менее устойчивой (рис. 145, б). При дальнейшем уменьшении центрального иона структура становится неустойчивой, что может повлечь за собой изменение (уменьшение) его КЧ, т. е. перестройку структуры. В нашем случае (рис. 145, в, г, д) один из анионов удалится от катиона и КЧ последнего станет равным 3.

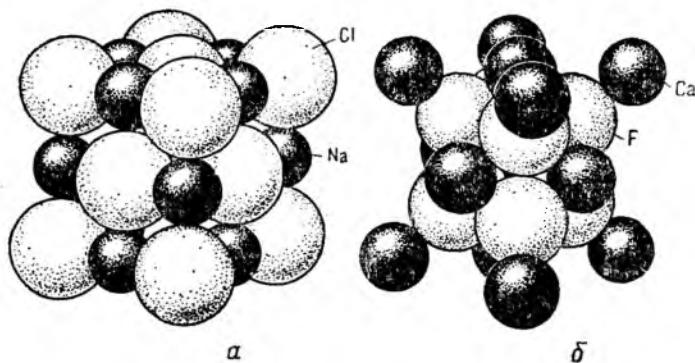


Рис. 144. Структуры NaCl (а) и CaF₂ (б). Выдержаны относительные размеры ионов

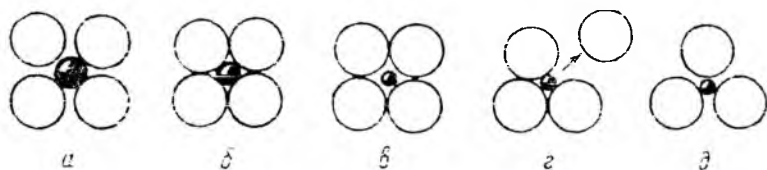


Рис. 145. Схема перестройки структуры (изменения координационного числа) в зависимости от размеров катионов

Таким образом, нетрудно рассчитать пределы устойчивости структур, т. е. соотношение радиусов катиона и аниона в момент их касания (см. рис. 145, б). Такие расчеты были проделаны математиком А. Магнусом (1922) и позднее использованы В. Гольдшмидтом (1926) при составлении таблицы *геометрических пределов устойчивости ионных структур*, известной как *правило Магнуса — Гольдшмидта*, вошедшее в качестве составляющей в *основной закон кристаллохимии Гольдшмидта*, который гласит: структура кристалла определяется числом атомов (ионов или молекул), соотношением их размеров и их поляризационными свойствами.

Для примера рассмотрим предел устойчивости структур для КЧ=6. На рис. 143, в показано сечение октаэдра, перпендикуляр-

ное оси 4-го порядка, проведенное через центры атомов. Диагональ квадрата $2r_K + 2r_A = 2r_A\sqrt{2}$, откуда $r_K/r_A = \sqrt{2} - 1 = 0,41$. Это значит, что начиная с соотношения радиусов катиона и аниона 0,41 и выше

Таблица 3

Предельные (минимальные) отношения радиусов ионов для различных координационных чисел (таблица Магнуса — Гольдшмидта)

Координационное число (КЧ)	Координационный полиэдр (КП)	Отношение r_K/r_A
2	гантель	0
3	треугольник	0,15
4	тетраэдр	0,22
6	октаэдр	0,41
8	куб	0,73
12	кубооктаэдр	1,00 и выше

соединение с КЧ=6 будет устойчиво, при этом число 0,41 будет нижним пределом устойчивости таких структур. Тогда верхним пределом структур с КЧ=6 следует считать обратную величину: $1 : 0,41 = 2,41$ (при $r_K < r_A$). Рассчитав подобным образом нижний предел устойчивости для структур с

КЧ=8, получим значение 0,73, которое тем не менее не является верхним пределом устойчивости структур с КЧ=6, так же как 0,41 не является верхним пределом для структур с КЧ=4 (табл. 3). Поэтому вопрос о переходе к структуре с более высоким координационным числом нужно решать с привлечением энергетических соображений.

Рассмотрим несколько примеров: в структуре NaCl отношение $r_{Na^+}(1,02 \text{ \AA}) : r_{Cl^-}(1,81 \text{ \AA}) = 0,56$ попадает в интервал 0,41—0,73, т. е. в область существования структур с КЧ=6. Для структуры CsCl отношение $r_{Cs^+}(1,72 \text{ \AA}) : r_{Cl^-}(1,81 \text{ \AA}) = 0,95$ указывает на предельно возможное координационное число 8.

V.9.3. Ковалентные радиусы

В случае ковалентной связи, т. е. обобществления пар электронов и, как результат, перекрывания электронных оболочек, говорить о сферической форме атомов некорректно. Поэтому термин «радиус» еще более условен, чем при других типах связи.

Ковалентные радиусы нетрудно определить для элементов, дающих простые вещества с ковалентной связью. Например, в молекулярной структуре хлора ковалентный радиус атома Cl можно получить как половину межатомного расстояния Cl—Cl в двухатомной молекуле Cl₂.

Однако следует иметь в виду, что при определении ковалентных радиусов надо учитывать способность некоторых элементов образовывать за счет бокового перекрывания орбит кратные связи, уменьшающие расстояние между атомами. Кроме того, ковалентные радиусы зависят от типа гибридизации; существуют таблицы ковалентных радиусов, в которых учтены не только КЧ, но и форма КП: «тетраэдрические» радиусы при sp^3 -гибридизации отличаются от «квадратных» при dsp^2 -гибридизации.

V.9.4. Ван-дер-ваальсовы радиусы

Ван-дер-ваальсовы силы отражают взаимодействие валентно-несвязанных атомов, т. е. атомов, валентные оболочки которых заполнены за счет других связей (например, в молекулярных кристаллах) или имеют по своей природе завершенную оболочку (благородно-газовые элементы). Возникшие между такими атомами остаточные силы и определяют ван-дер-ваальсовы радиусы.

В заключение следует отметить, что знание размеров атомов позволяет ответить на многие кристаллохимические вопросы. Например, можно предсказать или объяснить возникновение тех или иных типов структур, оценить достоверность вариантов гипотетических моделей кристаллических структур, решить вопрос о вкладе различных сил связи и т. д. В настоящее время кристаллохимики, используя данные прецизионных рентгеновских исследований, получили возможность определять реальные размеры атомов, строить карты распределения электронной плотности, анализ которых дает возможность «увидеть» не только размеры и конфигурацию электронной оболочки атома, но и положение валентных электронов, участвующих в связи того или иного типа.

V.10. ОСНОВНЫЕ КАТЕГОРИИ КРИСТАЛЛОХИМИИ

В процессе изучения внешней формы, структуры, химического состава и свойств кристаллов исследователями была подмечена их чуткая реакция на малейшее изменение физико-химических условий окружающей среды. В одних случаях при изменении химического состава кристаллов сохраняется их форма, в других, наоборот, при одном и том же химическом составе появляются разные кристаллические структуры, в третьих — закономерное изменение химического состава влечет за собой и закономерное изменение структуры. И задача кристаллохимика состоит в том, чтобы не только понять и объяснить эти явления, но и постараться предсказать поведение данного соединения при изменении P , T -условий и химического состава среды.

Накопленный большой фактический материал позволил выявить многие особенности строения кристаллических веществ и сформулировать *основные кристаллохимические понятия*, охватывающие всю сумму эмпирических фактов и закономерностей, в результате обобщения которых были выявлены основные категории этой науки: морфотропия, полиморфизм, политипия и изо-морфизм.

V.10.1. Морфотропия

Во второй половине XIX в. исследователи обратили внимание на то, что при закономерном изменении химического состава в некотором ряду сходных соединений в какой-то момент наблюдается резкое изменение формы кристаллов. Это явление было названо *морфотропией*.

После появления рентгеноструктурного анализа с понятием изменения формы стали связывать изменение и структуры кристалла. Таким образом, в современном понимании *морфотропным рядом* называется ряд однотипных (по стехиометрии) соединений, в котором постепенное изменение каких-либо свойств (состава, соотношения размеров атомов, типа химической связи и т. п.) приводит к скачкообразному, но закономерному изменению структуры.

В качестве примера для соединений типа AX рассмотрим ряд хлоридов щелочных металлов: LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl. В этом ряду первые 4 соединения относятся к структурному типу NaCl, переход к CsCl сопровождается резким изменением структурного типа: если 1-я группа характеризуется $KЧ=6$ для катионов, то для CsCl $KЧ_{Cs}=KЧ_{Cl}=8$.

В приведенном ряду химически родственных ионных соединений постепенное увеличение размера катиона при неизменном анионе приводит к увеличению отношений r_K/r_A , при этом для части ряда от Li до Rb—эти отношения ($r_{Li^+}:r_{Cl^-}=0,76:1,81=0,42$; $r_{Na^+}:r_{Cl^-}=1,02:1,81=0,56$; $r_{K^+}:r_{Cl^-}=1,38:1,81=0,76$; $r_{Rb^+}:r_{Cl^-}=1,52:1,81=0,84$) не выходят из области устойчивости структур с $KЧ=6$, тогда как для CsCl это отношение ($r_{Cs^+}:r_{Cl^-}=1,72:1,81=0,95$) приводит к структуре с $KЧ=8$.

Интересно рассмотреть для типа AX_2 морфотропный ряд оксидов IV группы таблицы Менделеева, в котором наблюдается перестройка структуры при каждой замене катиона (увеличение его размера):

$CO_2, (CO_3)^{2-}$	$-r_C = 0,16 \text{ \AA}$,	$KЧ=2$ (3),
SiO_2	$-r_{Si} = 0,40 \text{ \AA}$,	$KЧ=4$,
GeO_2	$-r_{Ge} = 0,53 \text{ \AA}$,	$KЧ=4$ (6),
TiO_2	$-r_{Ti} = 0,61 \text{ \AA}$,	$KЧ=6$,
ThO_2	$-r_{Th} = 0,94 \text{ \AA}$,	$KЧ=8$.

Обратим внимание на то, что морфотропный скачок может «маркироваться» в таком ряду некоторым (одним!) соединением, для которого наблюдаются две структурные формы. Такое явление В. М. Гольдшмидтом названо *автоморфотропией* (ср. ниже с полиморфизмом). Так, для GeO_2 характерны два структурных типа: при $KЧ_{Ge}=4$ наследуется структурный тип SiO_2 , а при $KЧ=6$ — TiO_2 . Это же явление можно проследить и в морфотропном ряду карбонатов двухвалентных металлов:

$MgCO_3$ (магнезит),	$r_{Mg} = 0,72 \text{ \AA}$,	
$ZnCO_3$ (смитсонит),	$r_{Zn} = 0,74 \text{ \AA}$,	
$FeCO_3$ (сидерит),	$r_{Fe} = 0,78 \text{ \AA}$,	
$MnCO_3$ (родохрозит),	$r_{Mn} = 0,83 \text{ \AA}$,	
$CaCO_3$ (кальцит),	$r_{Ca} = 1,00 \text{ \AA}$,	\rightleftharpoons $CaCO_3$ (арAGONит),
	$r_{Sr} = 1,18 \text{ \AA}$	$SrCO_3$ (стронцианит),
	$r_{Pb} = 1,19 \text{ \AA}$	$PbCO_3$ (церуссит),
	$r_{Ba} = 1,35 \text{ \AA}$	$BaCO_3$ (витерит).

Если первая половина ряда, включая кальцит, характеризуется $KЧ_{Me}=6$, то вторая, начиная с арагонита, — $KЧ_{Me}=9$.

В рассмотренных рядах морфотропные переходы обусловлены постепенным закономерным увеличением размеров катионов, тогда как в ряду SiC, AlP, ZnS, AgI, AgF изменение структурного типа происходит за счет постепенного нарастания полярности связи: структурный тип сфалерита ZnS ($KЧ=4$), характерный для первых четырех членов ряда, сменяется структурным типом NaCl ($KЧ=6$) для кристаллов AgF.

V.10.2. Полиморфизм

Явление автоморфotropии, т. е. существование химического соединения в двух или нескольких модификациях, различающихся между собой кристаллическими структурами, а следовательно, и физическими свойствами, — это не что иное, как открытый в 1821 г. немецким ученым Э. Митчерлихом полиморфизм.

Полиморфизм — одно из основных свойств кристаллического вещества — заключается в приспособлении структуры к меняющимся внешним условиям среды, т. е. это реакция кристаллического вещества на изменение физико-химических условий. И поскольку полиморфные превращения можно считать фазовыми превращениями, аналогичными переходу из одного агрегатного состояния в другое, то они подчиняются всем законам физической химии.

Полиморфизм простых веществ — элементов (S, C, P) часто называют *аллотропией*. Для различных полиморфных модификаций одного и того же вещества приняты буквенные обозначения α , β , γ и пр. Так, для железа известны модификации: α -Fe, β -Fe, γ -Fe, δ -Fe, отличающиеся как структурой, так и физическими свойствами.

Полиморфные превращения, которые происходят при изменении температуры, но при постоянном давлении, делятся на две большие группы: *энантиотропные* (обратимые) и *монотропные* (необратимые) (греч. энантиос — противоположный, тропос — изменение).

При *энантиотропном превращении* точка перехода из одной модификации в другую лежит ниже температуры плавления вещества, т. е. существует температура (при определенном давлении), при которой обе модификации находятся как бы в равновесии. Это превращение обратимо (двустороннее): ниже температуры перехода устойчива одна модификация, выше — другая.

Например, известны две модификации серы: ромбическая и моноклинная. Точка перехода одной модификации в другую соответствует $T=95,6^\circ\text{C}$, т. е. охлаждение приводит к ромбической структуре, нагревание — к моноклинной.

Для кварца SiO_2 также известны две модификации: низкотемпературная (α -кварц) и высокотемпературная (β -кварц). Переход

одной модификации в другую происходит легко при $T=573^{\circ}\text{C}$ с изменением симметрии (α -кварц — L_33L_2 , β -кварц — L_66L_2).

Если перестройка совершается быстро, то внешняя форма «не успевает» за изменением структуры и остается неизменной — образуется *параморфоза*.

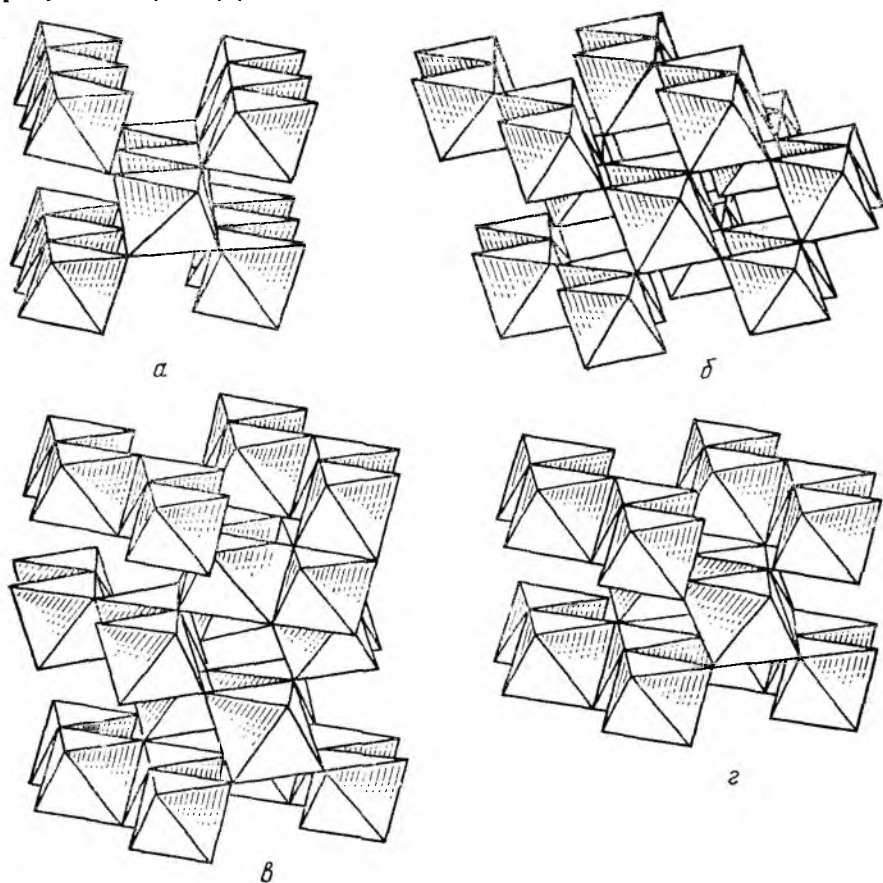


Рис. 146. Полиморфные модификации TiO_2 :
 а — рутил; б — анатаз; в — брукит; г — синтетическая

Минералы с четко выраженной точкой полиморфного перехода могут служить температурными индикаторами — *геологическими термометрами*.

При *монотропном превращении* точка перехода из одной модификации в другую лежит выше температуры плавления данного вещества. Эти переходы необратимы, точнее, обратный переход может осуществиться лишь через разрушение структуры — через жидкое или газообразное состояние. Например, одна из модификаций CaCO_3 — арагонит — при нагревании до температуры выше

400 °С при нормальном давлении переходит в кальцит. Однако охлаждение последнего к образованию арагонита не приводит. Так же, из двух известных модификаций углерода — графита и алмаза, связанных монотропным переходом, неустойчив алмаз, который при повышенных температурах переходит в графит. Однако подобные превращения практически настолько замедленны, что при обычных P, T -условиях существуют обе модификации.

По *структурному признаку* выделяют несколько типов полиморфных превращений. Наблюдаются превращения, в которых *не затронута первая координационная сфера*. Например, при переходе от ромбической модификации серы к моноклинной, структуры которых образованы 8-членными кольцами из атомов S, изменяется лишь их взаимное расположение. К этому типу относятся и полиморфные превращения TiO_2 . Во всех четырех модификациях этого соединения атомы Ti окружены по октаэдру атомами кислорода, образующими плотнейшие упаковки с заполнением половины октаэдрических пустот атомами Ti. Структуры модификаций различаются сложностью плотнейших упаковок и мотивами заполнения пустот (рис. 146): в структуре рутила — гексагональная плотнейшая упаковка, анатаза — кубическая, брукита — 4-слойная, в 4-й, синтетической, модификации, так же как и в рутите, — гексагональная. Однако, если в рутите Ti-октаэдры выстроены в прямолинейные полосы, то в остальных — в зигзагообразные.

Другой тип полиморфизма предполагает *изменение 1-й координационной сферы*. К этому типу относятся такие переходы, как графит — алмаз (в данном случае гетеродесмическая слоистая структура графита ($KЧ_C=3$) с ковалентными связями в слоях и ван-дер-ваальсовыми между ними переходит в гомодесмическую структуру алмаза ($KЧ_C=4$) с только ковалентной связью); низкотемпературное α -Fe ($KЧ=8$) — высокотемпературное γ -Fe ($KЧ=12$); модификации оксида германия GeO_2 , одна из которых при нормальных условиях относится к структурному типу рутила ($KЧ=6$), а другая — высокотемпературная — подобна кварцу ($KЧ=4$).

Существуют полиморфные переходы, связанные с *вращением отдельных групп атомов или молекул*. Например, в производной от NaCl структуре NaCN атомы Na расположены так же, как в структуре NaCl, а центры группы (гантели) CN совпадают с позициями ионов Cl (рис. 147). Ориентация гантелей CN обуславливает ромбическую симметрию этого кристалла. При повышении температуры гантели CN начинают свободно вращаться, имитируя сферическую симметрию, что повышает симметрию всей структуры кристалла NaCN до кубической (структурный тип NaCl).

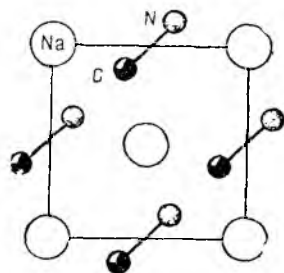


Рис. 147. План структуры NaCN

Гидроокиси, как правило, относительно низкосимметричны за счет присутствия диполей OH^- . Однако симметрия их высокотемпературных модификаций, например KOH и NaOH , повышается благодаря вращению диполей.

Изменение симметрии при полиморфных переходах может быть связано не только с вращением группы атомов, возникающим при повышении температуры, но и со степенью упорядочения атомов в определенных позициях, обусловленными различной скоростью кристаллизации. Например, структуры минералов герсдорфита NiAsS и кобальтина CoAsS построены по типу пирита FeS_2 : атомы Ni (Co) расположены в позициях Fe , гантели $[\text{As}-\text{S}]$ занимают позиции гантелей $\text{S}-\text{S}$ пирита. В природных образцах обнаружены кристаллы одинакового состава, но с разной симметрией: $m\bar{3}$ (как у пирита) и 23. Данные структурных расшифровок показали, что повышенная симметрия обязана беспорядочному заполнению позиций As и S в гантелях, обусловленному быстрой кристаллизацией минерала из расплава, при которой эти атомы не успевают расположиться в позициях структуры закономерно. Если охлаждение идет медленно, то происходит упорядочение расположения атомов As и S в гантелях, что понижает симметрию до точечной группы 23. Известны структуры средней степени упорядоченности. Степень упорядочения используется геологами для восстановления условий минералообразования — скорости процессов кристаллизации. А сами минералы в этом случае являются как бы геологическими спидометрами.

Нечто подобное наблюдается и в полевых шпатах, где разупорядоченное расположение атомов Si и Al указывает на высокую скорость кристаллизации магматического расплава, тогда как упорядоченное — на длительный отжиг, т. е. медленное остывание магмы. И симметрия кристаллов в этом случае оказывается пониженной (триклинной вместо моноклинной). Таким образом, степень упорядоченности может служить одним из факторов, указывающих на условия минералообразования — скорость протекания процессов кристаллизации.

V.10.3. Политипия

К полиморфным превращениям без изменения первой координационной сферы (координационных чисел) формально примыкает *политипия* — такие превращения, при которых неизменными сохраняются целые участки структуры. Чаще всего это слои, иногда цепочки. Превращения заключаются в различной ориентации (комбинации) относительно друг друга таких фрагментов структуры.

В качестве примеров рассмотрим политипы — различные модификации CdI_2 (рис. 148). Валентно-насыщенные пакеты CdI_2 — слои из $\text{Cd}-\text{I}$ -октаэдров — уложены по закону различных плотнейших упаковок. Наиболее известны политипы с 2-, 3-, 4- и 6-

слоями упаковками. Так, для CdI_2 существует около 70 модификаций, причем самая многослойная содержит 64 слоя.

По несколько десятков политипных модификаций обнаружено для таких каркасных структур, как карборунд SiC и ZnS . Во всех этих политипах атомы Si или Zn занимают одинаково ориентированные тетраэдрические пустоты в плотнейших упаковках из атомов C или S соответственно. Число слоев плотнейших упаковок в одном из политипов достигает 594. При этом с изменени-

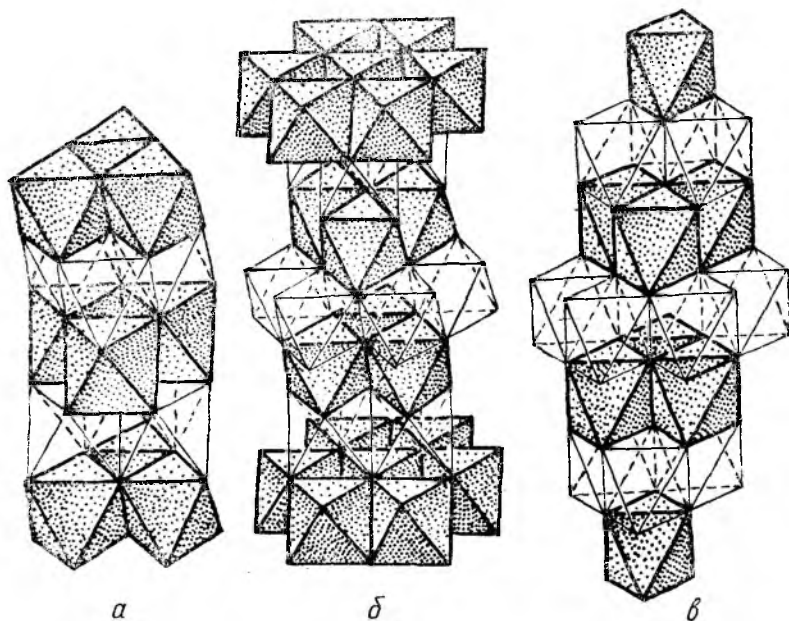


Рис. 148. Полиэдрические модели различных политипных модификаций CdI_2 :
a — 4-слойной; *b* — 6-слойной; *v* — 3-слойной

ем числа слоев в пакете в гексагональных ячейках таких политипов изменяется параметр c , тогда как параметр a остается неизменным.

Явление политипии широко распространено среди слоистых силикатов (слюды, хлориты); существуют политипные модификации углерода и многих минералов со слоистыми структурами.

К настоящему времени явление политипии еще не получило должного объяснения. Остается непонятным, почему среди изоструктурных соединений одни (например, ZnS) дают десятки политипов, другие (CdS) вообще их не имеют. Следует подчеркнуть, что при кажущейся близости явлений полиморфизма и политипии (а некоторые исследователи рассматривают политипы как особый случай двумерного полиморфизма) они существенно различаются.

Если для полиморфных модификаций имеются точки, при которых одна модификация переходит в другую, т. е. каждая фаза имеет свою область существования на диаграмме состояний, то различные полиморфы могут существовать при одних и тех же P , T -условиях. Если свойства полиморфов меняются резко, то для политипов их изменение практически невозможно уловить, т. е. они почти не отличаются своими физико-химическими свойствами.

V.10.4. Изоморфизм

Понятие *изоморфизма* (греч. изос — равный, морфос — форма) было введено в науку немецким химиком и кристаллографом Э. Митчерлихом, который в 1819 г., изучая вещества с различным, хотя и родственным химическим составом, обнаружил, что некоторые из них имеют кристаллы одинаковой формы, при этом такой же формой обладают вещества и смешанного состава.

Молодой Д. И. Менделеев в кандидатской диссертации «Изоморфизм в связи с другими отношениями кристаллической формы к составу» (1855) указал на громадное значение этого открытия. Понимание этого явления дало возможность судить о сходстве и различии соединений, устанавливать закономерности, связывающие кристаллическую форму и химический состав.

Почти через 70 лет после Митчерлиха нидерландский физико-химик Я. Х. Вант-Гофф, изучая кристаллические фазы переменного состава, назвал такие — смешанные — кристаллы *твердыми растворами*, и термин «изоморфизм» стал обозначать не только равноформенность, но и способность давать смешанные кристаллы — изоморфные смеси. При этом тогда считалось, что только изоморфные (равноформенные) вещества способны давать твердые растворы — изоморфные смеси, т. е. замещать друг друга в кристаллической структуре. Например, имеющие одинаковую форму кристаллы KCl и KBr образуют смешанные кристаллы $K(Cl, Br)$ — по Вант-Гоффу, только такие кристаллы можно считать изоморфными. Минералы форстерит Mg_2SiO_4 и фаялит Fe_2SiO_4 являются крайними членами другого изоморфного ряда. При этом атомы Mg и Fe (так же как Cl и Br) замещают друг друга в любых пропорциях, т. е. дают непрерывные твердые растворы. Такой *изоморфизм* называют *совершенным*. Если же два изоморфных вещества (например, $BaSO_4$ и $KMnO_4$) способны давать кристаллы ограниченной смешимости, то в этом случае говорят о *несовершенном изоморфизме*.

В дальнейшем выяснилось, что смешанные кристаллы могут давать и вещества с разными структурами (например, $MgCl_2$ со структурой типа $CdCl_2$ и $LiCl$ — структурный тип $NaCl$). С другой стороны, есть множество примеров, когда изоструктурные вещества не дают твердых растворов, т. е. неизоморфны в современном понимании этого явления. Например, кальцит $CaCO_3$ и чилийская селитра $NaNO_3$ изоструктурны, но не способны образовывать смешанные кристаллы, т. е. *неизоморфны*. Или такие соединения, как

SiC, ZnS, AgS, которые относятся к одному структурному типу (сфалерита), смешанных кристаллов не дают.

Под *изоморфизмом в современном смысле* понимают способность веществ образовывать ограниченные или непрерывные ряды твердых растворов — смешанные кристаллы — независимо от того, изоструктурны исходные компоненты или нет.

Основным условием существования изоморфных замещений является близость размеров частиц (атомов, групп атомов, молекул), замещающих друг друга. Было подмечено, что изоморфные замещения протекают легко, если различие в радиусах ионов (частиц) не превышает 15% от меньшего, однако эта цифра, полученная на основании эмпирических данных В. М. Гольдшмидтом, имеет лишь ориентировочное значение.

Проиллюстрируем сказанное на примере ряда галогенидов щелочных металлов:

KCl и KBr $\left(\frac{r_{Br} - r_{Cl}}{r_{Cl}} = 8\% \right)$ — совершенный изоморфизм,

KCl и KI $\left(\frac{r_I - r_{Cl}}{r_{Cl}} = 21\% \right)$ — ограниченный изоморфизм,

KCl и NaCl $\left(\frac{r_K - r_{Na}}{r_{Na}} = 35\% \right)$ — изоморфизм отсутствует.

Однако если при обычной температуре изоморфизм между KCl и NaCl не наблюдается, то при $T = 500^\circ\text{C}$ эти соединения полностью смешиваются, т. е. существует совершенный изоморфизм. При охлаждении твердый раствор распадается на исходные фазы.

Таким образом, 15% — критерий Гольдшмидта — нельзя рассматривать в отрыве от P , T -условий и типа самих соединений. Если соединение простое по составу и структуре, то относительная разница в размерах атомов играет большую роль и замещения не наблюдается (например, в простых оксидах CaO и MgO со структурным типом NaCl). Усложнение состава и (или) структуры ведет к облегчению процессов изоморфизма. Так, существует довольно широкое замещение (хотя непрерывного ряда нет) между минералами диопсидом $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ и клиноэнстатитом MgSi_2O_6 .

При рассмотрении возможностей изоморфных замещений необходимо также учитывать химическую природу веществ. Так, Na^+ и Cu^+ не могут замещать друг друга вследствие резкой разницы в типах их химической связи: NaCl — существенно ионное соединение, CuCl — ковалентное (структурный тип сфалерита).

Первые исследователи изоморфизма придавали большое значение валентности замещающих друг друга частиц. Равенство их валентностей считалось обязательным условием такого замещения. Позднейшие работы показали, что валентность не играет определяющей роли при образовании изоморфных смесей, и часто замещающие друг друга ионы имеют разную валентность.

Процесс замещения частиц одинаковой валентности носит название *изовалентного изоморфизма*, разновалентных — *гетеровалентного*.

Гетеровалентный изоморфизм наблюдается в тех случаях, когда имеется возможность компенсации зарядов. Такая компенсация может осуществляться несколькими путями.

1. *Сопряженная замена*. Например, в полевых шпатах — альбите $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ и анортите $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, где замещение Na^+ на Ca^{2+} сопровождается заменой Si^{4+} на Al^{3+} , точнее группы $[\text{SiO}_4]^{4-}$ на близкую по размерам группу $[\text{AlO}_4]^{5-}$.

2. *Изоморфизм с заполнением пространства*. В этом случае компенсация зарядов достигается либо вхождением в вакантные позиции дополнительных атомов (групп атомов), либо удалением — вычитанием — отдельных атомов (или групп) с образованием вакансий. Такой тип изоморфизма проявлен в большой группе силикатов. Например, тальк $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ — пиррофиллит $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$, где $3\text{Mg} \rightleftharpoons 2\text{Al} + \square$.

Исключительное значение, которое придается при изоморфных замещениях размерам атомов, выдвигает на первый план диагональные ряды Гольдшмидта — Ферсмана, рассмотрение которых может ответить на многие кристаллохимические вопросы и предсказать возможные примесные компоненты в структурах минералов.

Анализ Периодической системы элементов Менделеева показывает, что если по горизонтальным рядам наблюдается резкое уменьшение радиусов катионов от I до VII группы, связанное с увеличением заряда ядер при неизменном количестве электронных оболочек, то по вертикали (сверху вниз) размер катионов возрастает благодаря увеличению числа электронных оболочек с сохранением заряда ядер. Это обуславливает расположение близких по размерам атомов в направлении диагоналей таблицы — диагональных рядов Гольдшмидта — Ферсмана:

Li 0,76	Be 0,45	B 0,27		C 0,16	N 0,16
Na 1,02	Mg 0,72	Al 0,53		Si 0,40	P 0,44
K 1,38	Ca 1,00	Sc 0,75		Ti 0,61	V 0,54
Rb 1,52	Sr 1,18	Y 0,90		Zr 0,72	Nb 0,64
Cs 1,67	Ba 1,35	La 1,03	TR 1,01 - 0,88	Hf 0,71	Ta 0,64

Наиболее важными для минералогов являются диагонали: Na—Ca—Y—TR, реализующаяся при изоморфных замещениях в структурах полевых шпатов;

Li—Mg—Sc — в турмалинах, Li-слюдках;

Be—Al—... — в Be-минералах²⁰.

После открытия Re (VII гр.) с ценными электрохимическими свойствами этот элемент пытались найти в качестве изоморфной (изовалентной) примеси в Mn-рудах, отсутствие Re в которых привело к ошибочному выводу о незначительных количествах этого элемента в земной коре. Однако анализ закона диагональных рядов указал на то, что искать Re необходимо среди Mo-минералов, где он и был обнаружен.

При исследовании возможных изоморфных замещений нельзя пренебрегать вертикальными направлениями таблицы Менделеева. Так, близость размеров Zr и Hf, Nb и Ta, а следовательно, и возможность их изоморфных замещений объясняется лантаноидным сжатием, т. е. уменьшением радиусов TR-ионов от La до Lu, благодаря чему наблюдается выравнивание размеров ионов VII периода по сравнению с ионами VI периода, поэтому и оказываются близкими размеры ионов Zr и Hf, Nb и Ta. Этим, например, объясняется отсутствие собственных минералов Hf, который весь сконцентрирован в качестве изоморфной примеси в минералах Zr.

Суммируя все сказанное, можно более точно сформулировать определение явления изоморфизма. *Изоморфизм* — это взаимное замещение химических элементов в кристаллических структурах, т. е. образование смешанных кристаллов, обусловленное близостью объемных размеров структурных единиц и их химической природы.

V.11. ОСНОВЫ КРИСТАЛЛОХИМИИ СИЛИКАТОВ

V.11.1. Общие сведения

Силикаты представляют один из наиболее сложных по химическому составу класс соединений. Они слагают около 95% объема земной коры и 1/3 минеральных видов — главных породообразующих минералов. Именно силикаты — основной продукт кристаллизации магматического расплава. Эти соединения широко используются в промышленности не только в качестве монокристаллов с их уникальными свойствами, но и как различные керамики, цементы, ситаллы — закаленные стекла, обладающие необычайной прочностью.

Непрерывно накапливая сведения о расшифрованных кристаллических структурах тысяч силикатов, устанавливая между ними генетические связи, кристаллохимия значительно расширяет зна-

²⁰ До 1930 г. почти не были известны минералы бериллия, так как при химических анализах Be, осаждаясь вместе с Al, принимался за него, и лишь с усовершенствованием методов анализа появилась возможность идентифицировать Be-минералы.

ния как об атомном строении самих кристаллов, так и о законах внутреннего строения Земли, выяснение которых требует прежде всего систематизации структур минералов.

Тот факт, что большинство силикатов нерастворимо в воде, обладает сложным и часто непостоянным химическим составом из-за широкого проявления процессов изоморфизма, весьма затрудняет их изучение обычными химическими методами. И даже если удастся перевести вещество в раствор, то при этом разрушается кристаллическая постройка — структура кристалла, т. е. то, что в основном определяет большинство физических свойств минералов, а значит, теряется возможность понять, объяснить причины проявления тех или иных свойств. И лишь кристаллохимические — структурные — исследования позволили не только ответить на, казалось бы, неразрешимые, особенно для химиков, вопросы, но и создать химию кремния.

Изоморфные замещения в силикатах, которым благоприятствуют высокие температуры их образования и часто сложный состав, охватывают как катионную, так и анионную часть (O^{2-} , OH^- , F^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} и т. п.). Изоморфизм затрагивает даже главную структурную единицу силикатов — кремнекислородный тетраэдр, в котором Si может быть замещен атомами Al, реже Ge и В. Соединения, в которых Al наряду с Si находится в тетраэдрическом радикале, называются *алюмосиликатами*. Дополнительная сложность в изучении и понимании особенностей силикатов заключается в том, что Al не всегда «имитирует» Si ($KЧ_{Si}=4$), но может играть и самостоятельную «катионную» роль, имея при этом $KЧ=6$ и КП — октаэдр. Традиционными химическими методами эту разницу в структурной роли Al уловить невозможно, тем более что Al даже в одном и том же соединении может играть двойственную роль. Лишь с первыми рентгеновскими расшифровками кристаллических структур, которые в 1926—1931 гг. были связаны с работами В. Л. Брэгга, удалось разрешить многие проблемы. Приведем несколько примеров.

Долгое время необъяснимым с точки зрения химика было различие свойств двух химически сходных минералов: моноклинного жадеита $NaAlSi_2O_6$ и кубического лейцита $KAlSi_2O_6$. И лишь после расшифровки их кристаллических структур оно было объяснено разной ролью Al в этих соединениях. Жадеит, в котором $KЧ_{Al}=6$ и отношение $Si:O=1:3$, — это силикат алюминия, тогда как лейцит с $KЧ_{Al}=4$ и отношением $(Si+Al):O=1:2$ оказался алюмосиликатом. Роль Al в силикатах отражают в их *структурных формулах*, выделяя квадратными скобками кремнекислородный (или алюмокремнекислородный) мотив: $NaAl[Si_2O_6]$ и $K[AlSi_2O_6]$.

С другой стороны, минералогическое сходство таких химически различных соединений, как $CaAl_2Si_2O_8$ и $NaAlSi_3O_8$, также удалось объяснить лишь после проведения кристаллохимического анализа. Они оказались алюмосиликатами, крайними членами одного изоморфного ряда, в котором замена Ca^{2+} на Na^+ сопро-

вождается параллельной заменой Al^{3+} на Si^{4+} , при этом в обоих случаях отношение общего количества атомов кремния и алюминия к числу атомов кислорода равно 1:2. Это минералы группы плагиоклазов — *анортит* $Ca[Al_2Si_2O_8]$ и *альбит* $Na[AlSi_3O_8]$.

Примером минерала, в котором алюминий играет двойственную роль, может послужить *мусковит* $KAl_2[AlSi_3O_{10}] \cdot (OH)_2$.

Без знания кристаллических структур силикатов иногда невозможно правильно интерпретировать результаты химических анализов, например различить одновалентные ионы OH^- и нейтральные частицы H_2O или «свободные», т. е. не связанные с атомами Si, атомы O.

К настоящему времени структурными исследованиями установлено, что в структурах силикатов атомы Si практически всегда окружены атомами кислорода по тетраэдру. Объединение Si—O-тетраэдров через общие кислородные вершины приводит к большому числу разнообразных кремнекислородных мотивов, положенных в основу традиционной кристаллохимической классификации силикатов.

Сочленение SiO_4 -тетраэдров никогда не происходит по ребрам и тем более по общим граням, ибо достаточно большой процент (~50%) ионной связи и высокий заряд катионов Si^{4+} не допускают такого их сближения (рис. 149).

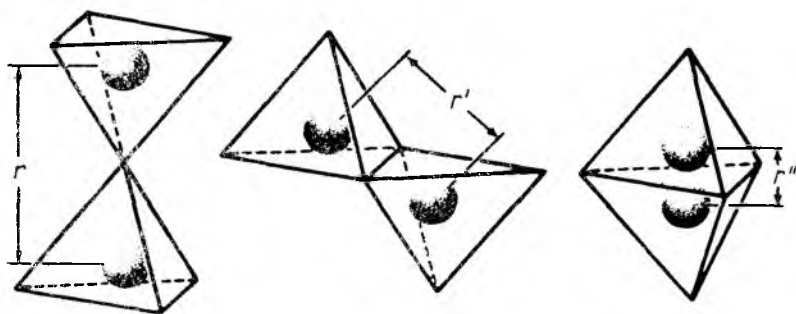


Рис. 149. Зависимость расстояний катион — катион от различных сочленений тетраэдров

Основная концепция кристаллохимии силикатов была разработана У. Брэггом и его учениками после расшифровки не одного десятка кристаллических структур, в которых с постройками из одиночных Si—O-тетраэдров сочетаются относительно мелкие октаэдры катионов (Mg, Al, Fe); длина ребер таких октаэдров соизмерима с длиной ребер кремнекислородных тетраэдров.

Однако расшифровки в конце 30-х годов кристаллических структур минералов каламина, тортвейтита и других показали, что строительной единицей в силикатах могут быть не только одиночные тетраэдры SiO_4 , но и двоянные тетраэдры — диортогруппы Si_2O_7 . Причем эти диортогруппы обнаруживались в струк-

турах, содержащих крупные катионы (Sc, Ca, Na, K, TR), координационные полиэдры которых имели более длинные ребра.

Изучение указанных закономерностей позволило академику Н. В. Белову выдвинуть принципиально новую теорию структуры силикатов и роли кремнекислородного мотива, согласно которой наиболее жесткими, определяющими фрагментами структуры служат не кремнекислородные мотивы, как считал У. Брэгг, а постройки из крупных катионных полиэдров, к которым «приспосабливаются» прочные, но гибкие Si—O-радикалы часто весьма сложной конфигурации. Эта идея объяснила многие вопросы строения силикатов и позволила разделить кристаллохимию силикатов на две главы:

I — *Брэгговская* (силикаты с мелкими катионами и строительной единицей — $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдром).

II — *Беловская* (силикаты с крупными катионами и строительной единицей — диортогруппой $[\text{Si}_2\text{O}_7]$).

V.11.2. Классификация силикатов

В зависимости от степени конденсации кремнекислородных тетраэдров отношение Si:O меняется от 1:4 через дробные значения до 1:2. И вся классификационная таблица силикатов укладывается в этот интервал отношений Si:O.

Все силикаты можно разделить на два больших семейства²¹:

I. Силикаты с конечными Si—O-мотивами:

а) ортосиликаты²² с отношением Si:O=1:4,

б) диортосиликаты — Si:O=1:3,5,

в) триортосиликаты — Si:O=1:1,33...,

г) кольцевые метасиликаты — Si:O=1:3.

II. Силикаты с бесконечными Si—O-мотивами:

а) цепочечные метасиликаты — Si:O=1:3,

б) ленточные силикаты — Si:O=1:2,75,

в) слоистые силикаты — Si:O=1:2,5,

г) каркасные силикаты — Si:O=1:2.

V.11.2.1. Силикаты с конечными кремнекислородными мотивами — островные силикаты

ОРТОСИЛИКАТЫ

Кремнекислородный мотив представлен в соединениях этой группы силикатов изолированными $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдрами, т. е. тет-

²¹ Здесь приведены лишь самые простые Si—O-мотивы для наиболее распространенных минералов; в настоящее время классификационная таблица существенно расширена.

²² Названия групп силикатов связаны с господствовавшими когда-то представлениями о существовании гипотетических поликремниевых кислот, солями которых они якобы являются: ортокремниевая кислота, диортосиликсовая, метакремниевая и т. д.

раздрами, не имеющими общих («мостиковых») атомов кислорода.

Наиболее известными представителями этой группы силикатов являются минералы: оливин, топаз, гранаты, циркон и др.

Оливин $(Mg, Fe)_2[SiO_4]$ (рис. 150). Структура оливинов построена по принципу несколько искаженной гексагональной плотнейшей упаковки из атомов кислорода, в половине октаэдрических пустот которой расположены атомы Mg и (или) Fe и в 1/8 тетраэдрических пустот — атомы Si.

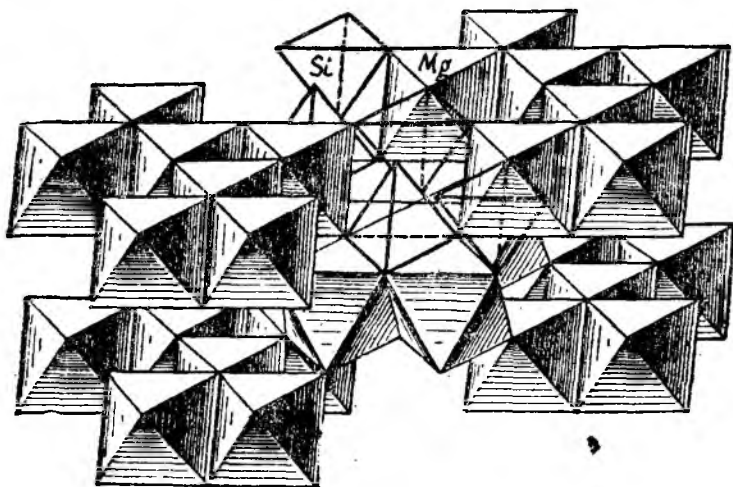


Рис. 150. Кристаллическая структура оливина в полиэдрах

Зная соотношение числа шаров и пустот в плотнейших упаковках (см. V.8.2), нетрудно записать формулу минерала $Me_2^{2+}[SiO_4]$, где Me—Fe, Mg или (Fe, Mg). Запятая между Fe и Mg говорит об изовалентном изоморфизме между этими элементами. Крайние члены изоморфного ряда оливинов — $Fe_2[SiO_4]$ (фаялит) и $Mg_2[SiO_4]$ (форстерит). (Fe, Mg)-октаэдры в структуре минерала образуют вытянутые вдоль оси [001] элементарной ячейки зубчатые ленты, переложенные SiO_4 -тетраэдрами.

Формулу оливина можно рассчитать и, используя соотношения КЧ атомов, слагающих структуру, причем расчет обычно начинают с определения формулы Si—O-радикала. В данном случае $KЧ_{Si/O}=4$, $KЧ_{O/Si}=1$, откуда $Si:O=1:4$, и формула мотива $[SiO_4]$. Далее определяем $KЧ_{Mg/O}=6$ и $KЧ_{O/Mg}=3$, откуда $Mg:O=1:2$, т. е. на 4 атома O (в радикале) приходится 2 атома Mg, отсюда формула оливина (форстерита) — $Mg_2[SiO_4]$.

Топаз $Al_2[SiO_4](F, OH)_2$ (рис. 151). В структуре этого минерала 4-слойную («топазовую») плотнейшую упаковку образуют атомы O вместе с добавочными равновеликими анионами F⁻ и

ОН⁻, изоморфно замещающими друг друга²³. Атомы Al занимают 1/3 октаэдрических пустот, а атомы Si—1/12 тетраэдрических, что подтверждает вышеприведенную формулу, которую можно считать и на основе соотношений координационных чисел.

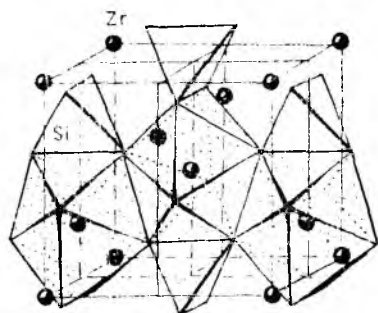
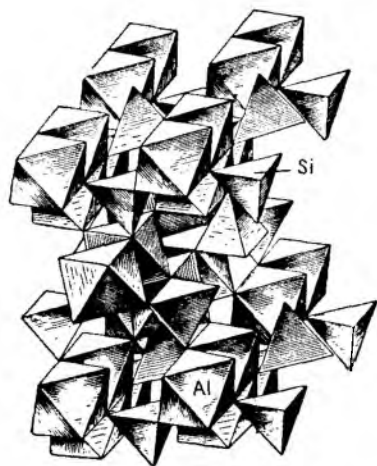


Рис. 152. Кристаллическая структура циркона $Zr[SiO_4]$

Рис. 151. Кристаллическая структура топаза $Al_2[SiO_4](F, OH)_2$

Циркон $Zr[SiO_4]$ (рис. 152). В структуре этого силиката $KЧ_{Zr/O}=8$ указывает на отсутствие плотнейшей упаковки из атомов кислорода. Об этом же говорит и своеобразная форма координационного полиэдра Zr—комбинация тетраэдра и тетрагонального скаленоэдра.

Соотношение координационных чисел позволяет однозначно рассчитать формулу этого тетрагонального минерала — $Zr[SiO_4]$.

Гранат — общая формула $R^{2+}_3R^{3+}_2[SiO_4]_3$, где $R^{2+}=Mg, Fe, Mn, Ca$; $R^{3+}=Al, Fe, Cr$. В гранатах широко развиты процессы изоморфизма в позициях как катионов R^{2+} , так и R^{3+} . Существуют

²³ Вопрос распределения по позициям структуры топаза атомов O^{2-} и F^- , $(OH)^-$ можно решить, воспользовавшись одним из правил Полинга для ионных структур — *правилом локального баланса валентных усилий*: заряд аниона должен компенсировать положительные усилия связи окружающих его катионов. В структуре топаза один сорт анионов в своем координационном окружении имеет 2 атома Al и 1 атом Si. Заряд Al^{3+} распределен между шестью окружающими его по октаэдру анионами, т. е. усилие связи, направленное от Al^{3+} к каждому аниону, равно $3^+ : 6 = 0,5^+$. Усилие связи от Si^{4+} в тетраэдрическом окружении составляет $4^+ : 4 = 1^+$. Таким образом, на данном анионе сходятся в общей сложности $0,5^+ \times 2 + 1^+ = 2^+$ усилия связи. Следовательно, заряд аниона 2^- , т. е. в этой позиции располагается атом кислорода. Второй сорт анионов имеет в своей координационной сфере только 2 атома Al. Поэтому положительное усилие связи равно $0,5^+ \times 2 = 1^+$, что указывает на однозарядный анион — $(OH)^-$ или F^- .

ют группы гранатов, в структурах которых неизменным остается катион R^{3+} , а изоморфизм затрагивает 2-валентные катионы:

пироп — $Mg_3Al_2[SiO_4]_3$,

альмандин — $Fe^{2+}_3Al_2[SiO_4]_3$,

спессартин — $Mn_3Al_2[SiO_4]_3$.

Общее название этой группы минералов — *пиральспиты* (аббревиатура от названий отдельных минералов).

Вторая группа гранатов — *уграндиты* — характеризуется постоянным R^{2+} -катионом при меняющемся R^{3+} :

уваровит — $Ca_3Cr_2[SiO_4]_3$,

гроссуляр — $Ca_3Al_2[SiO_4]_3$,

андрадит — $Ca_3Fe^{3+}_2[SiO_4]_3$.

В настоящее время в современной технике широко используются в качестве основы быстродействующих ЭВМ синтетические гранаты, например $Y^{3+}_3Fe^{3+}_2[Fe^{3+}O_4]_3$, где $R^{2+} \rightarrow Y^{3+}$ при параллельном замещении $Si^{4+} \rightarrow Fe^{3+}$.

Известны природные гранаты, в которых изоморфные замещения затрагивают Si—O-основу. Так, в плазолите (гидрогранате) большое содержание воды обусловлено замещением части $[SiO_4]^{4-}$ -тетраэдров на равновеликие группы $[(OH)_4]^{4-}$. При схватывании одного из цементов образуется гранатовая структура со 100%-м подобным замещением — $Ca_3Al_2[(OH)_4]_3$.

В связи с изоморфизмом $[SiO_4] \rightarrow [(OH)_4]$ в последние годы выдвинута теория, рассматривающая гранаты как минералы глубинных геосфер, способные аккумулировать мантийную воду.

Анализ координационных чисел — $KЧ_{Ca/O}=8$, $KЧ_{Al/O}=6$, $KЧ_{Si/O}=4$ — показывает отсутствие в кристаллической структуре гранатов анионной плотнейшей упаковки. Однако структура этих кристаллов (рис. 153) достаточно компактна и прочна, обладает свойством сплошности — вязкости, вследствие существования в ней закономерно «переплетенных» катионных нитей (колонок) из прочно связанных между собой Al-октаэдров и Ca-додекаэдров.

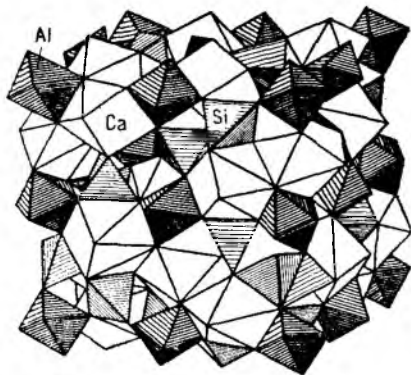


Рис. 153. Кристаллическая структура граната

ДИОРТОСИЛИКАТЫ

Кремнекислородный мотив диортосиликатов, представленный изолированной группой из двух связанных через общий («мостиковый») атом кислорода Si—O-тетраэдров — $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$, встречен в большой (более 80) группе соединений.

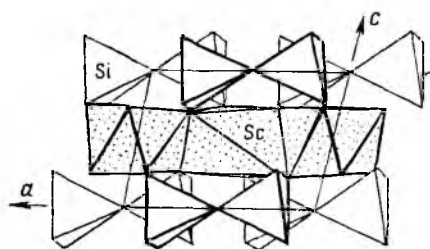


Рис. 154. Кристаллическая структура тортвейтита

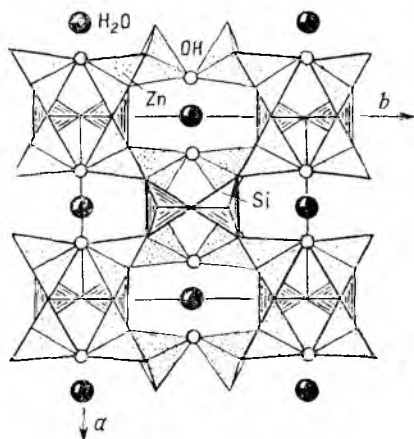


Рис. 155. Кристаллическая структура каламина (гемиморфита)

Тортвейтит $\text{Sc}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ (рис. 154). В структуре этого минерала впервые был установлен радикал $[\text{Si}_2\text{O}_7]$. Крупные атомы Sc оказались в необычной для себя октаэдрической координации; ребра Sc-октаэдра несоизмеримы с ребрами Si-тетраэдра, что привело к конденсации $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдров в несколько деформированные диортогруппы.

Каламин (гемиморфит) — $\text{Zn}_4[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 155) — наиболее известный минерал из группы диортосиликатов. Данные химического анализа этого минерала ($4\text{ZnO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) не могли объяснить тот факт, что при прокаливании до $T=400^\circ\text{C}$ минерал теряет воду, но не разрушается, даже не теряет блеска граней; при дальнейшем нагревании до 500°C кристалл окончательно дегидратируется и разрушается. Изучение особенностей расшифрованной кристаллической структуры показало двойственную роль «воды». Часть ее представлена нейтральными молекулами H_2O , размещенными в крупных полостях и связанными с Zn—Si—O-каркасом структуры лишь водородными связями. Другая часть — гидроксильные группы $(\text{OH})^-$, достраивающие координационное окружение атомов Zn до тетраэдров. Поэтому, естественно, удаление при нагревании $(\text{OH})^-$ -групп приводит к разрушению структуры минерала. Анализ баланса валентных усилий на анионах позволяет однозначно локализовать $(\text{OH})^-$ -группы.

Ребра Zn-тетраэдров длиннее ребер Si-тетраэдров, что и объясняет появление усложненного Si—O-радикала — образование диортогрупп $[\text{Si}_2\text{O}_7]$.

ТРИОРТОСИЛИКАТЫ

Островные силикаты с триортогруппами $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{8-}$, состоящими из трех связанных в одном направлении Si—O-тетраэдров, открыты в 60-х годах, и в настоящее время насчитывается около двух десятков их представителей среди как минералов, так и синтетических соединений. Это, например, минералы *галенит* $\text{Y}_3[\text{Si}_3\text{O}_{10}](\text{OH})$, *розенханит* $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})_2]$, *киноит* $\text{Cu}_2\text{Ca}_2 \cdot [\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а также *синтетические Na, Cd-силикаты* (рис. 156) и др.

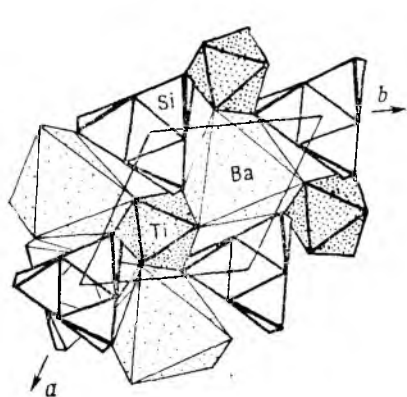


Рис. 157. Кристаллическая структура бенитоита $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$

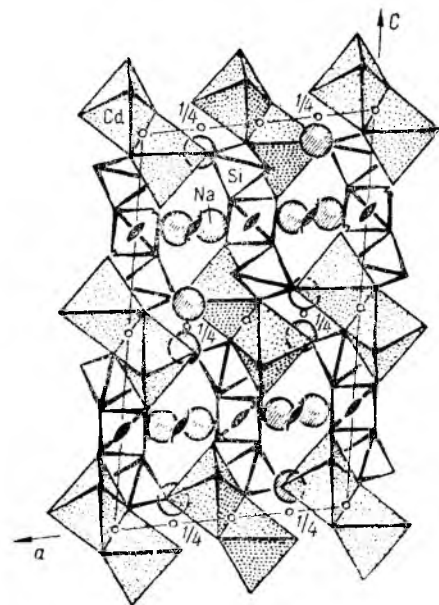


Рис. 156. Кристаллическая структура Na, Cd-силиката $\text{Na}_4\text{Cd}_2[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$

В настоящее время известны структуры редких островных силикатов с линейными группами из четырех, пяти и более тетраэдров.

КОЛЬЦЕВЫЕ МЕТАСИЛИКАТЫ

Метасиликатные радикалы, характеризующиеся отношением $\text{Si}:\text{O}=1:3$, образуют два класса соединений: 1) с островными кольцевыми Si—O-группами и 2) с одномерными мотивами бесконечной протяженности.

В кольцевых силикатах общая формула кремнекислородного мотива $[\text{Si}_n\text{O}_{3n}]$, где $n=3, 4, 6, 8, 9, 12$.

Бенитоит $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$ (рис. 157). Структура минерала характеризуется трехчленными изолированными кольцами $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$, расположенными друг над другом и связанными между собой Ti- и Ba-полиэдрами. Формула минерала подтверждается соотноше-

нием координационных чисел: $K_{\text{Ba}/\text{O}}=6$, $K_{\text{O}/\text{Ba}}=1$; $K_{\text{Ti}/\text{O}}=6$, $K_{\text{O}/\text{Ti}}=1$. Отсюда на 1 атом О приходится 1/6 атома Ва и 1/6 атома Тi. В итоге на 6 «активных» атомов кислорода Si_3O_9 -радикала (3 мостиковых атома О участвуют только в связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) приходится 1/6 $\text{Ba} \times 6 = 1$ Ва и 1/6 $\text{Ti} \times 6 = 1$ Ti, и формула бенитоита запишется как $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$.

Группа силикатов с трехчленными кольцами невелика. Такие радикалы встречаются в минералах *бацирите* $\text{BaZr}[\text{Si}_3\text{O}_9]$, *вадеите* $\text{K}_2\text{Zr}[\text{Si}_3\text{O}_9]$ и др.

Минералы с 4-членными кольцами $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ также встречаются чрезвычайно редко. Такой $\text{Si}-\text{O}$ -радикал обнаружен, например, в *баотите* $\text{Ba}_4(\text{Ti}, \text{Nb})_8\text{O}_{16}[\text{Si}_4\text{O}_{12}]\text{Cl}$, название которого присвоено и кольцу: $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ — «баотитовое» кольцо.

Более широко известны минералы с 6-членными кольцами $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$.

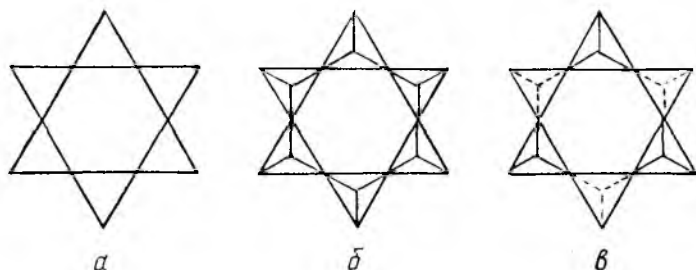


Рис. 158. Форма и симметрия 6-членных колец $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ в структурах:
a — берилла — $6/m\bar{m}m$; *b* — турмалина — $6mm$; *v* — диоптаза — $\bar{3}m$

Берилл — $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$. В структуре этого минерала наблюдается наиболее высокосимметричная разновидность 6-членных колец, симметрия которых — гексагональная голоэдриа $\left(\frac{6}{m}m\bar{m}\right)$ — наследуется структурой минерала (рис. 158, *a*).

В этом кольце реализована, казалось бы, наиболее выгодная — прямолинейная — связь $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ (максимальное удаление друг от друга «ионов» Si^{4+}). Соседние кольца $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ расположены друг над другом и связаны Ве-тетраэдрами в колонки — цилиндры, которые в свою очередь сочленяются между собой через Al-октаэдры (рис. 159).

Существование в структуре берилла достаточно емких полостей — каналов объясняет возможность широкого проявления гетероэдрального изоморфизма с входением в них ионов-компенсаторов. Изоморфизму подвержены атомы Al^{3+} в октаэдрических позициях, которые могут быть замещены не только трех-, но и двухвалентными катионами: Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , и в качестве ионов-компенсаторов в каналы структуры внедряются

крупные катионы щелочных металлов (Na^+ , Cs^+), а также нейтральные частицы — He, молекулы H_2O и др. Так образуются окрашенные драгоценные разновидности берилла: изумруд (Cr), аквамарин (Fe),morganит (Mn), воробьевит (Cs).

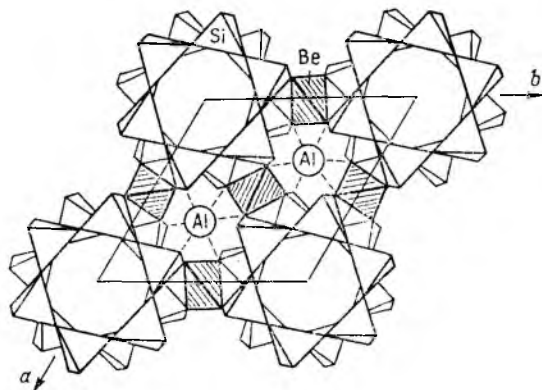


Рис. 159. Кристаллическая структура берилла $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$

Изоморфным замещениям подвержен и сам Si—O-мотив вследствие его сложности, где на место Si попадают атомы Al, т. е. образуются алюмосиликаты. Так, в Si—O-кольце *кордиерита* $\text{Al}_3\text{Mg}_2[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$ замещение одного атома Si^{4-} на атом Al^{3+} компенсируется параллельной заменой 3Be^{2+} на 3Al^{3+} и 2Al^{3+} на 2Mg^{2+} . Симметрия структуры алюмосиликата при этом понижается до ромбической.

Диоптаз — $\text{Cu}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 160). Шестичленное кольцо диоптаза деформировано — гофрировано — за счет приспособления его геометрии к достаточно жесткому тоже гофрированному кольцу из шести молекул H_2O , являющемуся как бы вырезкой из структуры льда, при этом теряется почти прямолинейная связь Si—O—Si (см. рис. 158, а).

Результаты структурной расшифровки минерала диоптаза позволили академику Н. В. Белову (1961) сформулировать новый для того времени взгляд на роль Si—O-мотива: если Брэгг считал его достаточно жестким, диктующим расположение остальным катионам, то, согласно теории Н. В. Белова, прочный, но эластичный кремнекислородный радикал подчиняется более жестким атомным постройкам структуры из крупных катионов или, как видим в случае диоптаза, из молекул H_2O .

Симметрия диоптазового кольца по сравнению с идеальной понижается до $\bar{3}m$, но расположение самих колец таково, что в структуре минерала остается лишь ось $\bar{3}$.

Интересна трансформация 6-членного кольца $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ в *турмалине* $\text{Na}(\text{Ca})\text{Mg}_3\text{Al}_6\text{B}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}](\text{O}, \text{OH})_{12}$, где полярное располо-

жение Si—O-тетраэдров (рис. 158, б) обуславливает появление крупных щелочных катионов Na^+ . Симметрия кольца при этом становится $6mm$, структура наследует лишь полярную группу $3m$, что объясняет проявление пирроэффекта у этих кристаллов (см. VI.6.2).

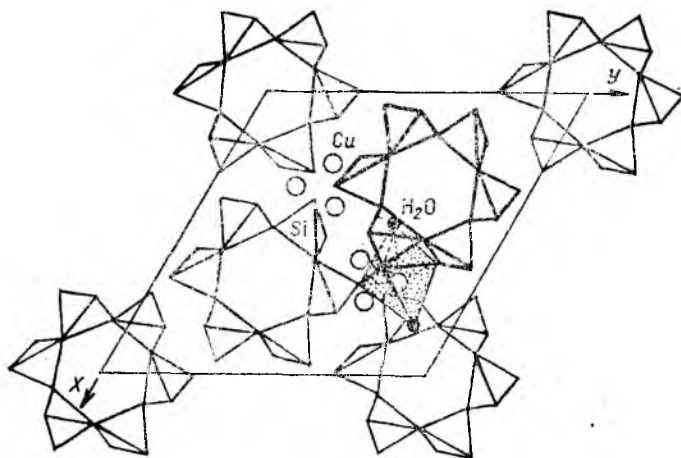


Рис. 160. Кристаллическая структура диоптаза $\text{Cu}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Среди кольцевых силикатов встречаются и более сложные Si—O-радикалы, представленные двухэтажными кольцами (например, в *милларите* $\text{K}(\text{Be}, \text{Al})_3\text{Ca}_2[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]$).

V.11.2.2. Силикаты с бесконечными кремнекислородными мотивами

ЦЕПОЧЕЧНЫЕ МЕТАСИЛИКАТЫ

Объединение Si—O-тетраэдров в одном направлении приводит к образованию бесконечных одномерных Si—O-радикалов, и, хотя метасиликатное отношение $\text{Si}:\text{O}=1:3$ сохраняется, конфигурация цепочек разнообразна и является функцией построек из крупных катионов.

Для расчета формулы Si—O-радикала, характеризующей каждую из цепочек, необходимо выделить трансляционно повторяющееся звено и подсчитать количество атомов Si и O, приходящихся на эту независимую часть цепочки.

Наиболее простые Si—O-цепочки (рис. 161, б) встречаются в структурах важной группы минералов — *пироксенов*²⁴ с формулой $[\text{Si}_2\text{O}_6]_\infty$ (один знак бесконечности ∞ указывает на протяженность Si—O-постройки в одном направлении).

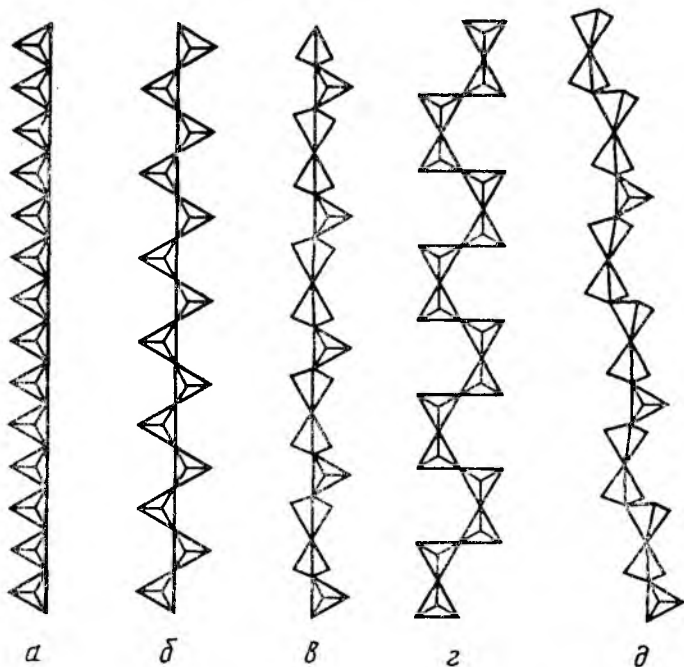


Рис. 161. Различные типы кремнекислородных тетраэдрических цепочек:

a — метагерманатная $[\text{GeO}_3]_\infty$; *б* — пироксеновая $[\text{Si}_2\text{O}_6]_\infty$;
в — волластонитовая $[\text{Si}_3\text{O}_9]_\infty$; *г* — батситовая $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]_\infty$; *д* — родонитовая $[\text{Si}_5\text{O}_{15}]_\infty$

Диопсид $\text{MgCa}[\text{Si}_2\text{O}_6]_\infty$ (рис. 162). Структура этого минерала — одного из представителей группы цепочечных силикатов — была решена Б. Уорреном и У. Брэггом в 1928 г. Катионный мотив диопсида, представленный зигзагообразными цепочками из Mg-октаэдров, инкрустированными Ca-полиэдрами, диктует и геометрию самой Si—O-цепочки и ее положение в структуре минерала.

В группе пироксенов изоморфные замещения затрагивают практически все катионные позиции. Однако поскольку структура минерала компактна, т. е. не имеет вакантных позиций для вхож-

²⁴ Геометрически более простой была бы цепочка $[\text{SiO}_3]_\infty$ (см. рис. 161, *a*), однако она реализуется лишь в германатах, где межатомные расстояния Ge—Ge оказываются достаточно большими, и поэтому не столь велики силы отталкивания высокозарядных ионов.

дения дополнительных катионов-компенсаторов, то в ней реализуется либо изовалентный изоморфизм (например, *диопсид* $\text{MgCa}[\text{Si}_2\text{O}_6] \rightarrow$ *энстатит* $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ или *гиперстен* $\text{MgFe}^{2+}[\text{Si}_2\text{O}_6]$), либо гетеровалентный (например, в *эгирине* $\text{NaFe}^{3+}[\text{Si}_2\text{O}_6]$, где замещение $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+$ сопровождается параллельным замещением $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$; в *авгите* $\text{Na}(\text{Mg}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})[(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6] - \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+$, $\text{Mg}^{2+} \rightarrow (\text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+})$ и $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$).

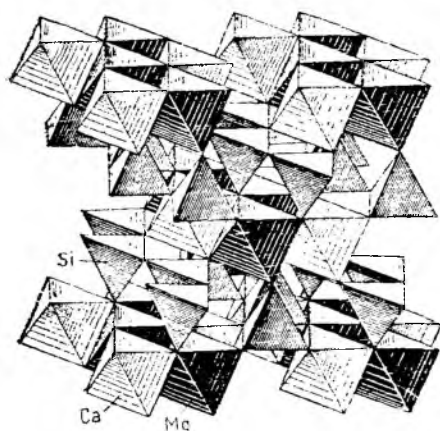


Рис. 162. Кристаллическая структура диопсида $\text{MgCa}[\text{Si}_2\text{O}_6]_{\infty}$

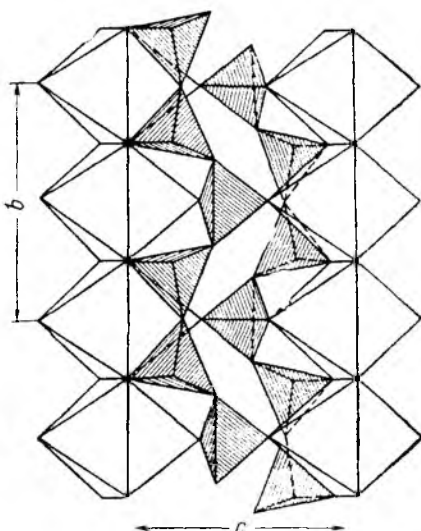


Рис. 163. Фрагмент кристаллической структуры волластонита $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]_{\infty}$

Рассмотренная группа минералов иллюстрирует первую — Брэгговскую — главу кристаллохимии силикатов с небольшими катионами, ребра полиэдров которых соизмеримы с ребрами $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдров ($\sim 2,7 \text{ \AA}$). Отдельные полиэдры крупных катионов не оказывают существенного влияния на геометрию Si—О-радикалов. В структурах, где основой являются постройки из крупных катионов, строительной Si—О-единицей становится уже диортогруппа $[\text{Si}_2\text{O}_7]$, создающая цепочки более сложной конфигурации. Например, «батиситовые» цепочки $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]_{\infty}^{8-}$ (см. рис. 161, з) в Na, Ba-силикате *батисите* $\text{Na}_2\text{Ba}(\text{TiO}_2)[\text{Si}_4\text{O}_{12}]_{\infty}$.

Волластонит $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]_{\infty}$ (рис. 163; рис. 161, в) — пироксеноид с компромиссным кремнекислородным радикалом — цепочкой $[\text{Si}_3\text{O}_9]_{\infty}^{6-}$. Основу структуры волластонита составляют трехрядные ленты из крупных Ca-октаэдров, ребра которых ($\sim 3,7 \text{ \AA}$) не соизмеримы с таковыми $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдров, в результате чего на таких ребрах замыкаются диортогруппы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ (II глава кристаллохимии силикатов — Беловская), искажаясь настолько, что создается возможность связать две соседние диортогруппы одним тетраэдром (I глава).

Расшифровка большого количества структур силикатов существенно расширила инвентарь цепочечных Si—O-мотивов. Так, известны цепочки с периодом в 5, 6, 7, 9... (до 24) тетраэдров — гофрированные, спиралевидные, ветвистые, что роднит их с кремнекислородными лентами.

ЛЕНТОЧНЫЕ СИЛИКАТЫ

Образование ленточных Si—O-мотивов можно представить конденсацией Si—O-цепочек. Наиболее распространена в этой группе силикатов *амфиболовая лента* $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_{\infty}^{6-}$, которую можно получить зеркальным отражением пироксеновой цепочки (рис. 164, б):

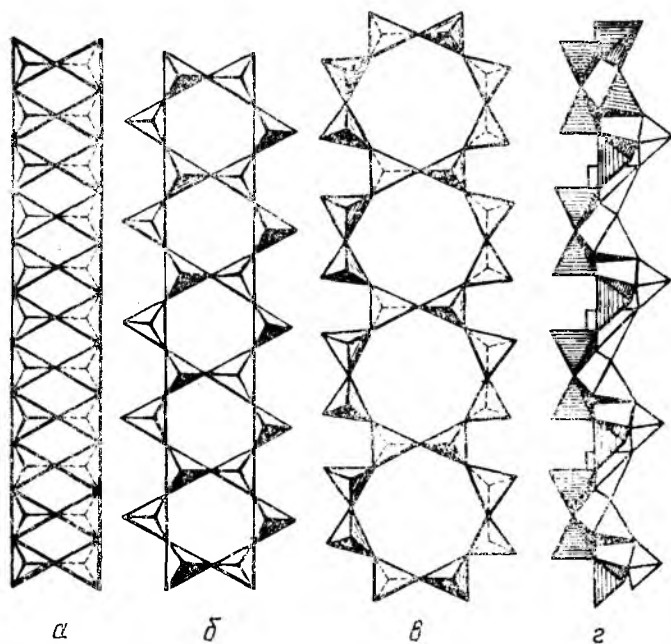
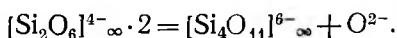


Рис. 164. Различные типы кремнекислородных лент:
 а — силлиманитовая $[\text{Si}_2\text{O}_6]_{\infty}$; б — амфиболовая $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_{\infty}$; в — ксонотлитовая $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]_{\infty}$; з — эпидимитовая $[\text{Si}_6\text{O}_{15}]_{\infty}$

Наиболее известные представители этой группы силикатов — минералы тремолит, актинолит, нефрит и роговая обманка.

Тремолит — $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$ (рис. 165). Структура минерала построена из попарно наложенных друг на друга Si—O-лент $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]$, «активные» атомы кислорода которых направлены навстречу друг другу и составляют совместно с OH-группами ко-

ординационное окружение атомов Ca и Mg, слагающих октаэдрическую сердцевину трехэтажных блоков-лент. Блоки расположены в структуре в шахматном порядке, при этом формируются достаточно большие пустоты, способные принимать ионы-компенсаторы. Это объясняет проявление в амфиболах не только изовалентного, но и гетеровалентного изоморфизма, затрагивающего и Si—O-мотив.

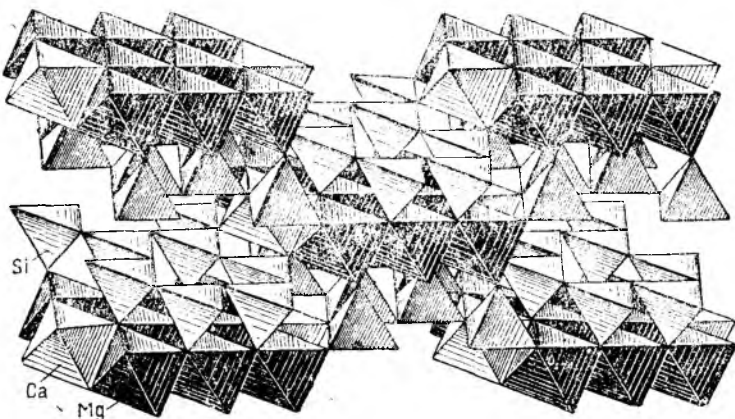


Рис. 165. Кристаллическая структура тремолита $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$

Частичное замещение атомов Mg^{2+} на Fe^{2+} наблюдается в *актинолите* $\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$ и его разновидностях — *нефрите* и *актинолит-асбесте*.

Наиболее сложным из-за изоморфных замещений составом обладает *роговая обманка* $\text{Ca}_2\text{Na}(\text{Mg}, \text{Fe})_4(\text{Al}, \text{Fe})[\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}] \cdot (\text{OH})_2$ в структуре которой Ca^{2+} может быть частично замещен на Na^+ , Mg^{2+} на Fe^{3+} , Al^{3+} , Mn и т. п., Si^{4+} на Al^{3+} , OH^- на F- или O^{2-} и т. д., причем замещение Si^{4+} на Al^{3+} сопровождается либо появлением в вакантных позициях иона-компенсатора Na^+ , либо заменой Mg^{2+} на Al^{3+} или Fe^{3+} .

К настоящему времени в кристаллических структурах силикатов обнаружено большое количество самых разнообразных по геометрии Si—O-лент — многорядных, трубчатых, разветвленных.

СЛОИСТЫЕ СИЛИКАТЫ

Дальнейшая конденсация Si—O-лент приводит к возникновению слоев: образуются слоистые минералы — обширная группа силикатов и алюмосиликатов.

Наиболее распространены слои из 6-членных колец (рис. 166). Такие слои встречены в тальке, слюдах и других глинистых минералах. Формула кремнекислородного мотива — $[\text{Si}_2\text{O}_5]_{\infty}$.

Тальк $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$ (рис. 167). Структура этого минерала, которую можно считать родоначальником слоистых силикатов, состоит из трехслойных пакетов, в которых между двумя параллельными Si—O-сетками (слоями) с направленными навстречу друг другу активными атомами кислорода располагается слой из атомов Mg, координацию которого составляют как активные атомы кислорода сеток, так и дополнительные OH-группы. Образуется как бы бруситовая прослойка ($Mg(OH)_2$), причем Mg заполняет все октаэдрические пустоты, образованные атомами кислорода и группами OH. Таким образом, вся структура минерала сложена валентно-насыщенными пакетами, связанными между собой слабыми ван-дер-ваальсовыми связями, что объясняет весьма совершенную спайность по (001).

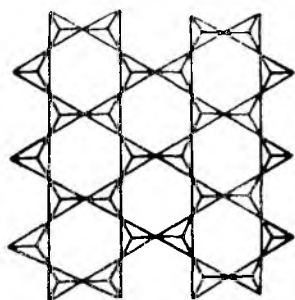


Рис. 166. Геометрия кремнекислородной сетки — слоя $[Si_2O_5]_{\infty}$

Пирофиллит $Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2$ (рис. 168). Структуру этого минерала можно воссоздать на основе структуры талька, заменив атомы Mg на Al по схеме: $3Mg^{2+} \rightarrow 2Al^{3+} + \square$, в результате полу-

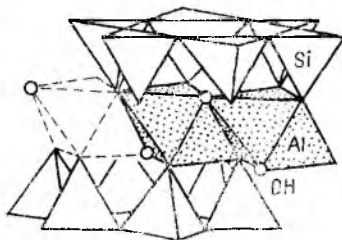
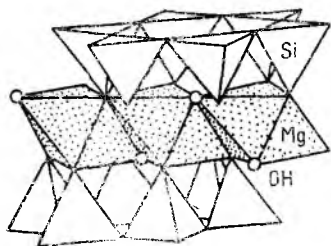


Рис. 167. Схема кристаллической структуры талька $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$

Рис. 168. Схема кристаллической структуры пирофиллита $Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2$

чим не сплошной октаэдрический слой, а «корундовый», в котором из каждых трех октаэдров один будет вакантен.

В тальке центральный слой пакета называется трюкктаэдрическим, в пирофиллите — диюкктаэдрическим. Таким образом, структуры талька и пирофиллита можно рассматривать как крайние члены единого изоморфного ряда, в котором Mg и Al замещают друг друга в различных пропорциях.

Каолинит $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$ (рис. 169, 170). Среди слоистых силикатов распространены и такие, в которых октаэдрический слой контактирует лишь с одной кремнекислородной сеткой $[\text{Si}_2\text{O}_5]_\infty$, свободные (активные) атомы кислорода которой занимают лишь две вершины катионных октаэдров, а 4 оставшиеся представлены гидроксильными группами (OH)-. Таким образом, если из структуры пиррофиллита удалить один Si—O-слой и заменить его плотнейшим слоем из (OH)-групп, то получим структуру каолинита $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$, где валентно-насыщенные двухслойные пакеты слагают всю структуру минерала.

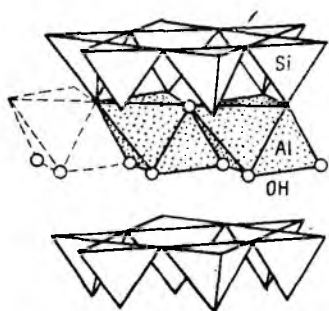


Рис. 169. Схема кристаллической структуры каолинита $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$

Если в структуре каолинита атомы Al ($r_{\text{Al}}=0,53 \text{ \AA}$) заменить атомами Mg ($r_{\text{Mg}}=0,72 \text{ \AA}$) или Ni ($r_{\text{Ni}}=0,69 \text{ \AA}$), то более крупные атомы Mg (Ni), заняв все октаэдрические позиции, обусловят несоизмеримость двух составных частей пакета, и возникшие при этом напряжения могут быть скомпенсированы изгибом этих пакетов. В одних случаях слои закручиваются в трубки с внешним диаметром около 200 Å. Процесс за-

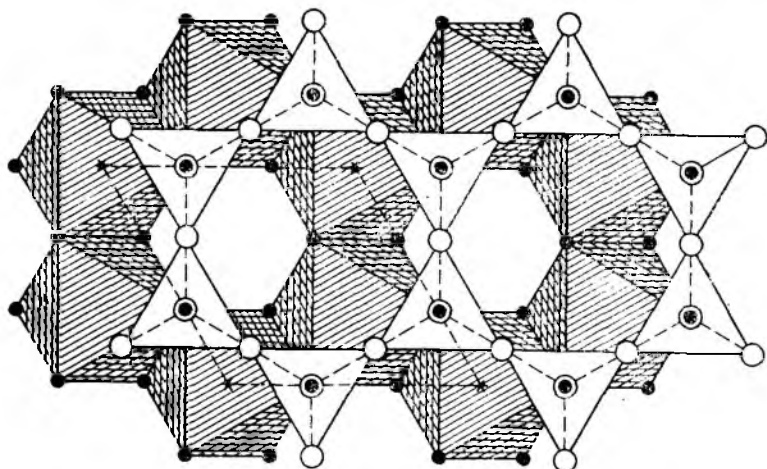


Рис. 170. Схема сочленения кремнекислородной сетки с диоктаэдрическим Al-слоем в структуре каолинита

кручивания заканчивается тогда, когда крутизна слоев будет существенно нарушать строение слоя. Такова структура минералов *хризотил-асбеста* $\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5] \cdot (\text{OH})_4$ и *гарниерита* $(\text{Ni}, \text{Mg})_3 \cdot [\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$, волокна которых имеют такое трубчатое строение

(рис. 171). В других случаях, например в *антигорите* $Mg_3[Si_2O_5] \cdot (OH)_4$, наблюдается волнообразная гофрировка слоев за счет различной ориентации Si—O-тетраэдров отдельных участков одного слоя.

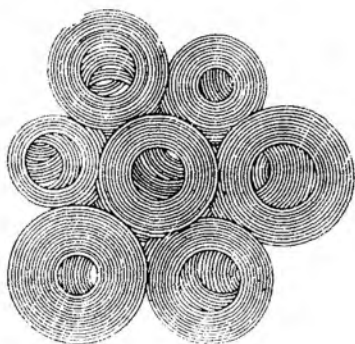


Рис. 171. Схематическое изображение сечения пучка волокон хризотил-асбеста

В группе слоистых силикатов Al часто входит в кремнекислородный мотив. Если замещение $Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}$ произойдет в исходной структуре пиррофиллита или талька, то нарушение валентного равновесия при таком гетеровалентном изоморфизме потребует вхождения катионов-компенсаторов в межпакетное пространство структуры минерала.

Мусковит $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$ (рис. 172). Структура этого минерала возникает при замене в исходной структуре пиррофиллита атомов Si на Al на 25%, т. е. $[Si_4O_{10}]^{4-} \rightarrow [AlSi_3O_{10}]^{5-}$. В этом случае компенсаторами могут служить одновалентные катионы K^+ . Если компенсаторами будут катионы Na^+ , то получим структуру минерала *парагонита* $NaAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$. Если замещение Si на Al произойдет наполовину, т. е. $[Si_4O_{10}]^{4-} \rightarrow [Al_2Si_2O_{10}]^{6-}$, то компенса-

торами выступают уже двухвалентный катион, например Ca^{2+} , как в структуре представителя хрупких слюд — *маргарита* $CaAl_2[Al_2Si_2O_{10}](OH)_2$.

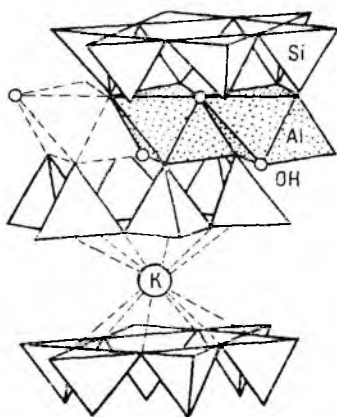


Рис. 172. Схема кристаллической структуры мусковита $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$

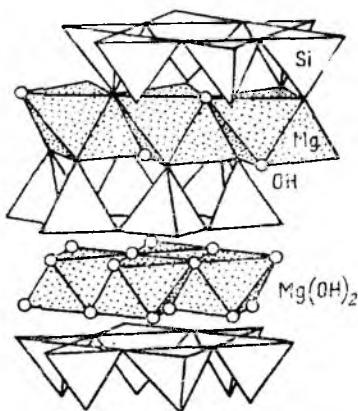


Рис. 173. Схема кристаллической структуры хлорита

тором выступает уже двухвалентный катион, например Ca^{2+} , как в структуре представителя хрупких слюд — *маргарита* $CaAl_2[Al_2Si_2O_{10}](OH)_2$.

Флогопит $KMg_3[AlSi_3O_{10}](OH, F)_2$. К образованию этого алюмосиликата приведут гетеровалентные замещения Si в исходной структуре талька $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$. Изоморфная примесь двух- и трехвалентных ионов железа в позициях атомов Mg обуславливает темную окраску *биотита* $K(Mg, Fe)_3[AlSi_3O_{10}](OH)_2$.

Проявление в различной степени гетеровалентного изоморфизма такого типа отражается на некоторых физических свойствах кристаллов, в частности на спайности: если в пиррофиллите и тальке наблюдается весьма совершенная спайность по (001), обязанная слабым водородным и ван-дер-ваальсовым связям между соседними пакетами, то в слюдах — мусковите, биотите, флогопите и др. — с появлением ионов-компенсаторов между пакетами увеличивается доля ионной связи между ними, что приводит к ухудшению спайности (хотя она и остается весьма совершенной) и делает листочки минералов более упругими.

С появлением двухвалентных ионов-компенсаторов связь между пакетами еще более усиливается, и как результат спайность становится несколько хуже, а листочки минерала, например маргарита, — хрупкими. Отсюда название этой группы подобных маргариту минералов — *хрупкие слюды*.

К слоистым силикатам относится и большая группа *хлоритов*, структуры которых (рис. 173) построены из тальк-пиррофиллитовых пакетов, между которыми располагаются брусит-гидраргиллитовые слои $(Mg(OH)_2-Al(OH)_3)$.

Известны глинистые минералы, в структурах которых вместо бруситового слоя между пакетами располагаются одиночные островки — октаэдры, дополненные молекулами H_2O , — *вермикулит* и *монтмориллонит*.

Кроме рассмотренных структур минералов, построенных на основе простейшей и наиболее распространенной полярной (тальк-пиррофиллитовой) сетки $[Si_2O_5]_{\infty}$, к настоящему времени известны структуры слоистых силикатов с весьма разнообразными кремнекислородными сетками: двухсторонними, иногда гофрированными, двоянными, учетверенными, составленными из колец различного типа и др.

КАРКАСНЫЕ СИЛИКАТЫ

Обобществление всех четырех вершин Si—O-тетраэдров можно представить конденсацией двухсторонних слоев (активные атомы кислорода направлены в противоположные стороны); при этом образуются различного рода трехмерные постройки — ажурные каркасы с отношением Si : O = 1 : 2. Формула полученного валентно-нейтрального Si—O-радикала — $[SiO_2]_{\infty}$.

Кремнезем SiO_2 . Наиболее известными представителями группы каркасных силикатов являются многочисленные (к настоящему времени 18!) полиморфные модификации кремнезема, самый распространенный из которых *кварц* SiO_2 .

В природе встречены две энантиоморфные (правый и левый) модификации: *низкотемпературный α-кварц*, который при $T \approx 573^\circ\text{C}$ переходит в *высокотемпературный β-кварц*, отличающийся от низкотемпературного симметрией: точечная группа симметрии α-кварца — 32, β-кварца — 622 (рис. 174). Кристаллические структуры обеих модификаций кварца различаются лишь незначительным изменением взаимной ориентации $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдров каркаса, поэтому полиморфный переход осуществляется достаточно легко, т. е. без разрыва связей. α- и β-модификации кварца могут быть использованы в качестве *геотермометров*, фиксирующих температуру перехода между ними — 573°C .

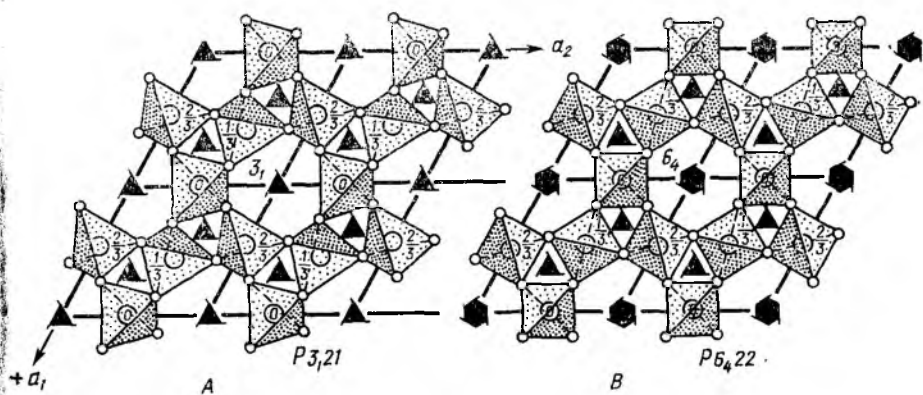


Рис. 174. Кристаллические структуры:
А — α-кварца, и В — β-кварца

Дальнейшее повышение температуры до 870°C приводит к энантиотропному превращению β-кварца в *тридимит* и при $T = 1470^\circ\text{C}$ — в *кristобалит*. Для последних двух минералов, так же как и для кварца, известны низко- и высокотемпературные модификации. Причем для каждого высокотемпературная разновидность оказывается более высокосимметричной: α-тридимит — моноклинный, β-тридимит — ромбический, α-кristобалит — тетрагональный, β-кristобалит — кубический.

Структуры всех известных модификаций кремнезема представляют собой трехмерный каркас из $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдров; исключение составляет лишь редкая высокобарическая модификация — *стishовит* со структурой типа рутила (TiO_2), где атомы Si окружены атомами кислорода по октаэдру. Поэтому этот минерал, обладающий высокой плотностью и найденный в метеоритных кратерах, считается вероятной фазой глубинных геосфер.

Полевые шпаты. Цельность Si—O-мотива может быть нарушена заменой части атомов Si^{4+} на Al^{3+} . При этом каркас окажется заряженным, и в качестве ионов-компенсаторов в пустоты структуры войдут крупные катионы — K^+ , Na^+ , Ca^{2+} и т. д., ней-

трализирующие этот каркас. Таким образом, возникнет ряд *полевых шпатов*, наиболее известными из которых являются *калиевые полевые шпаты*: ортоклаз, микроклин, санидин — $K[AlSi_3O_8]$ и изоморфный ряд *плагноклазов* — альбит $Na[AlSi_3O_8]$ — анортит $Ca[Al_2Si_2O_8]$ и др. (рис. 175). Все эти структуры в своей основе

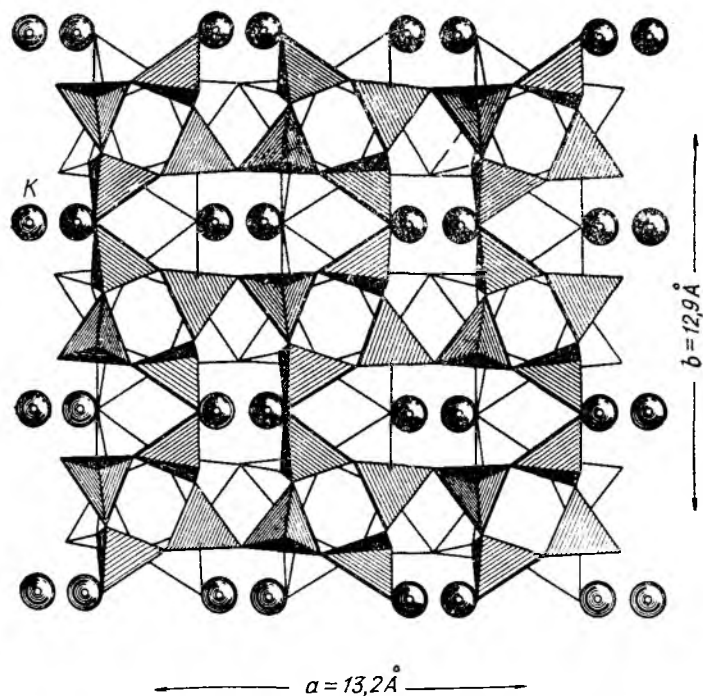


Рис. 175. Кристаллическая структура ортоклаза $K[AlSi_3O_8]$

имеют сходный тетраэдрический каркас, однако структурные особенности этих минералов проявляются в распределении Si и Al в тетраэдрах: при высоких температурах наблюдается статистическое их распределение и, как следствие, более высокая симметрия минерала, при низких — упорядоченное (с понижением симметрии).

Кроме того, изоморфные замещения затрагивают и собственно катионную часть каркасных структур с образованием изоморфных рядов. Так, в упомянутой выше группе плагноклазов ионы Na^+ и Ca^{2+} могут замещать друг друга в любых пропорциях (при параллельной взаимной замене $Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}$) с образованием смешанных кристаллов, при этом альбит и анортит представляют крайние члены одного изоморфного ряда.

Цеолииты — это отдельная группа каркасных силикатов, в крупных полостях которых находят место не связанные с каркасом различные катионы, молекулы воды и другие нейтральные

частицы, удаляющиеся при нагревании без нарушения структуры минерала. Выделяющаяся при нагревании вода и определила название этих кристаллов (греч. цеолит — «кипящий камень»). Пустоты и каналы в каркасах цеолитов имеют размеры от 3,5 до 15 Å. С этой особенностью их строения связаны такие полезные свойства, как каталитические, способствующие образованию в полостях структур лишь таких продуктов реакций, молекулы которых соизмеримы с величиной каналов и пустот их Si—Al-каркасов. Благодаря способности цеолитов к ионному обмену, они находят широкое применение в качестве моющих средств. Например, слабо связанные в их каналах катионы Na, K, Ca могут вымываться и замещаться атомами Mg, Sr, Ba, Cs, что позволяет использовать цеолиты в качестве сорбентов радиоактивных отходов в атомной промышленности, а также для смягчения воды, при этом содержащиеся в воде ионы Ca^{2+} , обуславливающие ее жесткость, при пропускании через фильтры с цеолитом вследствие ионного обмена замещаются ионами Na^+ .

Анализ особенностей кристаллических структур силикатов — главных породообразующих минералов земной коры — позволяет судить об условиях их генезиса, выявить комплекс структурных характеристик, отражающих эти условия, т. е. *структурный типоморфизм минералов*, а следовательно, вести целенаправленный поиск промышленно важных полезных ископаемых, а также решать проблемы синтеза веществ — аналогов минералов — с необходимыми физическими свойствами.

V.12. Структура и свойства льда

Наиболее распространенным минералом земной коры можно считать лед (снег), покрывающий значительную часть ее поверхности в виде ледников, занимающих около 11% площади всей суши, или в виде вечной мерзлоты (~14%). Если сюда добавить сезонный снег и лед, морские льды, то окажется, что этот минерал присутствует повсеместно. Его большая роль в формировании климата нашей планеты и жизнедеятельности человека объясняет необходимость знания строения данного минерала и его кристаллохимических особенностей.

Поскольку лед — молекулярная структура, то ее изучение логично начать с рассмотрения строения молекулы воды. Трехатомная молекула H_2O состоит из иона кислорода, к электронной оболочке которого приближены два протона H^+ на расстоянии ~0,96 Å. При этом угол $H—O—H$, равный $104,5^\circ$, оказывается близким к тетраэдрическому. Величина угла $H—O—H$ обусловлена sp^3 -гибридизацией атома O, т. е. образованием четырех направленных по тетраэдру валентных орбиталей, две из которых используются для связи с атомами H этой же молекулы, а две другие, занятые неподеленными L -парами электронов, образуют водородные связи с соседними молекулами H_2O . Поэтому нейтральную молекулу воды можно представить в виде тетраэдра,

локализация зарядов в вершинах которого диктует взаимное расположение этих молекул в структуре льда (рис. 176).

Первые попытки рентгеноструктурного изучения льда предприняты У. Брэггом и другими в 1920-х годах. Однако поскольку рентгеновские лучи рассеиваются главным образом электронами, окружающими ядра атомов кислорода, локализация атомов водорода, имеющих значительно меньшую рассеивающую способность, затруднена. Знание положений атомов О сделало возможным и установление между ними водородных связей. Истинное расположение атомов Н было определено лишь в 1950-х годах с привлечением методов нейтрографии (см. VII.2.3).

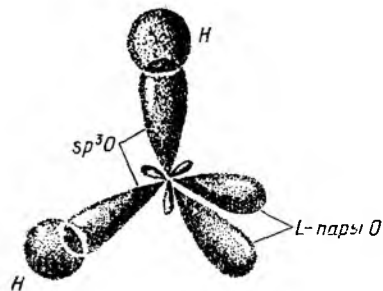


Рис. 176. Тетраэдрическое расположение зарядов в молекуле воды

В структуре льда каждый атом О окружен четырьмя такими же атомами, отстоящими от него на 2,75 Å. Благодаря этому структура льда представляет собой ажурную вязь из почти идеальных тетраэдров

с углами между Н-связями, равными 109° , т. е. увеличенными на 4° по сравнению с таковыми в молекуле водяного пара. Два атома Н из четырех, расположенных вокруг центрального атома О, приближены к нему примерно на 1 Å, тогда как два другие удалены. Это объясняет несимметричность связей О—Н...О, а следовательно, и молекулярный характер структуры льда.

Тетраэдрическое расположение молекул воды реализуется в природе несколькими путями: либо аналогично расположению

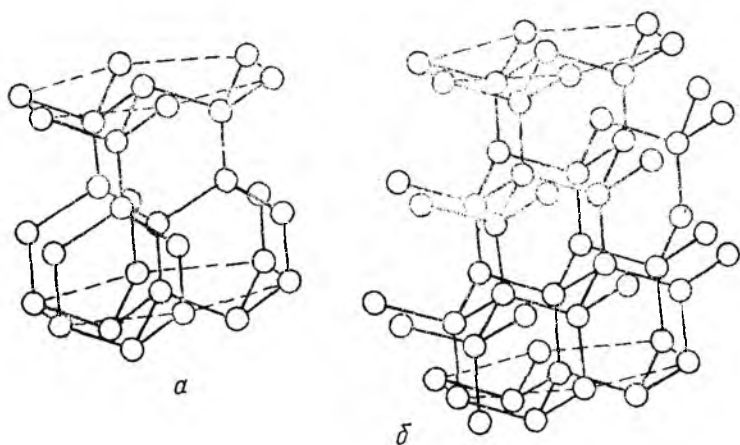


Рис. 177. Кристаллические структуры лонсдейлита (а) и алмаза (б)

атомов углерода в структуре лонсдейлита (рис. 177, а) (гексагональная модификация льда — I_h), либо подобно структуре алмаза (рис. 177, б) (кубическая модификация — I_c). Однако последняя неустойчива и может образоваться лишь при температуре ниже -100°C . Обычный, наблюдаемый в повседневной жизни лед гексагонален. К настоящему времени известно более 10 модификаций льда, обозначаемых римскими цифрами; большинство из них метастабильны (например, лед I_c , IV, стеклянный лед и др.).

Как видно из рис. 178, в структуре льда — ажурной постройке из молекул воды, связанных между собой лишь водородными связями, — можно увидеть сетки из 6-членных гофрированных колец, наложенных друг на друга с образованием каналов. Наличие таких каналов и объясняет меньшую плотность кристаллов льда по сравнению с плотностью воды, так как при таянии льда происходит частичный разрыв Н-связей, приводящий к нарушению периодичности в расположении молекул воды при попадании их в полости «ледяного» каркаса. При этом увеличивается сред-

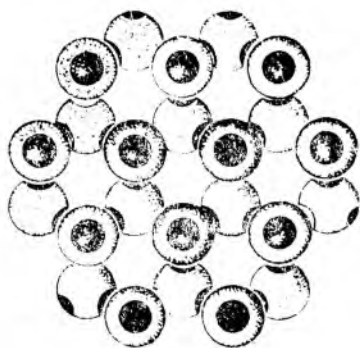


Рис. 178. Фрагмент структуры льда

нестатистическое координационное число молекулы H_2O с 4 до 4,4, а следовательно, повышается плотность воды по сравнению с плотностью льда (плотность льда $I_h = 0,9168 \text{ г/см}^3$), несмотря на увеличенные до 2,90 Å межмолекулярные расстояния в воде по сравнению с таковыми в структуре льда (2,75 Å). Но так как для воды среднестатистическое КЧ молекулы воды все-таки близко к 4, то воду можно интерпретировать как гибкую подвижную систему из тетраэдров, похожую на структуру льда.

Увеличение плотности воды происходит до температуры $+4^\circ\text{C}$, выше которой более существенными становятся тепловые движения молекул, приводящие к увеличению объема, а следовательно, и к уменьшению ее плотности.

Кристаллы льда отличаются необычайной чистотой и не содержат солей даже в случае, если их рост происходит в морской воде. Образование льда наглядно иллюстрирует самоочищение вещества в процессе кристаллизации, что объясняется невозможностью захвата структурой льда посторонних веществ. Лед является редким соединением, в структуре которого между молекулами H_2O реализуются исключительно Н-связи, поэтому трудно найти примесное вещество подобной природы, т. е. лед практически нельзя окрасить.

Как и всякое кристаллическое вещество, лед обладает упругими и пластическими свойствами. Если упругие свойства льда обусловлены незначительными по силе кратковременными воз-

действиями, то его пластическая деформация происходит в том случае, когда приложенное усиление превышает некоторое предельное значение (предел упругости) на протяжении длительного времени. В результате наблюдается течение льда, объясняющее течение ледников, которое первоначально связывали с простым скольжением льда по подстилающим породам.

Как говорилось выше, структуру льда можно представить в виде параллельных наложенных друг на друга ажурных сеток (базисных плоскостей), связь между которыми ослаблена. Поэтому они под нагрузкой, приложенной в определенном направлении, способны скользить относительно друг друга. Такое скольжение обеспечивается наличием в кристаллах льда определенным образом ориентированных дефектов — дислокаций. Но поскольку ледник — это поликристаллическое образование, степень проявления текучести льда зависит от взаимной ориентации слагающих его зерен, т. е. при изучении течения ледников необходимо учитывать не только структуру кристаллов льда, но и текстуру ледяной массы.

Следует отметить существование в природе «тяжелого» льда, содержащего тяжелый водород ^2H и ^3H и тяжелый кислород ^{17}O и ^{18}O , имеющих большую массу. Присутствие нестабильного изотопа трития ^3H во льду позволяет датировать ледники и ледяные покровы.

Лед можно рассматривать как породообразующий минерал, находящийся в горных породах, особенно в зонах вечной мерзлоты (занимающих около 47% площади СССР), в виде отдельных кристаллов, линз, больших масс. В последнем случае лед можно считать мономинеральной горной породой. И поскольку образование и развитие таких мерзлых пород связано с различными физико-химическими процессами, происходящими в толще льда, исследователям — мерзлотооведам, гляциологам и др. — необходимо знание свойств, а соответственно и особенностей кристаллической структуры льда.

Глава VI

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

VI.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ. СКАЛЯРНЫЕ, ВЕКТОРНЫЕ И ТЕНЗОРНЫЕ СВОЙСТВА

Огромное количество кристаллических веществ благодаря своим физическим свойствам находят широкое применение в технике, промышленности и быту. Например, исключительно высокая твердость корунда Al_2O_3 и алмаза используется в абразивной промышленности и буровой технике, графит с его малой твердостью — как смазочный материал и для изготовления карандашей, пьезоэлектрические свойства кварца и турмалина — в электротехнике и радиоэлектронике, кристаллы кальцита и флюорита из-за особых оптических свойств — при конструировании оптических приборов, слюда (мусковит) — прекрасный изоляционный материал. Таких примеров можно привести множество. Все это говорит о важности для геологов знания хотя бы в самых общих чертах главнейших физических свойств кристаллов. Кроме того, на многих из них основана диагностика (распознавание) минералов.

Все более расширяющиеся области использования кристаллов способствуют превращению современной физики кристаллов в одну из самых быстро развивающихся научных дисциплин.

Физические свойства кристаллов определяются в первую очередь природой химических элементов, входящих в их состав, их взаимным расположением в структуре минералов, т. е. в проявлении тех или иных физических свойств большую роль играет тип химических связей, а также степень совершенства реальных кристаллов, отражающая условия их образования.

Наиболее характерная особенность физических свойств кристаллов — их *анизотропия и симметрия*. Закономерное внутреннее строение обуславливает в них ряд свойств, невозможных в изотропных телах. В задачи *кристаллофизики* — раздела кристаллографии — входит изучение физических свойств кристаллов, установление симметрии этих свойств, выявление зависимости свойств кристаллов от их строения, а также от внешнего воздействия, к которому кристаллы как анизотропные тела чрезвычайно чувствительны. Поэтому одной из задач, решаемых кристаллофизикой, является создание кристаллов с необходимыми для приборостроения и промышленности полезными свойствами путем изменения условий кристаллизации.

Проявление ряда физических свойств, таких как масса, плотность, теплоемкость, температура плавления и других, зависит от межатомных расстояний в структуре кристаллов, т. е. кристалл рассматривается как дискретная среда. Однако в отношении целого ряда макроскопических свойств, таких как тепло- и электропроводность, оптические и другие свойства, можно отвлечься от

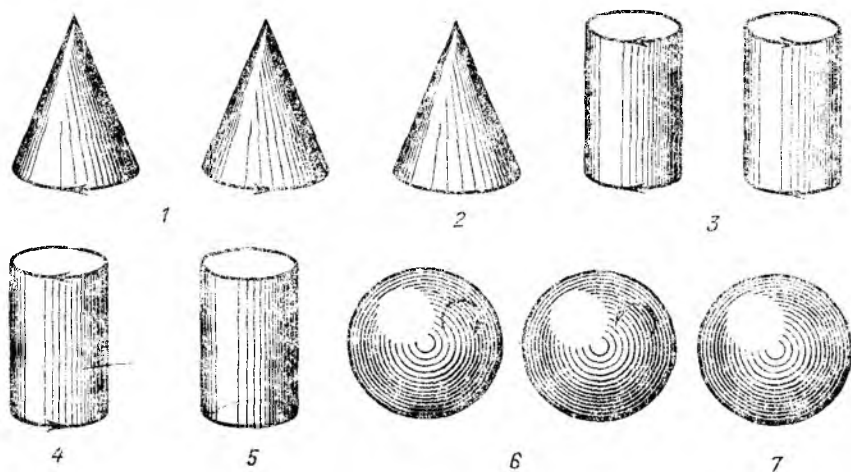


Рис. 179. Геометрические фигуры, иллюстрирующие предельные группы симметрии П. Кюри:

1 — группа ∞ является предельной для классов с единственной осью — C_n , иллюстрируется вращающимся конусом; 2 — группа ∞/m — предельная для классов C_{nv} — группа неподвижного конуса; 3 — группа ∞/m — предельная для класса C_{nh} — группа вращающегося цилиндра; 4 — группа $\infty/22$ — предельная для классов D_n — группа цилиндра, торцы которого закручены в разные стороны; 5 — группа ∞/mmm — предельная для классов D_{nh} — группа неподвижного цилиндра; 6 — группа ∞/∞ — предельная для кристаллографических осевых групп — группа своеобразного шара, все радиусы которого закручены в одну или другую сторону (если смотреть с его поверхности); 7 — группа $\infty/\infty mm$ — предельная для класса O_h — описывает симметрию обычного шара с бесконечным числом осей ∞ -порядка, плоскостей и центром симметрии

дискретного микропериодического строения и считать кристалл сплошной однородной анизотропной средой, ибо в этом случае оперируют расстояниями и объемами, значительно превышающими параметры кристаллической решетки и, следовательно, объем ячейки. Поэтому с некоторой степенью приближения можно предположить, что свойства кристалла одинаковы во всех его точках. Но поскольку проявление многих физических свойств зависит от направления в кристалле, его можно считать сплошной анизотропной средой. В этом случае физические свойства, проявляющиеся в определенном направлении, не зависят от выбора испытываемого объема, не меняются в параллельных направлениях, т. е. не зависят от трансляций (переносов). Отсюда можно сделать

вывод, что симметрия физического свойства кристалла описывается точечной группой симметрии — кристаллографической или предельной.

Предельными (непрерывными) точечными группами — группами Кюри — названы точечные группы, содержащие оси бесконечных порядков. Таких групп семь (рис. 179): ∞ , ∞/m , $\infty/2$, ∞/m , ∞/mmm , ∞/∞ , $\infty/\infty m$.

Связь между точечной симметрией кристалла и симметрией его физических свойств отражена в фундаментальном постулате кристаллофизики — *принципе Неймана*: группа симметрии любого физического свойства должна включать в себя все элементы симметрии точечной группы кристалла. Принцип Неймана указывает лишь на возможность, а не на обязательность проявления у кристалла определенных физических свойств, т. е. является необходимым, но недостаточным условием. Используя этот принцип, можно, с одной стороны, зная группу симметрии кристалла, предсказать его возможные физические свойства, и с другой — зная симметрию физического свойства, установить у кристаллов каких классов оно возможно.

Наряду с принципом Неймана, связывающим симметрию свойства и симметрию кристалла, в кристаллофизике действует и *принцип Кюри* (см. IV.6), связывающий симметрию кристалла с симметрией среды, в которой он развивается, и позволяющий определить симметрию кристалла, подвергнутого внешнему воздействию: кристалл под внешним воздействием изменяет свою точечную группу симметрии, т. е. симметрию внешней формы, так, что сохраняет лишь элементы симметрии, общие с элементами симметрии воздействия.

Все физические объекты и явления могут быть представлены геометрическими образами, обладающими определенной симметрией. Для их (объектов и явлений) описания используются скалярные, векторные и тензорные величины.

Скалярными называются физические величины, не зависящие от направления. Например, такие как плотность тела, его масса, теплоемкость, модуль сжатия, температура плавления, сублимации и др. Аналитически скалярные величины задаются одним числом. Геометрическим образом такого свойства будет сфера, симметрия которой соответствует одной из предельных групп: $\infty/\infty m$ (см. рис. 179).

Векторными являются простейшие направленные величины, например, сила и напряженность электрического поля. Векторные физические свойства возникают в кристалле (анизотропной среде) при скалярном (изотропном) воздействии на него. Вектор \vec{a} , описывающий некоторую физическую величину, определяется заданием его длины и направления, т. е. его проекциями: a_1 , a_2 , a_3 на координатные оси X , Y , Z ²⁵ — тремя компонентами вектора \vec{a} ,

²⁵ В кристаллофизике используют правую ортогональную координатную систему.

компонентами физической величины, остающейся неизменной в любой системе координат. Величина $|\vec{a}| = \sqrt{a_1^2 + a_2^2 + a_3^2}$. Симметрия векторного свойства соответствует симметрии конуса — *∞тт*.

Тензорные — это следующие по сложности (после векторных) направленные величины, описываемые в некоторой системе координат. Если одна векторная величина (\vec{b}) является функцией другой (\vec{a}), то в простейшем случае они связаны линейной зависимостью $b=sa$, т. е. в общем случае в анизотропных средах, например кристаллах, связь между этими векторами (\vec{b} и \vec{a}) зависит от их направления. При этом каждая компонента вектора \vec{b} (b_1, b_2, b_3) является линейной функцией каждой компоненты вектора \vec{a} (a_1, a_2, a_3) и может быть выражена системой уравнений:

$$\begin{cases} b_1 = T_{11}a_1 + T_{12}a_2 + T_{13}a_3, \\ b_2 = T_{21}a_1 + T_{22}a_2 + T_{23}a_3, \\ b_3 = T_{31}a_1 + T_{32}a_2 + T_{33}a_3. \end{cases}$$

Девять коэффициентов T_{ij} , где $i, j=1, 2, 3$, выписанные для удобства в виде квадратной таблицы и заключенные в квадратные скобки, обозначают *тензор второго ранга*:

$$\begin{bmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{21} & T_{22} & T_{23} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} \end{bmatrix}.$$

А сами коэффициенты — *компоненты* этого тензора — представляют собой определенные физические величины в заданной системе координат.

Примерами физических свойств, описываемых тензорами второго ранга ($3^2=9$ компонент), могут служить: удельная электропроводность, диэлектрическая проницаемость, магнитная восприимчивость, теплопроводность, термоэлектричество и др.

Существуют физические свойства, описываемые тензорами более высоких рангов. Например, пьезоэлектрический эффект описывается *тензором третьего ранга* ($3^3=27$ компонент), свойство упругости — *тензором четвертого ранга* ($3^4=81$ компонента). Таким образом, в общем случае число компонент тензора, имеющего ранг n , равно 3^n . В сущности вектор, определяемый тремя значениями его компонент вдоль координатных осей \vec{a} (a_1, a_2, a_3), представляет собой не что иное, как *тензор первого ранга*, для которого $n=1$, а $3^1=3$. Скаляр, определяемый одним числом, не зависящим от выбора координатных осей, — *тензор нулевого ранга*: $3^0=1$. Ранг тензора определяется количеством векторов, связанных этим тензором.

Симметрия свойств, описываемых тензорами второго и более высоких рангов, геометрически интерпретируется как более сложные поверхности: эллипсоид, параболоид и др.

Для того чтобы определить в кристалле анизотропию того или иного физического свойства, необходимо сделать в общем случае столько независимых измерений этих свойств, сколько имеется независимых компонент в тензоре, описывающем это свойство. Например, для характеристики скалярного свойства достаточно одного измерения, для векторного — трех. Для свойств, описываемых тензорами более высоких рангов с большим количеством компонент, число независимых измерений сокращается, что связано с симметрией исследуемого кристалла и самого тензора.

Рассмотрим в качестве примеров некоторые физические свойства как не зависящие от направления в кристалле (скалярные), так и зависящие (векторные и тензорные).

VI.2. ПЛОТНОСТЬ

Плотность вещества зависит от типа структуры, коэффициента упаковки, атомной массы, валентностей и радиусов слагающих его частиц и возрастает с увеличением коэффициента упаковки вещества. Так, при полиморфном переходе углерода — графита в алмаз — с изменением КЧ атомов углерода с 3 на 4 изменяется и плотность от 2,2 до 3,5 г/см³.

Плотность реальных кристаллов обычно меньше, чем плотность расчетная (идеальных кристаллов) из-за дефектов в их структуре. Таким образом, по уменьшению реальной плотности кристаллов можно высказать предположение о степени их дефектности (см. VI.2).

Симметрия данного скалярного свойства — плотности — соответствует симметрии шара — $\infty/\infty mm$, и в отношении этого свойства кристаллы ведут себя как однородные изотропные среды.

VI.3. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

К свойствам, зависящим от направления в кристалле, относятся такие, как твердость, спайность, упругость, пластичность и др. Под механическими свойствами понимают способность вещества реагировать на механические воздействия (сжатие, растяжение, разрушение); эти свойства зависят от строения кристаллов и степени их дефектности.

VI.3.1. Твердость

Под *твердостью* подразумевается степень сопротивления кристалла внешнему воздействию.

Один из методов приближенного определения *относительной твердости* кристаллов основан на царапании одного кристалла другим. В 1822 г. австрийским минералогом Ф. Моосом была предложена 10-балльная *шкала твердости минералов* (табл. 4).

Относительная шкала твердости (по Моосу)

Минерал	Относительная твердость по шкале Мооса	Абсолютная твердость, кг/мм ²
Тальк $Mg_3 [Si_4O_{10}] (OH)_2$	1	2,4
Каменная соль $NaCl$	2	36
Кальцит $CaCO_3$	3	109
Флюорит CaF_2	4	189
Апатит $Ca_5 [PO_4]_3F$	5	536
Ортоклаз $K [AlSi_3O_8]$	6	795
Кварц SiO_2	7	1 120
Топаз $Al_2 [SiO_4] (F, OH)_2$	8	1 427
Корунд Al_2O_3	9	2 060
Алмаз C	10	10 060

Точное определение твердости производят с помощью специальных приборов — склерометров (твердометров), в которых в качестве царапающего предмета служит стальное или алмазное острие, соединенное с определенным грузом, либо вместо царапанья на поверхности исследуемого минерала получают углубление сдавливанием в кристалл алмазной пирамидки или стального шарика под определенной нагрузкой. О величине твердости (в кг/мм²) судят по отношению силы давления к площади отпечатка на грани кристалла.

Показана зависимость твердости от особенностей строения кристаллов, т. е. от типа структуры, коэффициента упаковки (удельного веса), зарядов образующих кристалл ионов. Например, различную твердость двух полиморфных модификаций $CaCO_3$ — *кальцита* и *арагонита* — 3 и 4 (по шкале Мооса) соответственно можно объяснить разной плотностью их структур: для структуры кальцита с $KЧ_{Ca}=6$ $d=2,72$ г/см³, для арагонита с $KЧ_{Ca}=9$ $d=2,94$ г/см³.

В ряду одинаково построенных кристаллов твердость возрастает с увеличением зарядов, а следовательно, и уменьшением размеров катионов. Присутствие в структурах анионов типа F, (OH), молекул H_2O понижает твердость. Например, для изоструктурных минералов *гематита* Fe_2O_3 ($r_{Fe}=0,65$ Å) и *корунда* Al_2O_3 ($r_{Al}=0,53$ Å) значения твердости соответственно равны 5—6 и 9, но твердость *гипбсита* $Al(OH)_3$, в структуре которого замена трех атомов O на 3 (OH)-группы сопровождается компенсационной заменой 2Fe на Al, существенно (до 3) понижена по сравнению с корундом.

Поскольку грани разных простых форм кристаллов часто обладают различной ретикулярной плотностью, они могут различаться по своей твердости. Например, для кристаллов *топаза* твердость 7,5 (по шкале Мооса) соответствует граням базопинакоида, а 8 — граням призмы; наибольшей твердостью на кристаллах *алмаза* обладают грани октаэдра (111), так как соответствующие им атомные сетки имеют наибольшую ретикулярную плотность по сравнению с другими сетками структуры алмаза, например соответствующими граням куба (100).

Даже в пределах одной и той же грани твердость может изменяться весьма существенно, что зависит от расстояния между атомами в том или ином направлении; это учитывается ювелирами при обработке драгоценных камней. Так, для грани алмаза (100) наиболее выгодными направлениями при шлифовке оказываются $[010]$ и $[001]$ по сравнению с $[011]$ или $[0\bar{1}\bar{1}]$ (рис. 180).

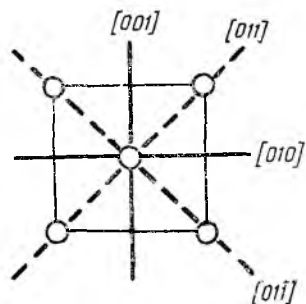


Рис. 180. Сетка (100) грани алмаза

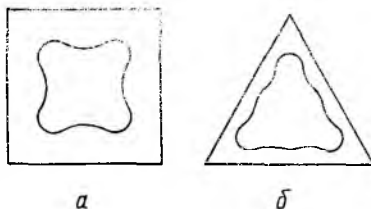


Рис. 181. Розетки твердости на гранях куба (а) и октаэдра (б) для кристалла с симметрией $\bar{3}m$

Анизотропия твердости наиболее резко выражена у триклинных кристаллов *дистена* (=кианита) $Al_2[SiO_4]O$. Так, для грани (010) в направлении $[001]$ твердость равна 6, а в перпендикулярном направлении — 7.

Если значения твердости по разным направлениям на грани кристалла показать в определенном масштабе в виде векторов, то, соединив их концы, получим так называемую *розетку твердости*, симметрия которой будет отражать симметрию данной грани. Например, на рис. 181 симметрия розетки твердости подтверждает симметрию грани куба (100) — $4mm$ и октаэдра (111) — $3m$ для кристалла, симметрия которого описывается точечной группой $\bar{3}m$.

VI.3.2. Спайность

Спайностью называется способность кристаллов раскалываться по определенным плоскостям — плоскостям спайности, параллельным действительным или возможным граням, под действием механических сил. В зависимости от степени проявления этого свойства различают весьма совершенную спайность (например, в слюдах), совершенную (в кальците, галите), несовершенную (в полевых шпатах). Некоторые кристаллы в соответствии со своей структурой могут раскалываться либо лишь в одном направлении (слюда, гипс), либо в нескольких направлениях (ортоклаз, галит, флюорит).

Раскалывание происходит параллельно наиболее слабо связаным между собой атомным сеткам. Спайность слоистых структур обязана чаще всего слабым ван-дер-ваальсовым связям между слоями, внутри которых локализованы более прочные связи; например, между сетками *графита*, пакетами *слюды*, *брусита* $Mg(OH)_2$, хлоритов и т. д., т. е. в гетеродесмических структурах спайность зависит от одного (слабейшего) типа связи. В координанных структурах (*галите*, *флюорите*) плоскость спайности параллельна атомным сеткам с наибольшей ретикулярной плотностью — закон Браве (с поправкой Г. В. Вульфа на электростатическое взаимодействие между атомными плоскостями).

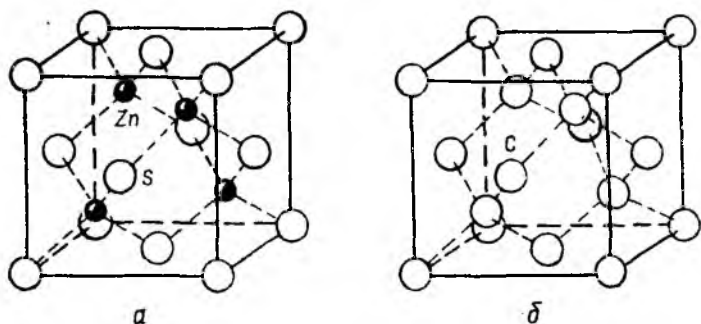


Рис. 182. Кристаллические структуры сфалерита (а) и алмаза (б)

Проиллюстрируем проявление спайности в геометрически подобных структурах *сфалерита* (ZnS) и алмаза (C) (рис. 182, а, б). Сравнение расстояний между атомными сетками (010), (110) и (111) в структурах этих минералов (рис. 183) показывает, что $d_{010}(=a/4) < d_{110}(=\frac{a\sqrt{2}}{4}) < d_{111}(=\frac{a\sqrt{3}}{3})$. Однако ожидаемая спайность по (111) реализуется лишь в структуре алмаза, где

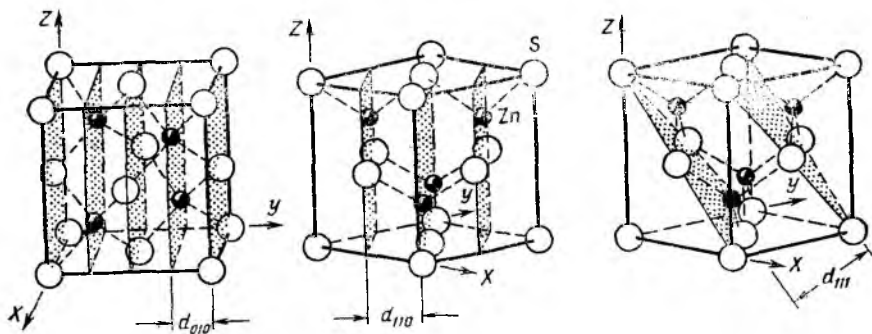


Рис. 183. Расположение атомных сеток (010), (110) и (111) в структуре сфалерита ($d_{010} < d_{110} < d_{111}$)

связь между атомами углерода одного типа — ковалентная. В структуре сфалерита вклад определенной доли ионной связи изменяет направление спайности на (110), так как электростатический фактор препятствует разрыву кристалла по (111), но не сказывается на связи между электронейтральными сетками (110). Таким образом, несмотря на то что $d_{110} < d_{111}$, плоскость спайности в сфалерите параллельна (110) — граням ромбододекаэдра.

В ряде случаев расщепление кристаллов на параллельные пластинки — блоки обязано не спайности, а *отдельности*, связанной с ориентированными включениями в кристаллах. Например, *отдельность корунда* Al_2O_3 объясняется микропрослойками *диаспора* $AlO(OH)$ с весьма совершенной спайностью, параллельной плотно упакованным атомным плоскостям.

VI.3.3. Механические деформации

Способность кристалла, подвергшегося какому-либо внешнему механическому воздействию, под влиянием внутренних сил возвращаться к своей исходной форме называется *упругостью*. Это свойство проявляется на начальной стадии всякой деформации до определенного предела, за которым начинается необратимая — *пластическая* — деформация либо разрушение кристалла как конечная стадия деформации.

Упругость. Для характеристики изменения длины кристалла λ под воздействием определенного давления P используется *коэффициент упругости* (коэффициент линейного сжатия или растяжения) k_l ($k_l = \lambda : P$) или обратная величина E — модуль упругости (модуль Юнга), означающий напряжение, способное увеличить вдвое длину кристалла сечением 1 мм^2 : $E = P : \lambda = 1 : k_l$.

Если отложить из какой-либо точки внутри кристалла величины коэффициентов растяжения (сжатия) по разным направлениям в виде векторов и соединить их концы, то полученная поверхность (часто весьма сложной формы) — *поверхность коэффициентов растяжения (сжатия)* — укажет на величины возникающих в кристалле деформаций (рис. 184). Симметрия такой поверхности — симметрия данного физического свойства — описывается тензором 4-го ранга и связана с симметрией кристалла: в соответствии с принципом Неймана симметрия свойства либо равна, либо выше симметрии кристалла. Для аморфных тел поверхность растяжения (сжатия) имеет форму шара.

Пластические деформации. При деформациях, превышающих, как правило, десятые доли процента, после снятия нагрузки кристалл не возвращается в исходное состояние. Такая — *пластическая* — деформация наблюдается у разных веществ при различных нагрузках, причем степень деформации до разрушения может из-

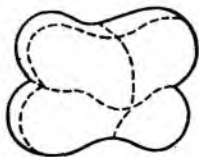


Рис. 184. Поверхность коэффициентов растяжения для кристаллов барита $BaSO_4$.

меняться в широких пределах (от нескольких единиц до сотен процентов). Кристаллы, у которых величины таких деформаций очень малы, называются *хрупкими*.

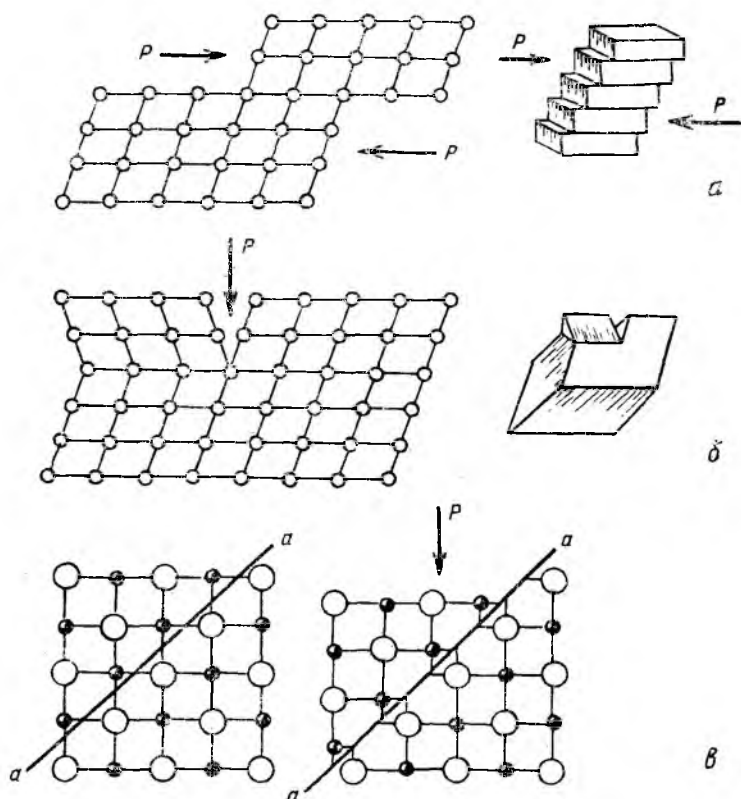


Рис. 185. Схемы деформаций скольжения: а — плоскостного скольжения; б — образования двойника скольжения в кристалле кальция; в — скольжения в структуре NaCl вдоль плоскости (110)

В результате пластической деформации одна часть структуры кристалла смещается относительно другой параллельно определенным атомным сеткам без разрыва. Если ориентация смещенных частей кристалла сохраняется, то такая деформация называется *скольжением* (рис. 185, а), в противном случае, т. е. при изменении взаимной ориентации соседних блоков, могут образоваться *двойники смещения* (рис. 185, б).

Характерная для многих металлов *ковкость* — это не что иное, как проявление пластической деформации. Причем скольжение происходит наиболее легко параллельно слоям плотнейших упаковок структур металлов. Наиболее ковкие те металлы, структуры которых построены по закону кубической плотнейшей упаковки,

имеющей четыре направления плотно упакованных слоев. Менее ковкие металлы с гексагональной плотнейшей упаковкой (одно направление плотнейших слоев). Случай скольжения неплотных слоев наименее благоприятен. Так, среди *полиморфных модификаций железа* α - и β -Fe ковкостью почти не обладают (объемноцентрированная решетка), тогда как γ -Fe — ковкий металл, так же как Cu, Pt, Au, Ag и др.

Изучение пластических деформаций кристаллов имеет большое значение для понимания причин протекания различных геологических процессов. В частности, одной из причин течения ледников можно считать деформации скольжения в гексагональных кристаллах льда, происходящие параллельно базопинакоидальным атомным сеткам под действием давления вышележащих ледяных толщ; перетекание больших масс каменной соли в земной коре также связано с деформациями, но уже кристаллов NaCl. На рис. 185, в показана схема скольжения отдельных блоков структуры кристалла NaCl под действием приложенного напряжения. Плоскость, по которой происходит сдвиг, называют *плоскостью скольжения*. Изучение ориентации плоскостей скольжения в структурах деформированных кристаллов минералов в горных породах может дать сведения о палеонапряжениях данного участка земной коры.

VI.4. ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА

Если теплоемкость — это скалярное свойство, т. е. не зависящее от направления, то теплопроводность — свойство, изменяющееся по закону эллипсоида, т. е. описываемое тензором второго ранга.

Теплопроводность — это явление, связанное с переносом тепла, зависящее от симметрии кристалла, что легко иллюстрируется простым опытом. Если прикоснуться нагретой иглой к грани кристалла, предварительно покрытой тонким слоем воска, то форма образовавшейся фигуры плавления укажет на симметрию этой грани (рис. 186). Так, на любой грани (и в любом сечении кристалла кубической сингонии) фигурой плавления будет круг, так же как и на главных сечениях (сечениях, перпендикулярных главному особому направлению) кристаллов средней категории (рис. 186, а, б). Фигуры плавления на всех остальных гранях и сечениях кристаллов средней категории будут иметь форму эллипсов (рис. 186, в).

В кристаллах низшей категории форму круга будут иметь фигуры плавления лишь в двух сечениях; во всех остальных случаях фигурами плавления будут эллипсы.

Вышеприведенные опыты позволяют представить объемные поверхности, характеризующие значения теплопроводности в разных направлениях. Так, если мысленно поместить точечный источник тепла внутри кристалла и по разным направлениям отложить в виде векторов значения теплопроводности, то концы векторов образуют замкнутые изотермические поверхности в форме эллип-

соидов: трехосного для кристаллов нижней категории и эллипсоида вращения для кристаллов средней категории. В кристаллах высшей категории получим «эллипсоид» с равными осями, т. е. сферу, что позволит сделать вывод об изотропности таких кристаллов в отношении данного физического свойства, т. е. в этом случае кристаллы высшей категории ведут себя подобно аморфным телам.

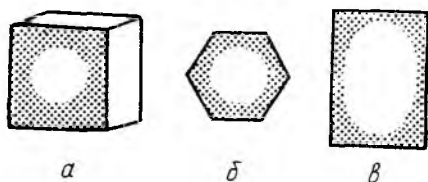


Рис. 186. Фигуры плавления на гранях кристаллов разных категорий

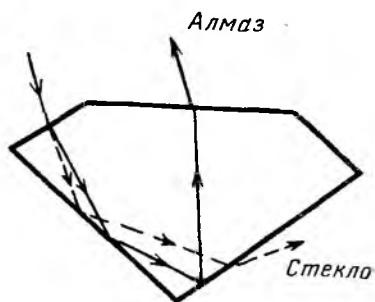


Рис. 187. Ход светового луча в бриллианте и в стеклянной подделке

Анизотропия теплопроводности тесно связана со структурой кристаллического вещества; так, наиболее плотным атомным сеткам и рядам соответствуют большие значения теплопроводности. Отсюда понятна разница величин теплопроводности λ в слоистых и цепочечных кристаллах в разных направлениях. Например, в структуре графита теплопроводность в плоскости атомной сетки $\lambda_{\perp c}$ в несколько раз превышает теплопроводность в направлении $\lambda_{\parallel c}$, перпендикулярном этим сеткам. Тогда как для ленточных силикатов, например амфиболов, большая теплопроводность соответствует направлению вытянутости Si-O-лент вдоль оси c структуры кристаллов, т. е. $\lambda_{\parallel c} > \lambda_{\perp c}$.

Теплопроводность зависит также от степени совершенства кристаллов: она заметно ниже у природных (более дефектных) кристаллов, чем у синтетических (почти бездефектных). Кроме того, вещества в аморфном состоянии обладают более низкой теплопроводностью, чем кристаллы того же состава. Например, теплопроводность стекла значительно ниже теплопроводности кристаллов кварца. Это объясняет использование кварцевого стекла для изготовления химической посуды, не растрескивающейся при быстром нагревании и охлаждении.

VI.5. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Оптические свойства кристаллов определяются особенностями их симметрии. Так, кристаллы высшей категории в отношении оптических свойств подобны аморфным телам — они *оптически изо-*

тропны, кристаллы низшей и средней категории — *оптически анизотропны*.

В оптически изотропных средах световая волна, представляющая собой совокупность поперечных гармонических электромагнитных колебаний, распространяется с одинаковой скоростью во всех направлениях. В оптически анизотропных средах скорости распространения световой волны в разных направлениях могут быть различны.

VI.5.1. Показатели преломления

Электромагнитные колебания естественного света совершаются во всех направлениях в плоскости, перпендикулярной направлению распространения света. Причем поскольку скорость распространения света обратно пропорциональна плотности среды, то при переходе света из одной среды в другую происходит *преломление лучей*, т. е. их отклонение от первоначального направления. Это явление характеризуется величиной, называемой *показателем преломления*, показывающей, во сколько раз скорость света в одной среде отличается от скорости света в другой. Если одна из сред — вакуум, то такая величина называется *абсолютным показателем преломления* ($n = \frac{v_{\text{вакуум}}}{v_{\text{среда}}}$), всегда большим единицы, ибо скорость света в пустоте наибольшая.

Луч, идущий перпендикулярно к поверхности раздела двух сред, не испытывает преломления. В том случае, если свет из среды с большим показателем преломления попадает в среду с меньшим показателем преломления под углом, превышающим предельный, то наблюдается *полное внутреннее отражение*, т. е. луч «возвращается» в исходную среду.

Световая «игра» на гранях бриллианта, его сверкание обязано, с одной стороны, высокому показателю преломления ($n=2,4$), с другой — специальной огранке кристалла, способствующей неоднократному полному внутреннему отражению (рис. 187) падающего на него луча. А поскольку показатели преломления для разных длин волн различны, то благодаря дисперсии наблюдается вся цветовая гамма.

VI.5.2. Двулучепреломление

В отличие от изотропных сред анизотропные кристаллы характеризуются особым явлением, называемым *двулучепреломлением* (или *двупреломлением*), впервые описанным в 1669 г. датским ученым Эразмом Бартолином. Он обнаружил, что луч света, входя в кристалл исландского шпата CaCO_3 и преломляясь в нем, распадается на два луча, идущие через кристалл под некоторым углом друг к другу ($\sim 6,5^\circ$). Все предметы, рассматриваемые через такие кристаллы, видны раздвоенными, при этом одно изображение кажется расположенным выше другого и остается

неподвижным при вращении кристалла, другое — ниже и при вращении кристалла перемещается вокруг первого (рис. 188). Неподвижное изображение создается лучами, подчиняющимися обычным законам преломления и называемыми *обыкновенными* (o); лучи другого рода ведут себя непривычно (например, отклоняются даже в том случае, если луч зрения направлен перпендикулярно поверхности кристалла), и были названы поэтому *необыкновенными* (e). А так как в кристалле кальцита скорость необыкновенного луча больше скорости обыкновенного ($v_o < v_e$), то изображение неподвижное («обыкновенное») кажется выше.

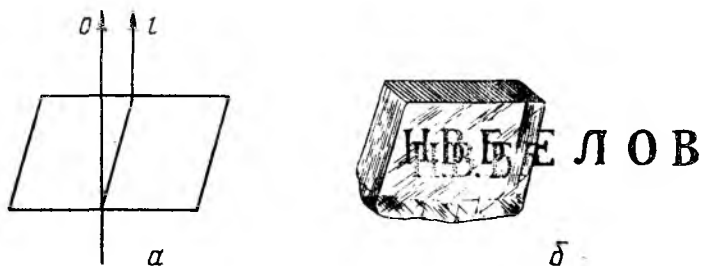


Рис. 188. Схема двулучепреломления в кристалле исландского шпата (а) и его иллюстрация (б)

Впоследствии явление дупреломления было объяснено как следствие *закона эллипсоида*. Колебания падающего неполяризованного луча света внутри кристалла кальцита, как и во всякой анизотропной среде, разбиваются на две группы колебаний во взаимно перпендикулярных плоскостях, т. е. на два плоскополяризованных луча, один из которых — обыкновенный — распространяется с одинаковой скоростью во всех направлениях, скорость другого — необыкновенного — изменяется с направлением.

VI.5.3. Волновая поверхность и оптическая индикатриса

Если мысленно отложить от какой-либо точки внутри кристалла пути, пройденные светом за одно и то же время по всем направлениям, в виде векторов, концы которых соединить, то полученная таким образом поверхность (*волновая поверхность*) будет сферической для o -луча и эллипсоидальной для e -луча.

Следовательно, волновая поверхность оптически анизотропных кристаллов, относящихся к средней категории, представляет собой комбинацию сферы и эллипсоида. Причем ось вращения эллипсоида совпадает с диаметром сферы, т. е. в этом направлении $v_o = v_e$, и свет вдоль него не испытывает дупреломления. Такие направления в кристаллах называются *оптическими осями* и в кристаллах средней категории совпадают с главной осью симметрии —

осью высшего порядка. Сами кристаллы называются *оптически одноосными*.

В кристаллах *низшей категории* оба луча необыкновенные, поэтому в таких кристаллах в отличие от одноосных нет луча с волновой поверхностью в форме сферы (т. е. *о-луча*), и суммарная волновая поверхность имеет более сложный вид: она является комбинацией двух волновых поверхностей с четырьмя точками касания, т. е. двумя оптическими осями, вдоль которых не происходит дупреломления. Такие кристаллы называют *оптически двуосными* (рис. 189).

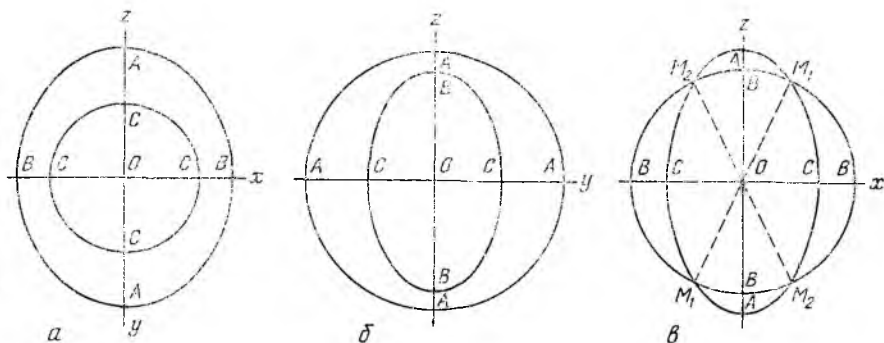


Рис. 189. Сечение волновой поверхности кристаллов низшей категории по трем ее плоскостям симметрии (M_1-M_1 , M_2-M_2 — оптические оси)

При изучении оптических свойств кристаллов под микроскопом удобнее пользоваться не волновой поверхностью, а *оптической индикатрисой* — особой вспомогательной поверхностью, имеющей форму эллипсоида (описываемую тензором 2-го ранга), каждый радиус-вектор которой своей величиной выражает показатель преломления данного кристалла для тех волн, колебания которых (но не распространение!) совершаются в направлении этого вектора. Таким образом, индикатрисой для кристаллов *высшей категории* ($a=b=c$), как и для аморфных тел, оптически изотропных, будет сфера, т. е. в таком кристалле нет направлений, распространяясь по которым, свет испытывал бы дупреломление. Для характеристики такой индикатрисы достаточно знание лишь радиуса этой сферы.

Для характеристики оптической индикатрисы кристаллов *средней категории* ($a=b \neq c$) — эллипсоида вращения — достаточно знать две величины: полуоси вращения эллипсоида и радиуса его кругового сечения, выражающих показатели преломления — n_g (наибольший) и n_p (наименьший), т. е. численно равные им полуоси оптической индикатрисы N_g и N_p .

Одноосные кристаллы называются *оптически положительными*, если индикатриса имеет форму вытянутого эллипсоида вращения,

и *оптически отрицательными*, если индикатриса — сплюснутый эллипсоид вращения (рис. 190).

Для кристаллов *низшей категории* ($a \neq b \neq c$) оптическую индикатрису представляет трехосный эллипсоид, с тремя взаимно перпендикулярными полуосями N_g , N_m и N_p , по величине отвечающими тремя разными показателями преломления ($n_g > n_m > n_p$). Индикатриса кристаллов *низшей категории* имеет два круговых сечения с радиусами, равными средней по величине оси эллипсоида — N_m , а следовательно, и две оптические оси A_1 и A_2 (рис. 191), т. е. имеет два направления, распространяясь по которым, свет не испытывает двупреломления. Обе оптические оси при этом лежат в плоскости N_g-N_p .

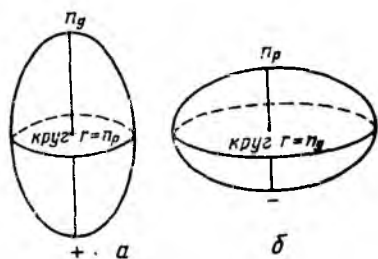


Рис. 190. Оптические индикатрисы (эллипсоиды вращения) одноосных кристаллов положительного (а) и отрицательного (б)

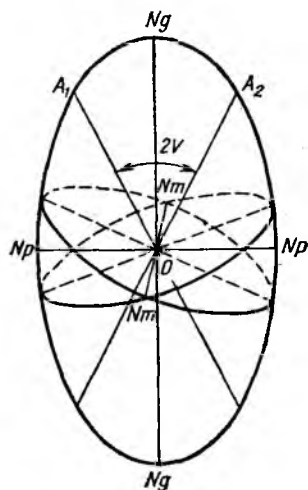


Рис. 191. Оптическая индикатриса кристалла *низшей категории* — трехосный эллипсоид

Угол между направлениями A_1 и A_2 называется *углом оптических осей* и обозначается $2V$, являясь оптической характеристикой двuosных кристаллов. Если биссектрисой острого угла $2V$ служит ось N_g , то кристалл считается *оптически положительным*, если ось N_p , то *оптически отрицательным* (рис. 192).

Таким образом, *главными оптическими константами*, характеризующими вещество, являются показатели преломления n_g , n_m , и n_p , величина (сила) двупреломления, т. е. разница $n_g - n_m$, $n_g - n_p$, $n_m - n_p$, а также угол оптических осей $2V$ и оптический знак кристалла «+» или «-».

Ориентировка оптической индикатрисы, т. е. расположение ее главных осей относительно кристаллографических направлений кристалла, дает ряд констант, не зависящих от величин показателей преломления.

В кристаллах *средней категории* ось вращения индикатрисы совпадает с главной (единственной) осью высшего порядка.

В ромбических кристаллах со взаимно перпендикулярными кристаллографическими осями совпадают также взаимно перпендикулярные оси оптической индикатрисы.

В моноклинных кристаллах с единственным особым направлением кристалла (осью L_2 или L_2) может совпасть лишь одна из трех осей оптической индикатрисы — N_g , N_m или N_p , две другие фиксируются относительно выбранной координатной системы, т. е. относительно ребер кристалла. Таким образом, углы между осями индикатрисы и выбранными координатными осями являются характеристикой каждого данного вещества.

В кристаллах триклинной сингонии — кристаллах без особых направлений — все три оси индикатрисы могут быть ориентированы по-разному, и их положение фиксируется уже только относительно выбранной по ребрам координатной системы кристалла. При этом величины углов между осями индикатрисы и координатными осями являются индивидуальной характеристикой вещества.

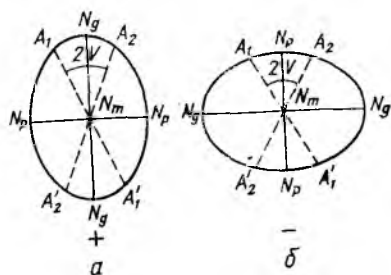


Рис. 192. Оптические индикатрисы двuosных кристаллов: оптически положительного (а) и оптически отрицательного (б)

VI.5.4. Определение показателей преломления — иммерсионный метод

Поскольку показатели преломления по разным направлениям кристалла служат основной его оптической характеристикой, необходимы надежные и простые методы их определения. Самым доступным из существующих методов точного определения показателей преломления является *иммерсионный метод* (англ. immersion — погружение).

Сущность метода сводится к наблюдению под микроскопом кристалла, погружаемого поочередно в жидкости с различными известными показателями преломления. В случае равенства показателей преломления жидкости и кристалла последний становится невидимым, ибо исчезает эффект преломления и отражения. Оптически изотропный кристалл при вращении столика микроскопа остается невидимым. Это же наблюдается и в случае кристаллов оптически анизотропных, но рассматриваемых лишь в направлении оптической оси. В противном случае, когда показатели преломления жидкости и помещенного в нее кристалла не совпадают, контуры последнего становятся видимыми, причем кристалл тем резче выделяется на фоне окружающей жидкости, чем больше различие в их показателях преломления. Само кристаллическое зерно кажется выпуклым (имеет положительный рельеф), если его показатель преломления выше показателя преломления жидкости, и вогнутым (отрицательный рельеф) — в противном случае.

При близких значениях показателей преломления кристалла и иммерсионной жидкости отличить положительный рельеф от отрицательного трудно. В этом случае можно использовать *метод полоски Бекке* — светлой полоски, возникающей на границе двух сред и перемещающейся при поднятии тубуса микроскопа в сторону вещества с большим показателем преломления, а при опускании — в сторону вещества с более низким показателем.

Поворачивая кристалл и меняя иммерсионные жидкости, можно определить все главные показатели преломления, а следовательно, ориентацию осей оптической индикатрисы относительно кристаллографических направлений.

VI.5.5. Поляризационный микроскоп

Изучение оптических свойств кристаллов проводится в поляризованном свете, в специальном приборе, называемом *поляризационным микроскопом* (рис. 193), который отличается от обычного

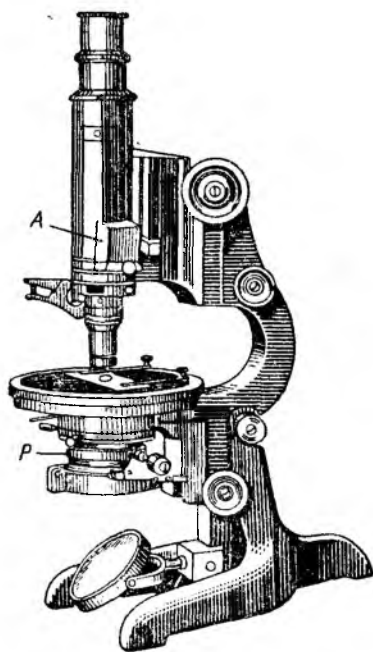


Рис. 193. Поляризационный микроскоп: призма Николя — анализатор (A) и поляризатор (P)

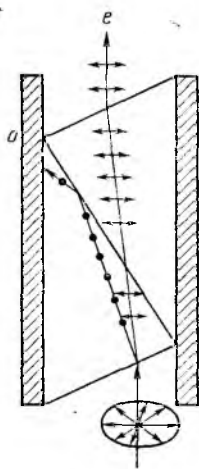


Рис. 194. Схема устройства призмы Николя

присутствием специальных добавочных устройств, в частности призм Николя (A и P), позволяющих отделить один из двух лучей, на которые распадается световой луч в кристаллах, т. е. рас-

смаатривать кристалл в поляризованном в одной плоскости свете.

Призма Николя (рис. 194) изготовляется из монокристалла исландского шпата CaCO_3 , обладающего высоким двупреломлением. Две половины распиленного под определенным углом кристалла склеивают особым клеем — канадским бальзамом с показателем преломления ($n=1,54$), близким к n_e кальцита. Обыкновенный луч ($n_o=1,658$) испытывает полное внутреннее отражение от поверхности среза и гасится оправой призмы Николя. Другой, необыкновенный, луч с $n'_e=1,515$ беспрепятственно проходит через прослойку канадского бальзама. В результате из призмы Николя выходит лишь один поляризованный (необыкновенный) луч.

В поляризационном микроскопе используются две призмы Николя, одна из которых помещается под столиком микроскопа (под образцом) и служит поляризатором P — подает на кристалл свет, поляризованный в одной плоскости, другая — анализатор A — располагается в тубусе микроскопа, т. е. над образцом. При расположении обеих призм в микроскопе в «скрещенном» состоянии колебания света, посылаемые поляризатором, гасятся анализатором. И если на столике микроскопа поместить оптически изотропный кристалл, поле зрения микроскопа будет темным при любой ориентации образца, ибо поляризованный луч не изменит направления своих колебаний при прохождении через такой кристалл и будет погашен анализатором.

Если поместить между скрещенными николями микроскопа анизотропный (двупреломляющий) кристалл, то сечение кристалла будет темным лишь в том случае, когда перпендикулярно этому сечению проходит оптическая ось кристалла. При этом кристалл остается темным при вращении столика микроскопа. Любая другая ориентация оптически анизотропного кристалла в общем случае приведет к тому, что кристалл будет освещен и потемнеет лишь при условии параллельности направлений колебаний в кристалле и в скрещенных николях.

Действительно, из рис. 195, где PP — направление колебаний лучей, выходящих из поляризатора, AA — из анализатора, S_1 и S_2 — направления возможных колебаний в кристалле, видно, что вышедшая из поляризатора световая волна с амплитудой колебаний p разложится на две составляющие по направлениям S_1 и S_2 по правилу параллелограмма: $s_1=p \cos \alpha$ и $s_2=p \sin \alpha$ (α — угол между направлениями P и S_1). Дойдя до анализатора, каждая из составляющих в свою очередь разложится на две волны с направлениями колебаний PP и AA . Первые с колебаниями в плоскости PP погасятся анализатором, волны же с амплитудой колебаний $a_1=s_1 \sin \alpha=p \cos \alpha \sin \alpha$ и $a_2=s_2 \cos \alpha=p \sin \alpha \cos \alpha$ пройдут через анализатор, вследствие чего кристалл будет виден. При повороте столика микроскопа на 360° наблюдается четырехкратное погасание и столь же кратное просветление кристалла.

С помощью поляризационного микроскопа легко отличить кристаллы низшей и средней категорий от оптически изотропных тел,

определить еще одну важную для диагностики оптическую характеристику кристалла — *угол погасания*, т. е. угол между каким-либо характерным кристаллографическим направлением и направ-

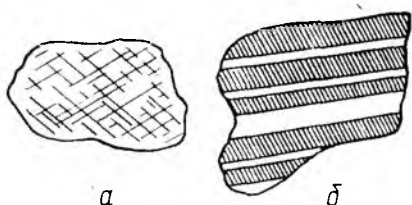
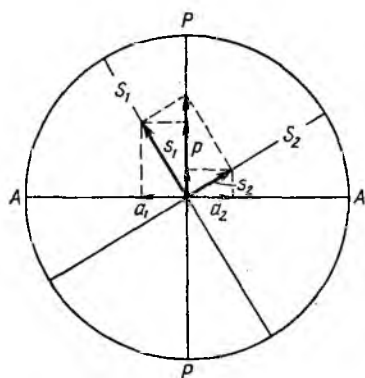


Рис. 196. Проявление следов спайности (а) и двойникования (б) при скрещенных николях под микроскопом

Рис. 195. Схема, объясняющая четырехкратное просветление и погасание кристалла при вращении его на 360°

лением колебаний одного из николей в момент погасания, определить характер спайности, наличие двойников, в которых каждый из индивидов гаснет в разном положении (рис. 196).

VI.5.6. Цвет кристаллов

Как известно, цвет предмета определяется абсорбцией некоторой части спектра естественного света, при этом цвет соответствует непоглощенной части спектра. Например, красное стекло поглощает волны сине-зеленой части спектра и пропускает — красной; практически бесцветные вещества не абсорбируют ни одной из частот видимого спектра в интервале нашего зрительного восприятия.

При прохождении через оптически анизотропный кристалл свет распадается на два плоскополяризованных луча, плоскости колебаний которых (помним, что свет — это поперечные колебания!) приурочены к определенным атомным плоскостям структуры. А так как поглощение света зависит от характера расположения атомов в этих плоскостях, то окраска кристалла является комбинацией различных по цвету двух поляризованных лучей (o и e).

С помощью поляризационного микроскопа можно установить цвет каждого луча (o или e) в отдельности и объяснить различную окраску одного и того же кристалла, рассматриваемого в разных направлениях. Это явление называется *плеохроизмом* и служит еще одной важной оптической характеристикой кристалла.

Так, если кристалл рубина рассматривать в поляризованном свете при луче зрения, перпендикулярном главной оси симметрии

кристалла — его оптической оси, то в случае, если направление колебаний лучей, вышедших из поляризатора, также перпендикулярно этой оси (т. е. поляризатор пропускает обыкновенный луч), кристалл рубина кажется темно-красным, но если световые колебания параллельны главной оси кристалла (проходит необыкновенный луч), кристалл рубина будет бесцветен. Без поляризатора окраска кристалла промежуточная.

VI.5.7. Оптическая активность кристаллов — вращение плоскости поляризации

Пластика, вырезанная из оптически анизотропного кристалла перпендикулярно его оптической оси и помещенная между скрещенными николями, будет темной, т. е. поляризованный луч, пройдя кристалл, погасится анализатором. Такое явление наблюдается для большинства кристаллов. Однако существуют вещества, аналогично ориентированные пластинки остаются в скрещенных николях освещенными, и при вращении столика микроскопа погасания не наступает. Это явление связано с поворотом плоскости поляризации света при прохождении его через кристалл на некоторый угол α , зависящий от самого вещества, толщины пластинки и длин волн пропускаемого света. Чтобы добиться эффекта погасания, необходимо повернуть на такой же угол одну из призм Николя, т. е. сделать так, чтобы плоскость колебаний лучей, пропускаемых анализатором, оказалась перпендикулярной плоскости колебаний лучей, прошедших через кристалл (рис. 197). Такое явление называется *оптической активностью*. Угол α , на который поворачивается плоскость поляризации луча при прохождении через пластинку кристалла толщиной 1 мм, называется *удельным вращением*.

Установлено, что наиболее ярко оптическую активность способны проявлять лишь кристаллы, для которых возможны энантиоморфные (правые и левые) формы, т. е. кристаллы II точечных энантиоморфных групп, не содержащих элементов симметрии II рода: 1, 2, 3, 4, 6, 222, 32, 422, 622, 23, 432. Соответственно оптическая активность в таких кристаллах характеризуется противоположными знаками «+» и «-». Кроме того, оказалось, что оптически активными могут быть кристаллы с симметрией m , $mm2$, $\bar{4}$, $42m$, $3m$, $4mm$, $6mm$. Однако в этих случаях на проявление этого

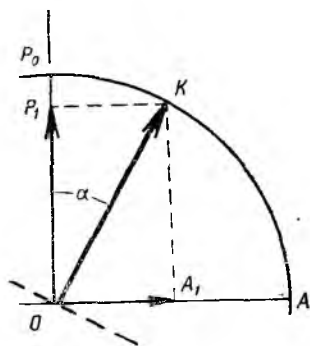


Рис. 197. Схема вращения плоскости поляризации оптически активного кристалла:

OP_0 — амплитуда колебаний поляризатора; OK — амплитуда колебаний кристалла; α — угол поворота плоскости поляризации; OP_1 — составляющая вектора OK , погашенная анализатором; OA_1 — составляющая вектора OK , пропущенная анализатором

свойства накладываются определенные ограничения. Так, в кристаллах с симметрией $\bar{4}$ и $\bar{4}2m$ вращение плоскости поляризации может наблюдаться лишь в направлениях, отличных от оптических осей — осей симметрии высшего порядка; в кристаллах с симметрией m и $mm2$ вращение плоскости поляризации возможно лишь в том случае, если оптическая ось не лежит в плоскости симметрии; в остальных кристаллах с симметрией $3m$, $4mm$ и $6mm$ вопрос о возможности проявления оптической активности более сложен.

Оптически активные вещества подразделяются на две группы: к первой относятся вещества, способные проявлять это свойство как в кристаллическом, так и в расплавленном (растворенном) состоянии, ко второй — вещества, активные лишь в кристаллическом состоянии. Это различие связано с природой оптической активности веществ этих групп. Если в кристаллах первой группы оптическая активность определяется симметрией слагающих их структуры комплексов или молекул (например, кристаллы и раствор *винной кислоты* $C_6H_8O_6$ — точечная группа симметрии 2, *сахара* $C_{12}H_{22}O_{11}$ — точечная группа, 2), целиком переходящих в раствор, то при растворении таких, как *кварц* SiO_2 (т. гр. 32), *киноварь* HgS (т. гр. 32) и т. п., их оптическая активность, определяющаяся только структурой немолекулярных кристаллов, утрачивается.

VI. 6. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Электрические свойства кристаллов — это комплекс явлений, описываемых тензорами различных рангов и связанных с электрической поляризацией²⁶ либо самопроизвольной (спонтанной), либо под влиянием внешних воздействий: нагревания, приложенного электрического поля, механических воздействий.

VI.6.1. Электропроводность

Электропроводность — свойство, описываемое тензором 2-го ранга.

Все вещества можно разделить на проводящие электрический ток (проводники), полупроводники и диэлектрики (изоляторы).

В *электропроводящих кристаллах*, помещенных в электрическое поле, возникает электрический ток — перенос электрического заряда, причем в большинстве случаев связь между плотностью тока j и напряженностью электрического поля E линейная (подчиняется закону Ома) и в однородных изотропных проводящих кристаллах выражается прямой пропорциональностью: $j = \sigma E$, σ — коэффициент электропроводности (или электропроводимости), зависящий от рода и температуры проводника.

²⁶ *Поляризация* — это процесс создания электрических диполей путем смещения электронов относительно ядер атомов или смещения ионов относительно друг друга, или ориентации имеющихся в структуре постоянных дипольных моментов, или движения в структуре связанных ионов под действием внешних полей.

В монокристаллах направления векторов \vec{j} и \vec{E} в общем случае не совпадают. Коэффициент электропроводности σ зависит от направления тока в кристалле, и характеристической поверхностью для него будет эллипсоид (индикатриса), форма и ориентация которого зависят от симметрии кристалла: для кристаллов низшей категории индикатрисой электропроводности будет трехосный эллипсоид, т. е. кристаллы имеют три главных коэффициента электропроводности; для кристаллов средней категории — эллипсоид вращения (2 главных коэффициента проводимости); для кристаллов высшей категории — сфера (один главный коэффициент). Таким образом, в отношении электропроводности кристалл выступает как непрерывная однородная среда.

Кристаллы-диэлектрики при обычных условиях не проводят ток (ионные и ковалентные кристаллы), их можно наэлектризовать путем различных воздействий на них: трением, давлением, облучением, нагреванием и т. д. С практической точки зрения наибольший интерес для кристаллографической диагностики и технического применения представляет электризация при изменении температуры и при механических деформациях.

VI.6.2. Пироэлектрический эффект

Изменение спонтанной поляризации с колебанием температуры приводит к специфическому для анизотропных кристаллов явлению — *пироэлектрическому эффекту*: возникновению разноименных зарядов на противоположных концах кристаллов.

Это явление, открытое случайно на кристалле турмалина, упавшего в горячую золу и притянувшего частицы золы лишь одним своим концом, было наглядно и весьма эффектно подтверждено опытом А. Кундта (1883), который опылял нагретый кристалл турмалина смесью порошка желтой серы и красного сурика Pb_3O_4 , пропущенной через шелковое сито. По-разному наэлектризованные при трении о шелк частицы этих минералов притягиваются к различным концам кристалла турмалина, подтверждая этим появление противоположных зарядов на концах нагретого кристалла. Знание знака зарядов порошков («—» у серы и «+» у сурика) позволило установить характер электризации турмалина. При охлаждении такого кристалла знаки зарядов меняются на противоположные. И поскольку скалярное воздействие на кристалл (нагревание или охлаждение) само по себе не обуславливает проявление векторного свойства, то симметрия полярного свойства должна быть заложена в самом кристалле.

Пироэлектрический эффект как векторное свойство может возникнуть лишь в диэлектрических кристаллах с единственным *полярным направлением*²⁷, т. е. в кристаллах, относящихся к одному

²⁷ *Полярным* называется направление (вектор), противоположные концы которого не могут быть совмещены ни одной операцией данной группы симметрии.

из 10 полярных классов симметрии: 1, 2, 3, 4, 6, m , $mm2$, $3m$, $4mm$, $6mm$.

Пироэлектрические кристаллы широко используются для изготовления чувствительных приемников инфракрасного излучения, датчиков ударных волн, измерителей напряжения и изменений температуры с высокой точностью и др.

VI.6.3. Пьезоэлектрический эффект

Другое интересное явление, связанное с электризацией диэлектриков, — возникновение электрической поляризации под действием механических напряжений, и обратное явление — деформация кристалла под действием электрического поля.

Пьезоэлектрический эффект, описываемый тензором 3-го ранга, — это совокупность явлений, прямо пропорционально связывающих механические напряжения (растяжения и сжатия), описываемые тензором 2-го ранга, с электрическим полем (поляризацией) — векторным свойством, т. е. величины возникших зарядов пропорциональны приложенной к кристаллу силе, и знак заряда при этом зависит от типа кристаллической структуры.

Поскольку пьезоэлектрический эффект, характеризуемый полярным вектором (нет центра инверсии), проявляется под воздействием centrosymmetric (неполярного) тензора напряжений второго ранга, то это физическое явление может возникнуть только в кристаллах, лишенных центра инверсии, т. е. имеющих полярные направления и принадлежащих к одному из 20 ацентричных классов симметрии (в группе симметрии 432, также ацентричной, полярных направлений нет, поэтому кристаллы такой симметрии не могут быть пьезоэлектриками).

Ярким примером проявления пьезоэлектрического свойства служат кристаллы *кварца* (точечная группа — 32) с одним неполярным направлением (главной осью L_3) и множеством полярных, три из которых — особые полярные направления — $3L_2$ — называ-

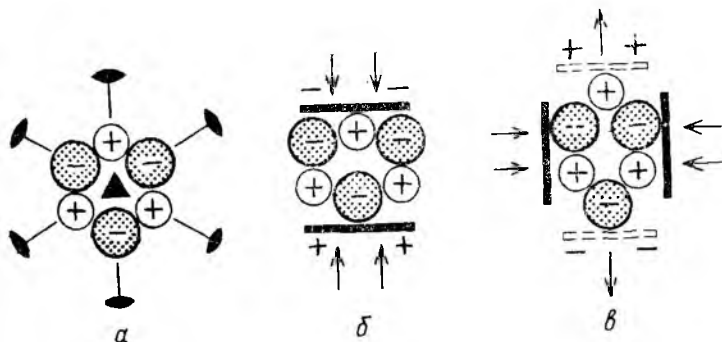


Рис. 198. Схема появления пьезоэлектрического эффекта при сжатии (б) и растяжении (в) фрагмента структуры кварца (а) вдоль одной из полярных осей 2-го порядка

ются электрическими осями. Структура кварца построена из кремнекислородных тетраэдров, образующих спирали вокруг винтовых осей 3-го порядка. Схематическая проекция одной из спиралей на плоскость (0001) структуры минерала показана на рис. 198, а. Сжатие такой спирали вдоль одной из полярных осей 2-го порядка (рис. 198, б) приводит к смещению ионов Si^{4+} и O^{2-} с образованием электрических диполей и появлением разноименных зарядов на перпендикулярной направлению сжатия поверхности. Растяжение вдоль этого направления приводит к смене знаков заряда (рис. 198, в). Если кварцевую пластинку, вырезанную перпендикулярно оси 2-го порядка, поместить в переменное электрическое поле, то она начнет вибрировать (то сжиматься, то расширяться), т. е. играть роль колебательного контура высокого качества. Благодаря этому свойству кварцевые пластинки нашли широкое применение в качестве стабилизаторов частот в радиоаппаратуре, для генерации и приема ультразвуковых волн и т. п.

VI.7. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Магнитные свойства — это способность тел намагничиваться при помещении их в магнитное поле (H).

Мерой намагниченного состояния вещества служит *магнитный момент единицы объема* (I), или *намагниченность*: $I = \chi H$, где χ — объемная магнитная восприимчивость вещества (тензор 2-го ранга).

Магнитные свойства всех веществ зависят не только от особенностей их кристаллической структуры, но и от природы слагающих их атомов, ионов, т. е. магнетизм определяется строением электронных оболочек и ядер, орбитальным движением электронов вокруг ядер, а также вращением электронов вокруг собственных осей (спинами).

При внесении атома (иона) в магнитное поле изменяются угловые скорости движения электронов на орбите за счет того, что на первоначальное вращательное движение электронов вокруг ядра накладывается дополнительное вращательное движение, т. е. атом получает дополнительный магнитный момент. При этом если все электроны с противоположными спинами в атоме сгруппированы попарно, то магнитные моменты электронов скомпенсированы и их суммарный магнитный момент равен нулю (рис. 199, а). Такие атомы (ионы) не обладают постоянными магнитными моментами и называются *диамагнитными*, а вещества, состоящие из таких атомов, называются *диамагнетиками*.

При внесении диамагнетика в магнитное поле результирующие магнитных моментов электронов с противоположными спинами будут антипараллельны вектору напряженности магнитного поля, и поэтому диамагнетики выталкиваются из магнитного поля. Магнитная восприимчивость таких кристаллов отрицательна и очень мала.

К диамагнетикам относятся: кристаллы благородно-газовых элементов, металлы В-подгруппы (Cu, Ag, Au, Zn, Cd), а также вещества с преобладающей ковалентной связью (Bi, Sb, Ga, С-графит). В кристаллах со слоистыми структурами магнитная восприимчивость для направлений, лежащих в слое, значительно превышает таковую в перпендикулярном направлении.

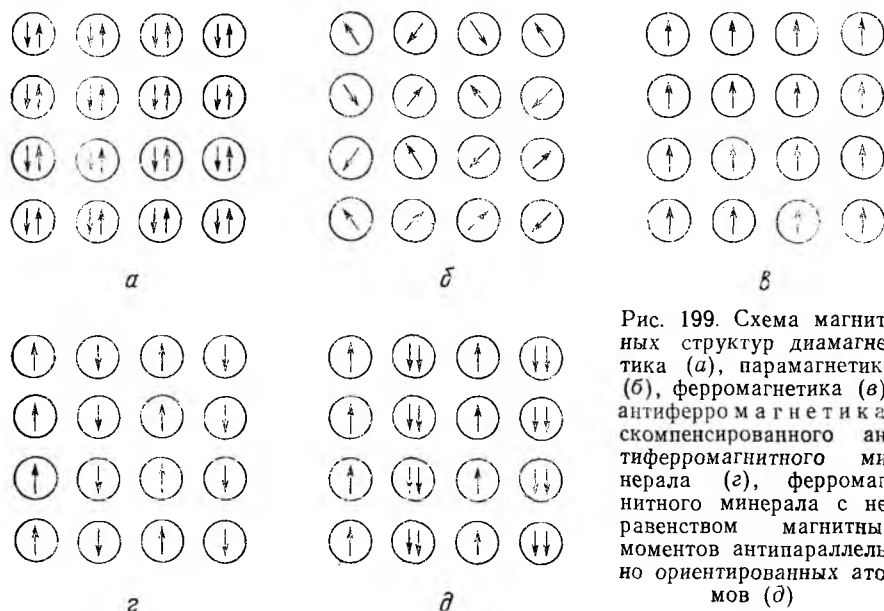


Рис. 199. Схема магнитных структур диамагнетика (а), парамагнетика (б), ферромагнетика (в), антиферромагнетика, скомпенсированного антиферромагнитного минерала (z), ферромагнитного минерала с неравенством магнитных моментов антипараллельно ориентированных атомов (д)

Поскольку при заполнении электронных оболочек в атомах электроны стремятся быть неспаренными, существует большое количество веществ, магнитные моменты электронов в атомах которых расположены беспорядочно, и при отсутствии внешнего магнитного поля самопроизвольной ориентации магнитных моментов в них не происходит (рис. 199, б). Суммарный магнитный момент, обусловленный не связанными попарно и слабо взаимодействующими друг с другом электронами, постоянен, положителен и несколько больше, чем у диамагнетиков. Такие атомы называются *парамагнитными*, а вещества — соответственно *парамагнетиками* (например, пирит FeS_2 , переходные металлы — Pt, Ti, Sc, Pd, Dy и др.).

При внесении парамагнетика в магнитное поле разориентированные спины приобретают некоторую ориентировку, в результате чего наблюдается три типа упорядочения нескомпенсированных магнитных моментов — три типа явлений: *ферромагнетизм*, *антиферромагнетизм* и *ферримагнетизм*.

Ферромагнитными свойствами обладают вещества, магнитные моменты атомов которых направлены параллельно друг другу,

В результате чего внешнее магнитное поле может усилиться в миллионы раз. Причем параллельная ориентация магнитных моментов сохраняется после удаления внешнего магнитного поля, т. е. вещества становятся *постоянными магнитами* (рис. 199, в). А так как ориентирующему действию поля препятствует тепловое движение, то с повышением температуры намагниченность уменьшается и исчезает совсем при определенной температуре (точка Кюри). Вещества при этом становятся парамагнитными.

Название этой группы (ферромагнетики) связано с присутствием в ней элементов группы железа (Fe, Ni, Co).

Если магнитные моменты отдельных атомов антипараллельны и равны (рис. 199, г), то суммарный магнитный момент атомов равен нулю (с учетом температуры). Такие вещества называются *антиферромагнетиками*. К ним относятся оксиды переходных металлов — MnO, NiO, CoO, FeO, многие фториды, хлориды, сульфиды, селениды и др.

При неравенстве антипараллельных моментов атомов структуры кристаллов суммарный момент оказывается отличным от нуля, и такие структуры обладают спонтанной намагниченностью. Этот нескомпенсированный антиферромагнетизм называют *ферримагнетизмом* (рис. 199, д). (Название связано с присутствием в этой группе соединений со структурным типом шпинели — ферритов, например $\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{Fe}^{\text{III}}(\text{Fe}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{III}})\text{O}_4$, минералы группы граната).

Магнитные свойства минералов широко используются в технике, а также представляют значительный интерес при решении минералого-генетических, кристаллохимических и геофизических задач, например, при реконструкции магнитного поля горных пород, свидетельствующего о положении поля Земли в разные геологические эпохи.

Глава VII

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВНУТРЕННЕГО СТРОЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ

VII.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Все основные свойства кристаллов, многие из которых делают их незаменимыми в различных областях научной и производственной деятельности человека, определяются как их составом, так и внутренним строением, т. е. закономерностями расположения материальных частиц — атомов, ионов, молекул. Поэтому особое значение при исследовании кристаллов имеют методы, дающие наиболее полные сведения об их атомной структуре, — *дифракционные* и *спектроскопические*, развитие которых связано с достижениями физики твердого тела.

Среди дифракционных наиболее распространены и доступны методы, основанные на дифракции рентгеновских лучей на кристаллах, — *рентгеноструктурный* и *рентгенофазовый анализы*. Следует также отметить нейтронографический и электронографический методы, получившие в последние годы широкое распространение.

В экспериментальной области большую помощь кристаллохимии оказывают многие *методы молекулярной, атомной и ядерной спектроскопии*, работающие в различных диапазонах длин волн, такие, как электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), ядерный магнитный резонанс (ЯМР), инфракрасная спектроскопия (ИКС), ядерный гамма-резонанс (ЯГР) — эффект Мессбауэра, методы комбинационного рассеяния света (рамановская спектроскопия), термические исследования, методы рентгеновской спектроскопии, электронной спектроскопии, люминесцентные и другие, позволяющие, в частности, решать специальные задачи, связанные с существованием дефектов в реальных кристаллах.

Современные методы исследования вещества, оснащенные новейшей техникой, позволяют количественно охарактеризовать некоторые из важнейших свойств кристаллов, а также познать и изучить новые, ранее неизвестные их особенности.

VII.2. ДИФРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЕЩЕСТВА

VII.2.1. Рентгеновские методы

Рентгеновские методы исследования вещества основаны на использовании открытых в 1895 г. немецким физиком В. Рентгеном X-лучей, названных впоследствии его именем. Однако долгое вре-

мя их природа оставалась неясной. Было лишь высказано предположение о возможном волновом характере этого излучения и малой длине волн. И только в 1912 г. по инициативе немецкого физика М. Лауэ и под его руководством П. Фридрих и В. Книппинг, пропустив X-лучи через кристалл, зарегистрировали их дифракцию, т. е. кристалл в этом опыте сыграл роль дифракционной решетки. Таким образом, с одной стороны, этим опытом было подтверждено предположение о закономерном решетчатом строении кристаллов, а с другой — установлена волновая природа рентгеновских лучей. Было определено, что длина волн рентгеновских лучей в 10 000 раз меньше длин волн видимого света, т. е. составляет 10^{-10} — 10^{-7} см и соизмерима с межатомными расстояниями в кристаллических структурах веществ.

Благодаря открытию дифракции рентгеновских лучей на кристаллах стало возможным посредством кристаллов исследовать рентгеновские лучи и с помощью этих лучей изучать кристаллы. Это второе направление и было названо *рентгеновским анализом*.

Дифракционная картина, явившаяся результатом взаимодействия рентгеновских лучей со структурой кристалла, несет информацию о его строении, степени его кристалличности или аморфности. Для получения такой картины используются две особенности рентгеновских лучей: свойство проникать внутрь кристаллических тел и способность дифрагировать от атомов, молекул, периодически повторяющихся в структурах кристаллов. М. Лауэ не только показал это экспериментально, но и дал математическую интерпретацию явления дифракции, ставшего основой современного учения о строении кристаллических тел.

VII.2.1.1. Получение и характеристика рентгеновского излучения

Рентгеновское излучение образуется при резком торможении движущегося с большой скоростью потока свободных электронов. При этом излучение с наименьшими длинами волн возникнет в случаях, если практически вся энергия летящих электронов трансформируется в рентгеновские лучи. Однако кинетическая энергия большинства электронов частично переходит в тепловую с образованием рентгеновских волн большей длины.

Приборами, позволяющими получать рентгеновские лучи, являются различного типа *рентгеновские трубки*, среди которых наибольшим распространением пользуются электронные. Электронная трубка, конструкция которой приведена на рис. 200, представляет собой запаянный стеклянный цилиндр с двумя введенными в него металлическими электродами — катодом (К) и анодом (А).

Источником электронов служит вольфрамовая спираль катода, при пропускании электрического тока через которую за счет термоэлектрической эмиссии в вакууме появляется большое количество электронов. Под действием приложенного к полюсам трубки высокого напряжения (порядка нескольких десятков тысяч

вольт — 30—50 кВ) электроны, окружающие катод, устремляются к аноду с большой скоростью, тормозятся его веществом, которое в результате бомбардировки электронами испускает рентгеновские лучи. Следует отметить, что лишь около 2% кинетической энергии электронов преобразуется в рентгеновские лучи; остальная часть превращается в тепловую энергию. Поэтому анод снабжен водяным охлаждением.

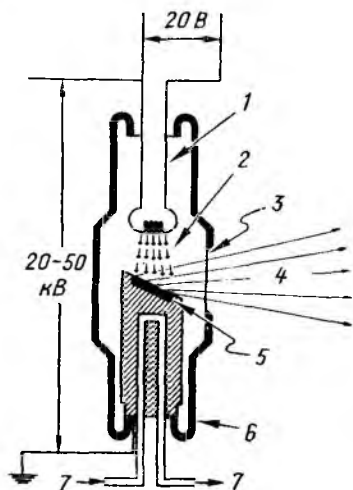


Рис. 200. Схема электронной рентгеновской трубки: 1 — катодное устройство; 2 — поток электронов; 3 — окошко; 4 — X-лучи; 5 — анод; 6 — стеклянный корпус; 7 — водяное охлаждение

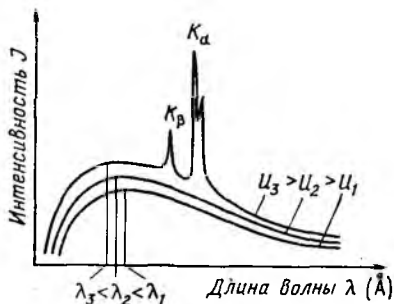


Рис. 201. Спектр полного излучения рентгеновской трубки, работающей при различных напряжениях ($U_3 > U_2 > U_1$); K_α и K_β — линии характеристического спектра

В зависимости от режима трубки, т. е. напряжения на ее полюсах, а также от вещества анода возникают два вида излучения: белое и характеристическое (рис. 201). При сравнительно низких напряжениях электроны катодного потока не проникают глубоко в атомы вещества анода; в результате возникает излучение, содержащее весь спектр длин волн с разными интенсивностями, по аналогии с естественным светом, называемое белым (тормозным).

Особенность белого спектра состоит в том, что он не зависит от вещества анода и имеет резкую границу со стороны коротких волн (см. рис. 201). С увеличением напряжения максимум кривой смещается в сторону коротких волн.

При дальнейшем увеличении напряжения на полюсах трубки (при переходе некоторого критического его значения) вид спектра изменяется — появляются резкие максимумы интенсивности излучения, соответствующие определенным значениям длин волн, т. е. возникает второй вид излучения — характеристическое.

Длина волн этих лучей зависит только от материала анода. Появление характеристического излучения связано с тем, что при достаточно высоком напряжении скорость электронов возрастает настолько, что они оказываются уже в состоянии проникать в более глубокие уровни (оболочки) атомов материала анода. Атом возбуждается путем ионизации — удаления электрона с одного из внутренних уровней, т. е. ему сообщается дополнительная энергия, и при возврате атома из возбужденного состояния в стабильное избыток энергии излучается в окружающее пространство в виде кванта — пакета волн строго определенной длины, характерной для данного типа атомов анода. Дальнейшее увеличение напряжения приводит лишь к возрастанию интенсивностей характеристических лучей, длины же их волн не изменяются.

Спектр характеристического излучения состоит из нескольких групп (или серий) линий, отличающихся друг от друга по длине волн. Количество серий определяется числом электронных оболочек атомов, испускающих рентгеновские лучи.

Спектр характеристического излучения накладывается на сплошной спектр. Поэтому рентгеновская трубка является генератором двух независимых друг от друга излучений: белого (сплошного) и характеристического (мономатического). Подбор определенных условий работы трубки позволяет при исследованиях кристаллов использовать в зависимости от поставленных задач либо один, либо другой тип излучения.

VII.2.1.2. Дифракция рентгеновских лучей на кристаллах.

В описанном выше опыте Лауэ, исходя из предположения о соизмеримости длин волн рентгеновских лучей с межатомными расстояниями в кристаллических структурах, использовал кристалл в качестве дифракционной решетки. В результате опыта пучок рентгеновских лучей, дифрагированных на кристалле, был зарегистрирован на фотопластинке, расположенной за кристаллом (рис. 202). В том же 1912 г. Лауэ теоретически обосновал это явление.

Электронные оболочки атомов, слагающих кристалл, взаимодействуют с падающей волной пучка рентгеновских лучей, т. е. рассеивают ее во всех направлениях, вызывая вторичные волны. Однако дифрагированные лучи будут распространяться лишь по тем направлениям, в которых вторичные волны находятся в одной фазе, т. е. их разность хода (путей) соответствует целому числу длин волн: $\Delta = n\lambda$, где $n = 1, 2, 3, \dots$ — число длин волн.

Лауэ рассмотрел *рассеивание рентгеновских лучей атомным рядом*. Если на атомный ряд с периодом a падают два параллельных луча $M_1A_1N_1$ и $M_2A_2N_2$ (рис. 203), то они будут дифрагировать в определенном направлении в том случае, если разность их хода $\Delta = A_1C_1 - A_2B_2 = n\lambda$; но так как $A_1C_1 = a \cos \alpha_n$, $A_2B_2 = a \cos \alpha_0$, то $n\lambda = a(\cos \alpha_n - \cos \alpha_0)$, где $n = 1, 2, 3, \dots$, т. е. может принимать любые целочисленные значения в зависимости от значений угла α_0 .

Для дифракции на трехмерной решетке подобные равенства должны выполняться по всем трем координатным направлениям:

$$a(\cos \alpha_n - \cos \alpha_0) = m\lambda,$$

$$a(\cos \beta_n - \cos \beta_0) = m\lambda,$$

$$c(\cos \gamma_n - \cos \gamma_0) = p\lambda,$$

где a, b, c — периоды идентичности (повторяемости) решетки вдоль координатных осей X, Y и Z ; $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ — углы между рентгеновским лучом и осями X, Y и Z , $\alpha_n, \beta_n, \gamma_n$ — углы между дифрагированными лучами и осями X, Y и Z . Эти три уравнения составляют условия Лауэ.

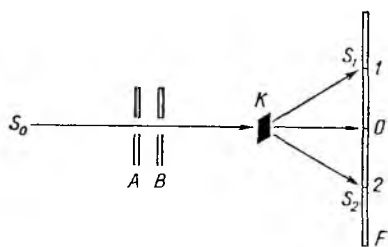


Рис. 202. Схема опыта Лауэ: A и B — ширмы, вырезающие тонкий пучок рентгеновских лучей S_0 ; K — кристалл; F — фотопластика; $1, 2$ — следы дифрагированных кристаллом рентгеновских лучей S_1 и S_2 ; 0 — след первичного пучка

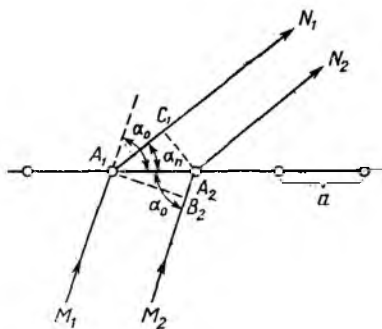


Рис. 203. Схема дифракции рентгеновских лучей атомным рядом (к выводу уравнения Лауэ)

Поскольку величина $(\cos \alpha_n - \cos \alpha_0)$ всегда меньше единицы, дифракция рентгеновских лучей будет возможна лишь при условии, что длина их волны λ меньше a — параметра элементарной ячейки. Иначе равенство не будет выполняться. Это объясняет отсутствие дифракции на кристаллах естественного света, имеющего длину волн, большую, чем a .

Дифракцию рентгеновских лучей на кристаллах можно геометрически интерпретировать как их «отражение» атомными плоскостями трехмерной решетки (рис. 204)²⁸, которые проходят через

²⁸ Следует отметить различия механизмов «отражения» рентгеновских лучей от атомных плоскостей и отражения видимого света зеркальной поверхностью. Видимый свет любой длины волны отражается зеркальной плоскостью независимо от величины угла падения на нее, тогда как рентгеновские лучи «отражаются» лишь при определенных положениях атомных плоскостей (определенных углах θ) по отношению к падающему лучу.

каждый узел рассматриваемого ряда так, чтобы падающий и дифрагированный («отраженный») лучи составляли с ними одинаковые углы (θ). «Отражение», очевидно, произойдет тогда, когда волны, рассеянные параллельными плоскостями, окажутся в фазе, т. е. будут усиливать друг друга (рис. 205).

Если допустить, что серия параллельных атомных плоскостей ориентирована относительно первичного пучка рентгеновских лучей так, что осуществляется отражение в некотором направлении, то разность хода падающих и отраженных лучей должна составлять целое число длин волн, а это будет зависеть от длины волны рентгеновских лучей λ , расстояния между соседними атомными плоскостями d и угла θ , под которым располагаются указанные плоскости по отношению к падающему лучу в момент отражения. Все эти величины связаны уравнением, выведенным независимо друг от друга крупнейшими учеными — англичанами У. Л. и У. Г. Брэггами и русским кристаллографом Г. В. Вульфом. Уравнение, известное как уравнение Брэгга — Вульфа, имеет вид

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

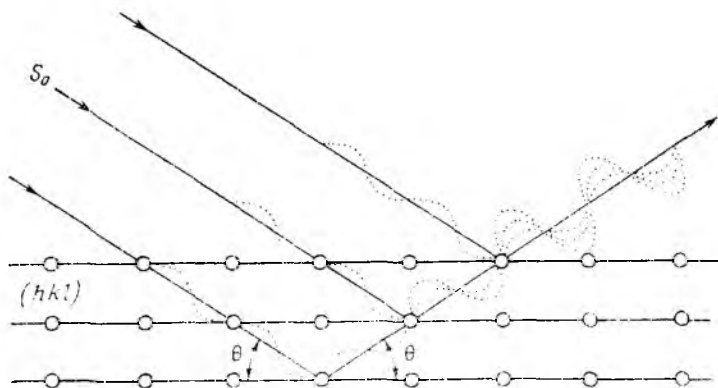


Рис. 205. Усиление дифрагированного в определенном направлении (под углом θ) рентгеновского луча от серии параллельных атомных плоскостей (hkl) при разности хода, равной целому числу длин волн

где θ — угол, под которым рентгеновские лучи падают и «отражаются» от параллельных атомных плоскостей (1, 2, 3, ...); d — межплоскостное расстояние, т. е. расстояние между отражающими

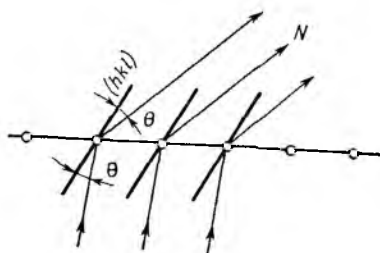


Рис. 204. Представление дифракции рентгеновских лучей как отражения их серией атомных плоскостей, проходящих через узлы атомного ряда

атомными плоскостями; λ — длина волны используемого рентгеновского излучения; n — целое число, называемое порядком отражения и определяемое разностью хода лучей, отраженных соседними плоскостями.

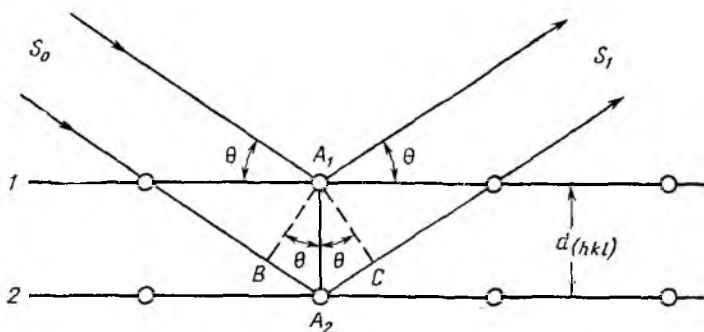


Рис. 206. К выводу уравнения Брэгга — Вульфа

Схема вывода уравнения Брэгга — Вульфа представлена на рис. 206. Если в дифракционном направлении S_1 наблюдается дифрагированный луч, значит, лучи, отраженные атомными сетками 1 и 2, усиливают друг друга. А это возможно, если разность хода Δ отраженных лучей равна целому числу длин волн, т. е. $\Delta = n\lambda$. Из рис. 206 следует, что $\Delta = BA_2 + A_2C$, но $BA_2 = A_2C = A_1A_2 \sin \theta = d \sin \theta$. Таким образом, $\Delta = n\lambda = 2d \sin \theta$.

Из анализа уравнения Брэгга — Вульфа вытекает, что $\frac{n\lambda}{2d} = \sin \theta < 1$, откуда $n < \frac{2d}{\lambda}$, т. е. число порядков отражения от одной и той же серии параллельных плоскостей ограничено. С другой стороны, ограничено и число отражающих серий плоскостей, так как при $n=1$ получим $\frac{2d}{\lambda} > 1$, откуда $d > \frac{\lambda}{2}$, т. е. отражения будут иметь место лишь от тех плоских сеток, которые находятся на значительном расстоянии друг от друга. А так как с уменьшением межплоскостных расстояний d (рис. 207) усложня-

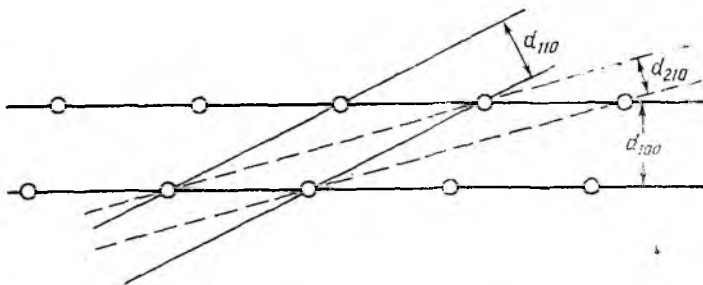


Рис. 207. Схема, показывающая уменьшение межплоскостных расстояний d_{hkl} с усложнением индексов плоскостей:
 $d_{100} > d_{110} > d_{210}$

ются символы атомных сеток, можно сделать вывод о том, что усложнение символа hkl ведет к уменьшению вероятности дифракции от плоскостей с такими (сложными) индексами.

При выводе уравнения Брэгга — Вульфа рассматривалась дифракция рентгеновских лучей атомными сетками простейшей структуры, состоящей из одного сорта атомов, расположенных в узлах пространственной решетки. Кристаллические структуры, состоящие из нескольких сортов атомов, можно представить как совокупность одинаковых параллельно ориентированных, но смещенных относительно друг друга, соответствующих каждому сорту атомов решеток, дифрагирующих рентгеновские лучи в одном и том же направлении (рис. 208), т. е. новых дифракционных на-

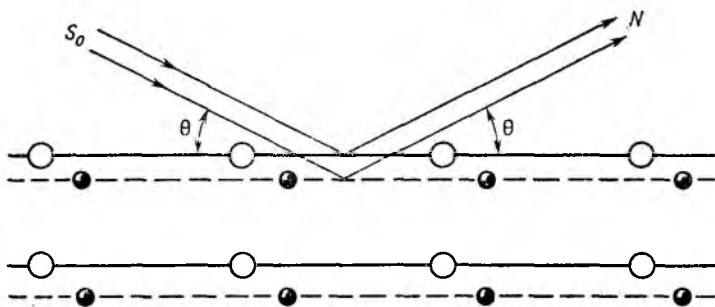


Рис. 208. Лучи, дифрагированные от параллельных атомных плоскостей, проведенных через разные атомы, не меняют своего направления

правлений возникнуть не может. Однако лучи, дифрагированные такими решетками, могут не совпадать по фазе из-за того, что узловы плоскости, образованные разными сортами атомов, сдвинуты относительно друг друга, и пути отраженных ими лучей неодинаковы; следовательно, будут различны как амплитуды, так и интенсивности результирующих дифрагированных лучей. Таким образом, направления дифрагированных лучей в структурах, состоящих из нескольких сортов атомов, останутся теми же, что и в равной по параметрам и симметрии простой, а интенсивности лучей окажутся различными.

Следовательно, два кристалла с элементарными ячейками одинаковых размеров дают геометрически совершенно идентичные рентгенограммы. Отличие заключается лишь в интенсивностях отражений, зависящих от расположения атомов в структуре.

Полученная дифракционная картина является характеристикой кристалла и может быть использована в качестве эталона, позволяющего отличить одно кристаллическое вещество от другого (своеобразная дактилоскопия).

VII.2.1.3. Способы получения дифракционных картин

Объекты исследования могут быть моно- и поликристаллическими. Отсюда и способы получения дифракционных картин различны.

Для получения с исследуемого кристалла дифракционной картины можно пользоваться либо белым рентгеновским излучением, содержащим весь спектр длин волн, либо характеристическим, определенной длины волн. В первом случае в качестве объекта исследования должен быть взят монокристалл. Тогда исходя из анализа уравнения Брэгга — Вульфа $n\lambda = 2d \sin \theta$ для каждой серии атомных сеток в сплошном рентгеновском спектре найдется луч с длиной волны, удовлетворяющей условию дифракции, и с кристалла будут получены все дифракционные лучи, которые возникнут одновременно. Этот способ получения дифракционной картины и был использован в опыте М. Лауэ и известен как *метод Лауэ*.

При использовании монохроматического (характеристического) излучения для получения дифракционной картины необходимо изменить ориентацию кристалла относительно падающего рентгеновского луча, чтобы возможно большее количество серий атомных сеток оказалось в отражающем положении. Для этого можно, например, осуществлять вращение (или качание) кристалла. Отсюда и название метода — *метод вращения (или качания)*. В этом случае дифрагированные лучи будут возникать последовательно по мере того, как соответствующие серии атомных сеток будут оказываться в отражающем положении.

Такого же эффекта можно достичь не вращением монокристалла, а использованием в качестве исследуемого объекта мелкокристаллических порошков. В этом случае среди хаотически расположенных кристалликов образца попадутся такие, положение атомных плоскостей которых будет удовлетворять уравнениям дифракции рентгеновских лучей. Этот способ исследования поликристаллических объектов известен как *метод порошка*, или *метод Дебая — Шерера*.

Следует отметить, что монокристаллические исследования обеспечивают получение наиболее полной информации о кристаллической структуре минерала.

Поликристаллический объект далеко не всегда позволяет правильно оценить симметрию кристалла и чаще используется в рентгенографии как прикладном разделе рентгеноструктурного анализа.

Исследование монокристаллов, как правило, начинают с использования *метода Лауэ*, позволяющего получить рентенограммы с неподвижного монокристалла. Лучи различных длин волн белого излучения, дифрагированные неподвижным монокристаллом, фиксируются на расположенной непосредственно за кристаллом перпендикулярно первичному пучку плоской фотопленке в виде пятен различной интенсивности, сгруппированных по эллипсам, параболам и прямым. Атомные плоскости, равнонаклонные к первичному

пучку, дают на рентгенограмме, называемой *лауэграммой*, отражения, одинаково удаленные от центрального пятна (следа первичного пучка). Поэтому такая рентгенограмма позволяет судить о симметрии кристалла в направлении, совпадающем с первичным пучком (рис. 209).



Рис. 209. Лауэграмма гексагонального кристалла

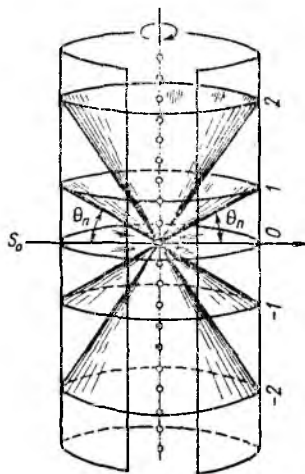


Рис. 210. Схема получения дифракционной картины с вращающегося монокристалла:

... 2, 1, 0, -1, -2 ... — семейство дифракционных конусов, возникающих при рассеянии атомным рядом, совпадающим с осью вращения кристалла

Кроме того, по дифракционным пятнам рентгенограммы можно оценить качество исследуемого монокристалла, совершенство его структуры, выявить наличие двойников. Метод Лауэ может в некотором смысле заменить собой гониометрические исследования в случае плохой огранки кристалла либо отсутствия ее. Метод используется также для ориентировки кристалла в нужном направлении, что часто оказывается необходимым для последующих структурных исследований другими методами.

Поскольку в методе Лауэ применяется сплошной спектр, т. е. излучение с различными длинами волн, то определение параметров элементарной ячейки затруднено. Для решения этой задачи используется монокроматическое излучение (излучение с определенной длиной волн λ) в методе вращения или качания предварительно ориентированного монокристалла вокруг определенного кристаллографического направления. При этом кристалл помещают в цилиндрическую камеру и совмещают с ее осью определенное кристаллографическое направление (например, ось c), вокруг которого и происходит вращение кристалла. Рентгеновская пленка располагается с внутренней стороны цилиндра (рис. 210). Рентгеновский луч определенной длины, направленный перпендикулярно оси вращения кристалла, при прохождении через него дифрагирует не только от атомных сеток, параллельных оси вращения, но и от расположенных под определенным углом θ к этой оси C .

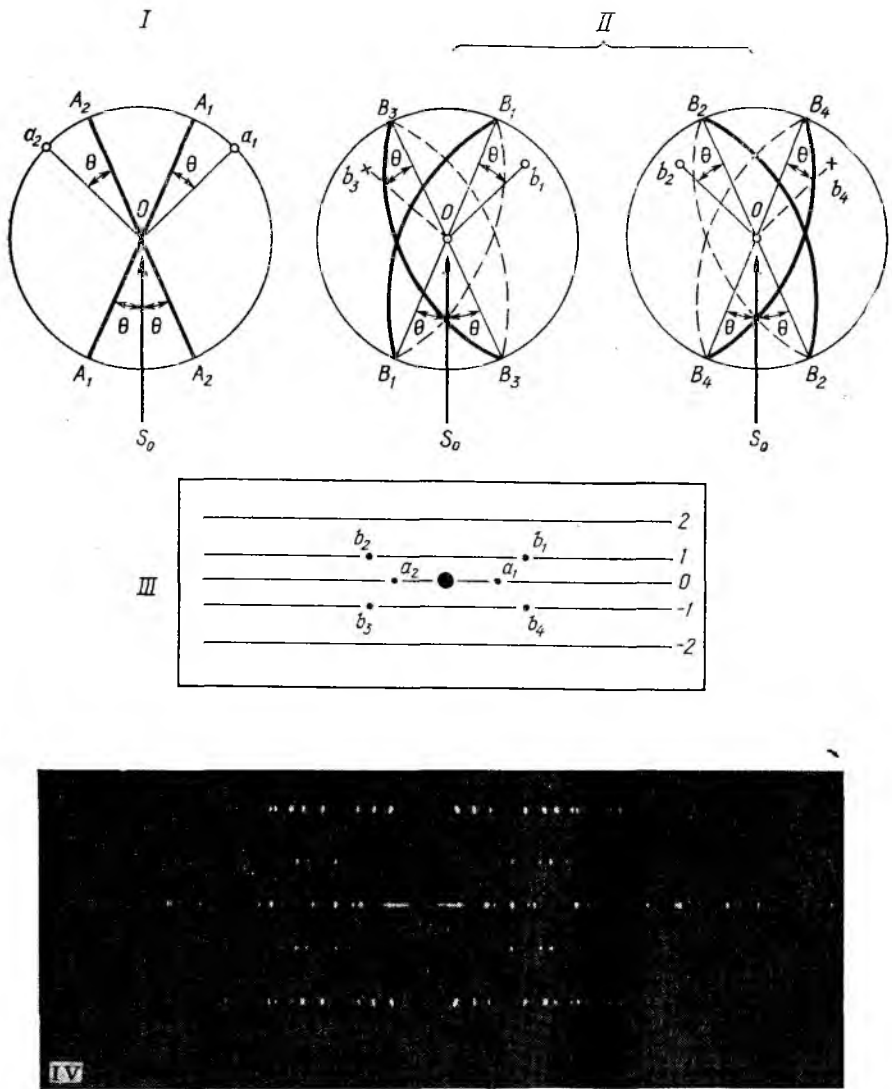


Рис. 211. Схема отражения рентгеновского луча S_0 под углом θ сериями сеток при вращении кристалла.

I: a_1 и a_2 — отражения от одной вертикальной серии сеток при симметричных ее положениях (A_1A_1 и A_2A_2) относительно первичного пучка рентгеновских лучей S_0 ; II: b_1, b_2, b_3, b_4 — отражения от одной наклонной к первичному пучку S_0 серии сеток, оказывающихся при вращении в четырех отражающих положениях (B_1B_1, B_2B_2, B_3B_3 и B_4B_4); III — схема расположения дифракционных пятен на рентгенограмме вращения; IV — рентгенограмма вращения кристалла

При повороте кристалла на 360° плоские сетки, параллельные оси вращения, приходят в отражающее положение 2 раза (рис. 211, I), тогда как наклонные дадут по 4 отражения (рис. 211, II) при четырех равнонаклонных положениях относительно первичного пучка S_0 .

Дифрагированные лучи от разных семейств атомных плоскостей являются образующими коаксиальных конусов, центральные углы которых будут удовлетворять условию Лауэ: $n\lambda = c(\cos \theta_n - \cos \theta_0)$. Если $\theta_0 = 90^\circ$, то $\cos \theta_0 = 0^\circ$. Откуда $n\lambda = c \cdot \cos \theta_n$, где c — период идентичности кристалла в направлении, совпадающем с осью вращения кристалла.

Вершины всех конусов совпадают с центром кристалла. Каждый конус будет пересекать рентгеновскую пленку по прямой линии, называемой слоевой линией, а рентгенограмма будет представлять набор слоевых линий — 2, 1, 0, —1, —2, ... (рис. 211, III, IV). Таким образом, слоевая линия состоит из отдельных пятен, удовлетворяющих трем уравнениям Лауэ. Угол θ определяется по расстоянию на пленке между нулевой и n -ой слоевыми линиями. Зная диаметр камеры, можно легко определить период идентичности того направления кристалла, вокруг которого происходило его вращение.

Для получения слоевых линий полное вращение кристалла на 360° можно заменить его колебанием на 15 — 20° , хотя количество отражений при этом уменьшится. Такой метод называется методом колебания (или качания). Для полного определения кристаллической структуры минерала необходим анализ интенсивностей отражений каждой системой плоскостей (hkl).

VII.2.1.4. Рентгенография минералов

Часто некоторые минералы не образуют сколько-нибудь крупных кристаллов, позволяющих проводить монокристалльное рентгеновское исследование, а встречаются лишь в поликристаллическом состоянии. В этом случае единственно возможным оказывается метод порошка (метод Дебая—Шерера) — основной метод рентгенографии.

Поликристаллический объект (порошок) содержит множество мелких кристалликов различной ориентировки. Поэтому если на такой образец направить пучок рентгеновских монохроматических лучей (с определенной длиной волны λ), то всегда найдется большое количество атомных плоскостей в отражающем положении, т. е. для них выполняется условие Брэгга—Вульфа: $\Delta = n\lambda = = 2d \sin \theta$. При этом однотипные серии плоскостей с одинаковым межплоскостным расстоянием d , несмотря на их различную ориентацию, будут отражать лучи под одними и теми же одинаковыми углами по отношению к первичному пучку.

Из рис. 212 видно, что совокупность лучей, отраженных одной системой параллельных плоскостей, даст конус, осью которого является первичный луч, а образующими этого конуса будут от-

раженные лучи. Раствор такого конуса равен 4θ , где θ — угол между первичным пучком и «отражающей» плоскостью. А так как одновременно создаются условия для отражения рентгеновских лучей от атомных сеток с иными межплоскостными расстояниями d , изменение которых влечет за собой и изменение углов θ , то результатом отражения первичного луча этими плоскостями будет серия коаксиальных конусов, ось которых — сам луч.

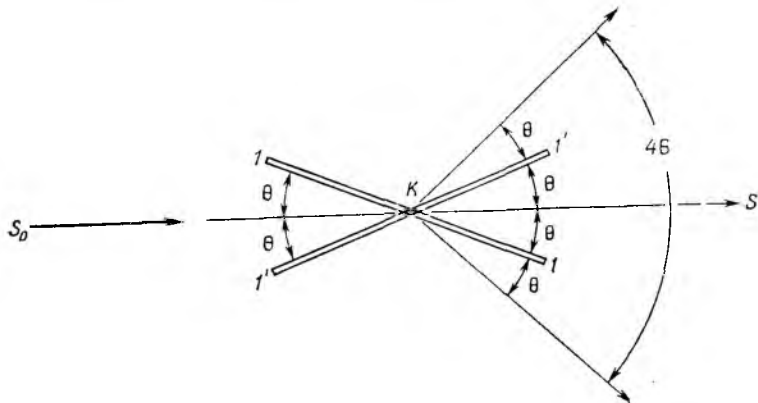


Рис. 212. Схема получения конуса отраженных рентгеновских лучей (угол раствора 4θ) серий атомных сеток (1—1) с межплоскостным расстоянием d ; S_0 — падающий пучок лучей

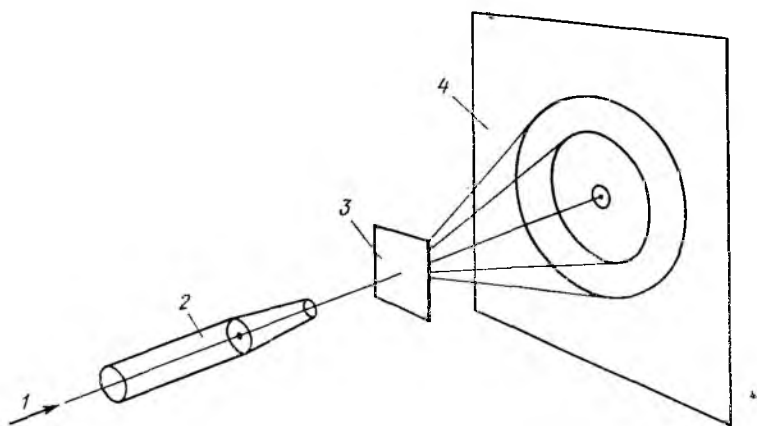


Рис. 213. Схема получения дифракционной картины — порошкограммы — на плоской пленке:
1 — источник; 2 — коллиматор; 3 — образец; 4 — пленка

Для фиксации полученной от образца дифракционной картины необходимо поставить на пути дифрагированных лучей «регистратор», в качестве которого можно использовать либо рентгеновскую пленку, либо ионизационный детектор. На плоской пленке

(рис. 213), помещенной за образцом перпендикулярно направлению первичного луча, зафиксированы в виде концентрических окружностей лишь те дифракционные конусы, раствор которых (4 θ) меньше 180°, т. е. с углом θ меньше 45°. Такая дифракционная картина используется при определении текстурированности кристаллов.

Для получения полной картины, охватывающей все дифракционные конусы, рентгеновскую пленку помещают на внутреннюю поверхность цилиндрической камеры (рис. 214, а), которая называется РКД (*рентгеновская камера Дебая*). На выпрямленной после проявления пленке — *дебаеграмме* (порошкограмме) — фиксированы следы пересечения с ней дифракционных конусов в виде симметричных дуг (рис. 214, б). Измерив расстояние 2S (рис. 214, б) между двумя симметричными дугами дебаеграммы, можно получить следующее соотношение:

$$\left. \begin{aligned} 360^\circ &= \pi D \text{ (мм)}, \\ 4\theta^\circ &= 2S \text{ (мм)}, \end{aligned} \right\}$$

из которого составляется пропорция: $\frac{360^\circ}{40^\circ} = \frac{\pi D}{2S}$ (мм). Откуда

$$\theta = \frac{360^\circ \cdot 2S}{4\pi D} = \frac{90^\circ \cdot 2S}{\pi D} = K \cdot 2S, \text{ где } K = \frac{90^\circ}{\pi D}.$$

При величине диаметра камеры 57,3 мм (РКД-57) коэффициент K становится равным 1/2, т. е. $\theta = S$ (мм). Это существенно упрощает ход расчета порошкограммы. Для увеличения разрешающей способности камеры увеличивают ее радиус в кратное количество раз — отсюда названия камер: РКУ-86, -95 или -114.

Далее, используя уравнение Брэгга—Вульфа $\frac{d}{n} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$,

можно определить значения межплоскостных расстояний d для каждой серии атомных сеток, характеризующих данное вещество. Однако для полной структурной характеристики вещества помимо значений межплоскостных расстояний необходимо знать и *относительные интенсивности* дифракционных полос.

Интенсивность почернения полос можно определить визуально по 10-балльной шкале сравнением с самым сильным (10 баллов) и самым слабым (1 балл) отражениями данной дебаеграммы. Для более объективной оценки интенсивностей отражений используют *микротонометры*. В последнее время все большее значение приобретает регистрация дифракционной картины минерала не на пленку, а с помощью счетчика с последующей записью положения максимумов отражений на ленту самописца *дифрактометра* — дифрактограмму (рис. 214, в), на которой высота пиков I пропорциональна интенсивности отражений.

Причина широкого использования при рентгеновских исследованиях дифрактометрии кроется не только в объективной оценке интенсивностей отражений, но и в высокой разрешающей способности и производительности прибора. Регистрация полной ди-

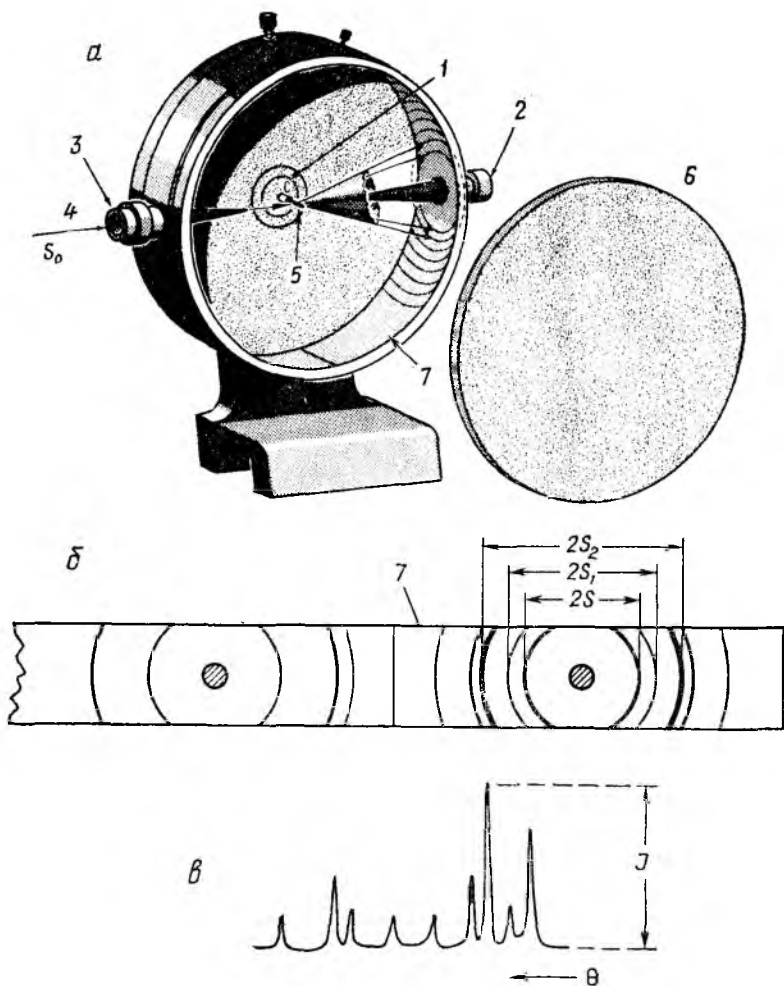


Рис. 214. К методу Дебая — Шерера:
a — камера РКД; *б* — порошкограмма; *в* — дифрактограмма;
 1 — вращающийся держатель образца; 2 — ловушка; 3 — коллиматор; 4 — рентгеновский луч; 5 — образец; 6 — крышка камеры;
 7 — пленка

фракционной картины осуществляется за достаточно короткое время по сравнению с фотометодом Дебая—Шерера. Ценность этого метода заключается еще и в том, что при анализе однотипных минералов достаточно получить и исследовать лишь небольшой диагностический участок дифракционной картины, что существенно ускоряет анализ.

Порошкограмму или дифрактограмму можно считать своеобразной фотографической карточкой вещества. И сущность фазо-

вого анализа, т. е. диагностики вещества, заключается в сравнении (идентификации) полученной рентгенограммы с эталоном.

На основании проведенных расчетов для каждого вещества составляется табличка с набором межплоскостных расстояний d (Å) и относительных интенсивностей I , данные которой сравниваются с данными картотек и различных справочников. В настоящее время существует международная картотека ICPDS, содержащая данные для более чем 28 000 минералов и синтетических соединений.

Рассмотренные выше методы позволяют исследовать — идентифицировать — не только мономинеральные (монофазные) объекты, но и смеси минералов, т. е. определять минеральный состав руд, горных пород и т. п. Однако такой *качественный анализ* дает возможность обнаружить содержание примеси в количестве не менее 1—5%. Исследуя соотношение интенсивностей от разных фаз, можно определить и количественное их соотношение — отношение их весовых концентраций, т. е. провести *количественный анализ*.

Несомненные преимущества дифрактометрического метода исследования вещества, а именно: простота и документальность анализа, возможность исследования как моно-, так и поликристаллических объектов, небольшое количество образца, требуемое для анализа, а также его сохранность при анализе, отсутствие влияния сложности химического состава исследуемого вещества на ход анализа — способствовали интенсивному развитию этого метода.

Широкое применение рентгенографических исследований, автоматизация процессов анализа, повышение точности исследований позволяют на современном этапе решать существенные прикладные задачи: диагностика минералов, изучение качественного и количественного состава руд и горных пород, исследование фазовых превращений в минералах под воздействием высоких и низких температур, высоких давлений, изучение изоморфных примесей, степени дисперсности минералов, совершенства строения и дефектности структур, а также получение дифракционной картины с зерном непосредственно в шлифе.

Наряду с широко распространенными методами рентгенографии используют также методы дифракции электронов и нейтронов, которые по числу решаемых вопросов не могут конкурировать с рентгенографией, но в некоторых случаях позволяют проводить исследования, недоступные для рентгеновских лучей. Все три метода — *рентгенография, электронография и нейтронография* — основаны на общих принципах дифракции волн на кристаллической решетке. Различия касаются характера взаимодействия излучения с атомами кристаллического вещества. Если рентгеновские лучи рассеиваются электронами атомов, то электроны — действием электрического поля электронов атома и атомных ядер; рассеяние нейтронов вызывается их взаимодействием с ядрами вещества.

VII.2.2. Электронография

Дифракция электронов, открытая в 1927 г., в настоящее время прочно вошла в повседневную практику лабораторий и является методом структурного анализа, имеющим свои особенности. Хотя проникающая способность электронов намного слабее аналогичной способности рентгеновского излучения, взаимодействие их с веществом на несколько порядков больше, чем взаимодействие вещества с рентгеновскими лучами. Поскольку длина волны пучка электронов примерно на два порядка меньше длины волны рентгеновского излучения, дифракция электронов возможна от кристаллических областей чрезвычайно малого размера. В связи с этим электронографические методы позволяют исследовать тонкие пленки, отдельные, особенно игольчатые (тоньше 1 мк) кристаллы, полиптиию минералов, поверхности монокристаллов в отраженных лучах.

Особенности рассеяния электронов в веществе позволяют значительно проще, чем в рентгенографии, определять структурные положения легких атомов в присутствии более тяжелых. Например, атомов N в структуре с атомами Fe, Co и W.

Изучение дифракции электронов проводят в специальном приборе — *электронографе*.

Непосредственно к электронографии примыкает *электронная микроскопия* — один из наиболее эффективных современных методов минералогических исследований. Принцип работы (увеличения) электронных микроскопов основан на прохождении пучка электронов через электромагнитные линзы в вакууме. Электронные микроскопы подразделяются на просвечивающие и сканирующие. С помощью просвечивающих электронных микроскопов изучают тонкие образцы толщиной 100—500 Å, прозрачные для электронного луча; сканирующие предназначены для изучения непрозрачных, массивных объектов. В основу их работы положен телевизионный принцип развертки тонкого пучка электронов. Большие увеличения (в 10—20, максимально до 800 тыс. раз), достигаемые в этих приборах, позволяют изучать тонкую микроморфологию объектов, оценивать степень неоднородности минералов, характер соотношения различных фаз. Появление таких высоко разрешающих приборов дает возможность получить прямое соответствие между изображением и структурой объекта, отражающее реальные особенности распределения зарядовой плотности в исследуемых кристаллах, а также распределение точечных одно- и двумерных дефектов разного типа, т. е. решать задачи прямого определения структурного мотива кристаллических соединений.

Электронная микроскопия используется также при исследованиях тонкозернистых и плохо окристаллизованных, рентгеноаморфных соединений.

VII.2.3. Нейтронография

В настоящее время в связи с возможностью использования в качестве источника нейтронов ядерных реакторов начала успешно развиваться новая область науки — *нейтронография*, основанная на явлении дифракции нейтронов на кристаллических веществах. Однако нейтронография не может полностью заменить рентгеноструктурный анализ, так как уступает последнему по разрешающей способности, но в некоторых случаях позволяет получить данные, которые не могут быть получены с помощью рентгеноструктурного анализа.

Особенности взаимодействия нейтронов с веществом: малое их поглощение, отсутствие зависимости от порядкового номера элемента — дают возможность изучать кристаллические структуры веществ, содержащих атомы легких элементов наряду с тяжелыми (например, Н и Zr), а также структуры, состоящие только из легких атомов (лед, графит и т. д.), которые нельзя исследовать с помощью рентгеновских лучей из-за малой рассеивающей способности слагающих их атомов, исследовать упорядоченность в структурах с атомами близких атомных номеров (например, Fe и Co), получать сведения о расположении магнитных моментов атомов в кристаллах. Это уникальное использование нейтронов в настоящее время легло в основу метода, называемого *магнитной нейтронографией*.

В нейтронографии довольно просто производить исследования при высоких и низких температурах. При этом не возникает проблем, связанных с поглощением, так как нейтроны беспрепятственно проходят через оболочку и тепловую защиту криостата или высокотемпературной печи, в которых обычно отсутствует отверстие для ввода пучка нейтронов.

VII.3. РЕЗОНАНСНЫЕ МЕТОДЫ

VII.3.1. Рентгеноспектральные методы анализа

Рентгеноспектральные методы анализа основаны на использовании линейчатого характеристического спектра для определения химического состава изучаемых объектов. Длины волн такого спектра не зависят от условий эксперимента и являются атомными константами элементов. Картина рентгеновского линейчатого спектра не зависит от того, находится ли элемент в чистом виде или входит в химическое соединение, а также от агрегатного состояния вещества, содержащего этот элемент. Таким образом, линии на рентгеноспектрограмме обусловлены только элементами, входящими в состав образца, играющего в данном случае роль анода рентгеновской трубки.

Практически качественный рентгеноспектральный анализ проводят по справочным таблицам, в которых приведены длины волн всех спектральных линий для каждого элемента.

VII.3.2. Рентгеновский микроанализ

Рентгеноспектральный метод для анализа химического состава зерен минералов весьма малых объемов (например, на поверхности шлифа) предложен в 1951 г. французом Р. Кастином и советскими учеными И. Б. Боровским и М. А. Блохиным. При анализе используется очень узкий пучок катодных лучей (порядка 1 мк и меньше). Этот анализ позволяет не только решать качественное и количественное содержание элементов (от Мо до У) на микроучастке шлифа или аншлифа, но и исследовать распределение концентрации данного элемента вдоль заданного направления в шлифе, а с помощью растровых микроанализаторов получать сведения о строении поверхности изучаемого объема.

Современное развитие методов кристаллохимических исследований тесно связано с достижениями физики твердого тела.

Резонансные радиочастотные методы основаны на квантовых переходах между энергетическими уровнями парамагнитных атомов или ионов, входящих в состав веществ, при воздействии на них магнитного поля резонансной частоты. Для кристаллохимических и минералогических исследований большое значение приобрели электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) и ядерный магнитный резонанс (ЯМР).

VII.3.3 Электронный парамагнитный резонанс

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), открытый в 1944 г. Е. К. Завойским, заключается в способности парамагнитных кристаллов поглощать высокочастотную энергию за счет переходов между спиновыми уровнями электронов.

ЭПР может наблюдаться только в минералах, содержащих атомы с неспаренными спинами электронов. Взаимодействие магнитных моментов этих электронов с приложенным магнитным полем создает условия для наблюдения ЭПР. В простейшем случае, когда свободный атом характеризуется наличием одного неспаренного электрона, спиновый момент s этого электрона может иметь две возможные ориентации, соответствующие двум разрешенным квантовым числам: $s = +1/2$ или $-1/2$. В отсутствие внешнего магнитного поля энергии уровней одинаковы. Взаимодействие с магнитным полем приводит к тому, что энергия спиновых состояний одного из них увеличивается, а другого уменьшается.

Ионы различных элементов характеризуются своей системой энергетических уровней. Под влиянием кристаллических и магнитных полей уровни расщепляются на подуровни. Электроны могут находиться только в определенных энергетических состояниях или на определенных подуровнях, и переход электронов с одного подуровня на другой происходит с испусканием или поглощением энергии. При обычных условиях на нижних подуровнях содержится больше электронов, чем на верхних. И переход с нижнего уров-

ня на верхний возможен при облучении парамагнитного кристалла радиочастотным полем, если энергия кванта последнего равна интервалу между энергетическими подуровнями. Это и является условием ЭПР.

Помещая вещество, содержащее неспаренные электроны, одновременно в магнитное и радиочастотное поле, а затем плавно изменяя последние, можно добиться выполнения резонансных условий. В рассматриваемом случае спектр будет представлять собой одиночную линию.

Если ион находится в связанном состоянии, например входит в кристаллическую структуру, на него действует электрическое поле, создаваемое электрическими зарядами ядер и электронов атомов, образующих эту структуру. Кристаллическое электрическое поле в каждой точке пространства характеризуется определенной симметрией и силой. И характер расщепления энергетических уровней ионов в кристаллических полях различной симметрии можно объяснить.

Таким образом, ЭПР представляет явление, обусловленное квантовыми переходами, происходящими между энергетическими уровнями под влиянием радиочастотного поля резонансной частоты. Параметры спектров ЭПР указывают на локализацию парамагнитного центра, дающего этот сигнал, в определенной позиции кристаллической структуры.

С помощью ЭПР можно диагностировать в минералах примеси парамагнитных ионов переходных элементов: группы Fe, Pd, Pt, TR, актиноидов. Непарамагнитные элементы в высших степенях окисления, такие, как Ti^{4+} , V^{5+} , Nb^{5+} , U^{6+} , не могут быть зарегистрированы с помощью ЭПР. Эти же элементы в низшей степени окисления (Ti^{3+} , V^{4+} , V^{3+} , Nb^{4+} , U^{3+} , U^{5+}) парамагнитны и дают характерные спектры ЭПР.

VII.3.4. Ядерный магнитный резонанс

Явление ядерного магнитного резонанса (ЯМР) состоит в резонансном поглощении энергии радиочастотного поля при изменении магнитного момента ядра. По сути своей он подобен ЭПР, но поскольку магнитные моменты электронов и ядер различаются примерно в 2000 раз, то в таком соотношении находятся и частоты используемого радиоизлучения в этих двух методах (в ЯМР — 1—100 мГц). Это объясняет более тонкий эффект ЯМР по сравнению с ЭПР.

Взаимодействие магнитного момента ядра с внешним магнитным полем приводит к расщеплению энергетических уровней на ядерные подуровни, переходы между которыми вызывают резонансное поглощение энергии, регистрируемое в виде одиночной линии.

Исследования ЯМР позволяют обнаружить парамагнитные ионы в составе минерала и их концентрацию; получить сведения о структурном положении атомов, их координации, симметрии и

силе кристаллических полей, действующих на атом; установить структурное положение атомов водорода в кристаллах, ориентацию водородных связей, динамику их поведения в структурах. Можно также получить характеристики пористости и проницаемости пород — очень важные для нефтяной геологии сведения об образовании и последующей эволюции нефти, влиянии температуры и глубины залегания на ее состав и решить многие другие вопросы, связанные с оценкой рассеяния органического вещества.

VII.3.5. Инфракрасная и рамановская спектроскопия

В последнее время все более широко внедряется метод, основанный на анализе спектров поглощения или отражения, возникающих при взаимодействии инфракрасного излучения с молекулами или атомами кристаллического вещества — *метод инфракрасной спектроскопии* (ИКС).

Инфракрасное излучение — это электромагнитное излучение с длиной волны от 0,76 до 1000 мк. Падая на твердое тело, ИК-лучи частично отражаются, частично проходят через него. Измеряя зависимость коэффициентов пропускания или отражения от длины волны, можно получить для вещества ИК-спектры либо отражения, либо пропускания, являющиеся характеристикой минерала и могущие служить для диагностики или изучения его строения.

Установление теоретических эмпирических закономерностей изменения ИК-спектров вещества от особенностей его строения позволяет по ним диагностировать минералы, определять степень кристалличности вещества, выявлять наличие атомных группировок (например, SO_4^{2-} , SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} и т. п.), определять форму вхождения воды в структуру минерала (OH^- , H_2O , H_3O^+), изучать фазовые превращения веществ при нагревании, характер примесей и решать многие другие вопросы.

Перечисленные особенности строения исследуемых веществ могут быть выявлены только сравнением с предварительно полученными ИК-спектрами веществ различных кристаллохимических групп.

Активными колебаниями для *рамановской спектроскопии* (*спектроскопии комбинационного рассеяния*) являются те, которые запрещены для ИКС. Разработка этого метода стала возможной с созданием мощных монохроматических источников света типа лазеров. Ч. В. Раман установил, что на спектрограмме кроме линий релеевского рассеяния света появляются еще две линии (справа и слева), несущие информацию о строении отдельных молекул и группировок, входящих в кристаллические структуры веществ и жидкостей.

VII.3.6. Ядерный гамма-резонанс — эффект Мессбауэра

Основой ядерной гамма-спектроскопии (ЯГР) послужило открытие в 1958 г. немецким физиком Р. Мессбауэром эффекта резонансного испускания и поглощения γ -квантов ядрами изотопов. Физическая сущность резонанса на ядрах не отличается от при-

вычных акустомеханического, оптического или электрического резонансов. Различие заключается в том, что в качестве резонансных систем используются ядра изотопов, атомы которых жестко связаны между собой в кристаллической структуре. Переход ядра изотопа из возбужденного состояния в основное сопровождается испусканием γ -кванта. При прохождении γ -кванта через вещество, содержащее аналогичные ядра, может происходить их резонансное поглощение, в результате чего ядра поглотителя переходят из основного состояния в возбужденное.

В настоящее время известно около 40 изотопов, на ядрах которых наблюдается эффект Мессбауэра. Величина эффекта зависит от числа резонирующих ядер, структурных характеристик кристалла и температуры измерения.

С помощью метода ЯГР можно решить ряд задач, имеющих важное значение в минералогии, геологии и технической минералогии: определять степень окисления и координационные числа атомов Fe в минералах, катионное упорядочение, заселенность отдельных позиций, дефектность кристаллических структур, изучать изоморфизм в минералах, их магнитную структуру, определять фазовый состав Fe-содержащих руд и горных пород.

Глава VIII

УПРАЖНЕНИЯ*

VIII.1. СИММЕТРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МНОГОГРАННИКОВ

1*. Построить стереографические проекции направлений, заданных своими сферическими координатами: а) $A(60^\circ, 75^\circ)$, $B(125^\circ, 48^\circ)$; б) $A(305^\circ, 120^\circ)$, $B(285^\circ, 165^\circ)$; в) $A(90^\circ, 90^\circ)$; $B(\dots, 0^\circ)$.

2*. Определить угол между двумя направлениями, заданными своими сферическими координатами: а) $A(95^\circ, 35^\circ)$, $B(320^\circ, 48^\circ)$; б) $A(132^\circ, 67^\circ)$, $B(25^\circ, 125^\circ)$; в) $A(180^\circ, 90^\circ)$, $B(180^\circ, 35^\circ)$.

3*. Построить гномостереографические проекции направлений: а) $A(0^\circ, 90^\circ)$, $B(\dots, 0^\circ)$; б) $A(45^\circ, 45^\circ)$, $B(135^\circ, 45^\circ)$.

4*. Определить сферические координаты ребра, по которому пересекаются грани $A(37^\circ, 43^\circ)$ и $B(244^\circ, 68^\circ)$, а также грани A и $C(297^\circ, 124^\circ)$.

5*. Построить по сферическим координатам ребер $A(19^\circ, 44^\circ)$ и $B(118^\circ, 141^\circ)$ их гномостереографические проекции и определить сферические координаты грани, которой принадлежат эти ребра.

6*. Построить по гониометрическим данным стереограмму кристалла, определить его симметрию, дать набросок общего вида кристалла:

а)	№	φ°	ρ°	в)	№	φ°	ρ°
	1	52	52		1	102	90
	2	172	52		2	192	90
	3	292	52		3	282	90
	4	...	180		4	12	90
					5	57	45
б)	№	φ°	ρ°		6	147	45
	1	25	42		7	237	45
	2	65	138		8	327	45
	3	205	42		9	...	0
	4	245	138		10	...	180

* Решение упражнений, помеченных звездочкой, требует знакомства со стереографической проекцией и с сеткой Вульфа (см. рис. 22 и с. 273). Сферические координаты некоторой точки принято записывать не в развернутой форме — $A(\varphi=60^\circ, \rho=93^\circ)$, а сокращенно — $A(60^\circ, 93^\circ)$.

7*. Отразить разницу в симметрии следующих кристаллов:

а)						б)					
№	φ°	ρ°	№	φ°	ρ°	№	φ°	ρ°	№	φ°	ρ°
1	28	65	1	42	48	1	26	49	1	40	57
2	208	65	и 2	222	48	2	86	131	2	160	57
3	118	115	3	98	132	3	146	49	и 3	280	57
4	298	115	4	278	132	4	206	131	4	85	123
						5	266	49	5	205	123
						6	326	131	6	325	123

8. Размножив асимметричную фигурку, сравнить действия: а) горизонтальной оси L_2 и центра инверсии C , б) вертикальной L_2 и C ; в) горизонтальной L_2 и вертикальной P . Будет ли однозначным ответ, если вместо асимметричной фигурки размножить грань общего положения²⁹, заданную своей гномостереографической проекцией?

9. Действием двух пересекающихся под прямым углом плоскостей симметрии и оси 2-го порядка, совпадающей с линией их пересечения, размножить следующие грани: а) грань, перпендикулярную к оси L_2 , б) грань, параллельную оси L_2 , но перпендикулярную к плоскости симметрии, в) грань общего положения. Сколько граней имеет каждая простая форма?³⁰ Закрытая она или открытая?

10. Три взаимно перпендикулярные оси 2-го порядка расположены так, что одна из них вертикальна. Действием этих осей размножить следующие грани и дать характеристику каждой из полученных форм (число граней, закрытая или открытая форма): а) вертикальную грань, перпендикулярную одной из горизонтальных осей L_2 , б) вертикальную грань, не перпендикулярную ни к одной из горизонтальных L_2 , в) грань общего положения.

11. Вертикальная ось 3-го порядка совпадает с линией пересечения трех плоскостей симметрии, образующих друг с другом углы в 60° . Размножить грани, занимающие различные положения, и дать характеристику каждой из полученных простых форм.

12. Размножая асимметричную фигурку или две произвольно расположенные грани общего положения, сравнить действия следующих сложных осей симметрии: Φ_2 , L_2 , Φ_1 , L_1 . Можно ли заменить эти оси простыми элементами симметрии? Какими? То же для осей L_3 , Φ_3 , L_6 , Φ_6 .

13. Размножая асимметричную фигурку, показать принципиальную разницу между осями Φ_4 , Φ_6 и Φ_3 . То же для осей L_4 , L_6 ,

²⁹ Грань общего положения не перпендикулярна ни одному элементу симметрии, не параллельна единичному элементу и не равнонаклонна к эквивалентным элементам симметрии. Грани частного положения не удовлетворяют ни одному из этих условий (см. III.1).

³⁰ Простой формой кристалла называют комплекс граней, связанных симметрическими операциями класса, т. е. «выводящихся» из одной грани путем симметрических операций. Грань общего положения создает общую простую форму, частного положения — частную. Грани закрытой простой формы полностью замыкают заключенное между ними пространство, а открытой — не замыкают (примеры — куб и пирамида).

\bar{L}_3 . Распространить выявленные закономерности на оси некристаллографических порядков.

14. Размножая грани различного положения вертикальной осью \bar{L}_4 , получить все возможные простые формы и дать их характеристику. То же для \bar{L}_3 .

15. Вывести классы симметрии, приняв следующие две операции симметрии за порождающие: а) отражения в двух плоскостях, пересекающихся под углом 90° , 60° ; б) повороты вокруг двух осей 2-го порядка, образующих угол 30° , 45° ; в) повороты вокруг двух взаимно перпендикулярных осей 4-го и 2-го порядков; г) повороты вокруг взаимно перпендикулярных осей 6-го и 2-го порядков.

16. Какие классы симметрии получим, взяв за порождающие операции отражения в трех плоскостях — две из них пересекаются под углом α , а третья перпендикулярна к ним: а) $\alpha=45^\circ$, б) $\alpha=30^\circ$, в) $\alpha=60^\circ$.

17. Указаны порождающие операции симметрии. Нарисовать стереограммы заданных классов, записать их обозначения по Браве, Шенфлису, Герману — Могену: а) отражения в двух плоскостях симметрии, пересекающихся под углом 30° , и инверсия; б) отражения в двух плоскостях симметрии, пересекающихся под углом 60° , и инверсия.

18. Какие классы симметрии получатся при взаимодействии следующих элементов симметрии? Для обозначения классов использовать символику Браве, Шенфлиса и Германа — Могена: а) L_4 и P_\perp ; L_3 и P_\perp ; L_6 , P_\perp и P_\parallel ³¹; б) L_4 , $L_{2\perp}$ и P_\perp ; L_3 , $L_{2\perp}$ и P_\perp ; в) P и $\bar{\Phi}_1$ (угол 60°), \bar{L}_2 и $\bar{\Phi}_1$ (угол 60°); L_6 , $L_{2\perp}$ и $\bar{\Phi}_2$.

19. Какой класс будет получен, если к операциям класса 222 добавить инверсию?

20. Записать формулу симметрии полученного класса, показав результат на стереограмме: а) $422 \cdot \bar{1}$, б) $432 \cdot \bar{1}$, в) $32 \cdot \bar{1}$, г) $6/m \cdot 2_{16}$ ³¹, д) $4/m \cdot m_x$, е) $42m \cdot \bar{1}$, ж) $43m \cdot \bar{1}$.

21. Построить стереограммы и дать обозначения по Шенфлису и Герману — Могену для следующих классов: а) L_33P , L_4L_2 , L_66L_27PC ; б) $3L_2$, $3L_23PC$, L_2PC , L_4L_25PC ; в) L_33L_2 , L_33P , L_33L_23PC , L_33L_24P ; г) $3L_44L_36P$, $3L_44L_36L_29PC$.

22. Расшифровать (записать в учебной символике, а также по Шенфлису или Герману — Могену) обозначения следующих классов:

- а) $2/m$, 32 , 23 , $3m$, $m\bar{3}$, $\bar{3}m$;
б) D_{2h} , D_{3d} , D_{2d} , D_{4h} , C_{4h} , C_{3h} , C_{4v} , T_d , T_h .

23. Пользуясь правилами взаимодействия элементов симметрии и записывая последовательный ход рассуждений, дополнить проекции классов (рис. 215) и записать их обозначения всеми способами.

³¹ P_\perp — плоскость симметрии, перпендикулярная главной оси симметрии; P_\parallel — плоскость симметрии, проходящая вдоль оси симметрии; $L_{2\perp}$ — ось 2-го порядка, перпендикулярная к главной оси симметрии («побочная ось»); m_x — плоскость симметрии, перпендикулярная координатной оси X .

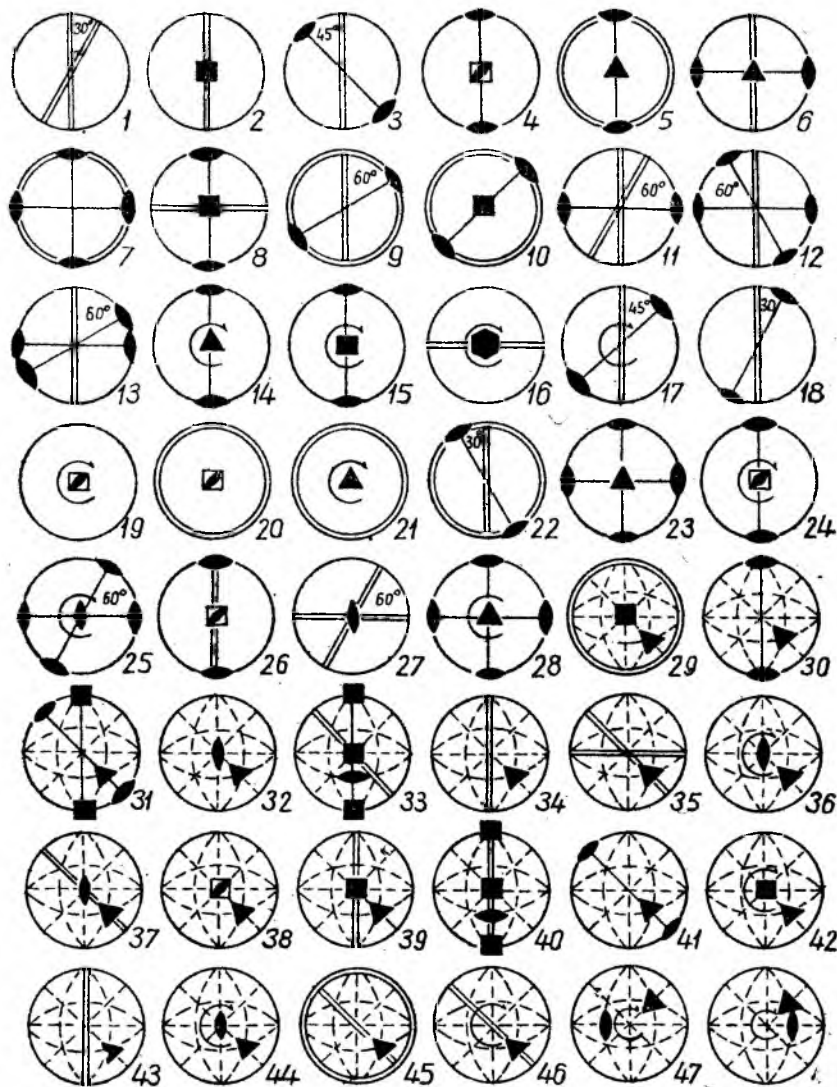


Рис. 215. К задаче 23

24. Какие координаты приобретет точка $x y z$ при повороте вокруг оси L_2 , проходящей через начало координат ортогональной координатной системы и совпадающей с осью Z ? С осью X ? С осью Y ?

25. Какие координаты приобретет точка $x y z$ при повороте вокруг оси L_4 , совпадающей с осью Z ? С осью X ? С осью Y ?

26. Какие операции связывают две точки со следующими координатами: а) xuz и $\bar{x}uz$; б) xuz и $\bar{x}\bar{u}z$; в) xuz и $\bar{x}\bar{u}\bar{z}$; г) xuz и $u\bar{x}\bar{z}$; д) xuz и zxu ?

27. Какие координаты получит точка xuz после двух симметрических операций: поворота вокруг оси 2-го порядка, совпадающей с координатной осью X , и отражения в плоскости симметрии, перпендикулярной к оси X ?

28. Записать координаты всех точек, полученных размножением точки xuz операциями классов 222 , $4/m$, $\bar{4}2m$.

VIII.2. СИМВОЛЫ ГРАНЕЙ КРИСТАЛЛОВ

29. Как выбирают единичную грань в кристаллах разных сингоний? Показать на проекции.

30. Какая грань может быть выбрана в качестве единичной в следующих классах: $mm2$, 222 , $4mm$, 422 , 622 , 32 ? Показать на проекции.

31. В каких случаях для определения символов граней (их индентификации) единичная грань не нужна?

32. В кристалле средней категории нет грани, пересекающей все три координатные оси. Какая из граней может в этом случае играть роль единичной?

33. Объяснить, почему для определения положений грани (210) в тетрагональной сингонии не нужно знать параметры единичной грани, а в ромбической — нужно.

34. Почему грань (101) в тетрагональной сингонии может заменить единичную, а в ромбической — нет?

35. Почему грань (011) в тетрагональной сингонии может заменить единичную, а (110) — не может?

36. В какой сингонии единичная грань может быть выбрана строго однозначно?

37. Единичная грань кристалла отсекает на координатных осях X , Y , Z отрезки, равные соответственно 1, 2 и 3 см. Определить символ грани, отсекающей на тех же осях отрезки 2, 2 и 3 см. К какой сингонии может относиться этот кристалл? Можно ли в этом кристалле принять за единичную вторую грань? То же, но параметры первой (единичной) грани 3, 3 и 4 см, а второй 3, 6 и 6 см.

38. Грани ромбического кристалла отсекают на координатных осях X , Y , Z следующие отрезки: грань A — 1, 2 и 3 см, грань B — 2, 1 и 3 см. Определить символы граней, если: 1) единичной гранью служит грань A , 2) единичной гранью служит грань B .

39. Параметры граней моноклинного кристалла следующие: для грани A — 2, 3 и 4 см, для грани B — 1, 3 и 2 см. Определить символы граней, приняв за единичную сначала первую грань, а затем — вторую.

40. В кристалле средней категории единичная грань отсекает на оси X отрезок 2 см, на оси Z — 3 см. Предположив этот кристалл: а) тетрагональным, б) гексагональным, определить символ

грани, отсекающей на осях X , Y и Z соответственно отрезки 3, 2 и 3 см.

41. В кристалле класса $m\bar{3}$ параметры некоторой грани — 2, 3 и 4 см. Каков символ этой грани?

42. Символ некоторой грани кристалла (123). Записать символ грани, полученной отражением исходной грани в плоскости симметрии, перпендикулярной координатной оси X . То же для плоскости P_Y (т. е. $P \perp$ оси Y), для плоскости P_Z .

43. Записать символ грани, связанной с исходной гранью (324) поворотом ее вокруг вертикальной оси 2-го порядка (L_2) $_z$; то же, но ось L_2 совпадает с координатной осью Y (ось L_2) $_y$.

44. Записать, какие символы получают грани простой формы {231}, связанные поворотами вокруг оси L_{4z} .

45. Одна из граней кубического кристалла имеет символ (312). Записать символы граней, связанных с исходной операциями оси 3-го порядка, проектирующейся в положительном октанте координатной системы.

46. В кристалле класса $4/m$ записать символы граней простой формы {321}.

47. В кристалле класса 222 одна из граней отсекает на осях X , Y и Z отрезки 2, 4 и 3 см, другая грань параллельна оси X и отсекает на осях Y и Z отрезки 1 и 6 см. Определив символы обеих граней, записать символы всех граней этих простых форм.

48. В кристалле класса $m\bar{3}$ параметры некоторой грани — 4, 4 и 3 см. Каков символ этой грани? Записать символы остальных граней этой простой формы.

49. В кристалле класса $m\bar{3}$ параметры некоторой грани — 3, 2 и 1 см. Записать символы всех граней этой простой формы.

50. В кристалле класса 432 одна из граней отсекает на координатных осях отрезки 1, 2 и 3 см. Определить символы всех граней этой простой формы, имеющих положительные индексы по осям X и Y .

51. В кристалле тетрагональной сингонии грань A отсекает на осях X , Y и Z отрезки, равные 2, 2 и 3 см, грань B — 4, 3 и 2 см. Проиндицировать эти грани, приняв за исходную сначала грань A , а затем грань B .

52. Одна грань кристалла отсекает на координатных осях X , Y , Z отрезки, равные 1, 2 и 3 см, другая грань того же кристалла — 2, 3 и 3 см, третья — 3, ∞ и 4 см. Проиндицировать эти грани, считая кристалл: а) ромбическим, б) тетрагональным, в) кубическим.

53. Одна грань ромбического кристалла параллельна оси X и отсекает на осях Y и Z отрезки 1 и 2 см; другая грань того же кристалла, параллельная оси Y , отсекает на осях X и Z 2 и 3 см; третья грань, параллельная оси Z , отсекает на осях X и Y 4 и 6 см. Проиндицировать эти грани всеми возможными способами.

54. Грани кристалла имеют следующие параметры по осям X , Y , Z : грань A — ∞ , 2 и 3 см, грань B — 1, ∞ , 2 см, грань B —

1, 3 и ∞ см. Проиндицировать эти грани, считая кристалл: а) ромбическим, б) тетрагональным, в) кубическим.

55. Параметры грани A — 2, 2 и 1 см, грани B — 3, 4 и 2 см. Каков символ грани B , если символ грани A — (321)?

56. Грани кристалла имеют следующие параметры по осям X , Y и Z : грань A — 3, ∞ , 2 см, грань B — 1, 4, ∞ см, грань V — ∞ , 2, 1 см. Проиндицировать эти грани, считая кристалл: а) моноклинным, б) гексагональным, в) кубическим.

57. В тетрагональном кристалле грань, параллельная одной из горизонтальных осей, отсекает на другой отрезок 2 см; другая грань того же кристалла отсекает на осях X и Y соответственно 1 и 3 см. Проиндицировать эти грани при условии, что параметры обеих граней по оси Z равны. Объяснить, как можно проиндицировать этот же кристалл, если считать его ромбическим.

58. В ромбическом кристалле грань (110) отсекает на осях X и Y 2 и 3 см соответственно. Какие отрезки на оси Y отсекают грани (120) и (210), если параметр по оси X в обоих случаях принять равным 2 см?

59. В моноклинном кристалле грань (011) отсекает на координатных осях Y и Z отрезки 1 и 2 см. Какие отрезки на оси Y отсекают грани (023) и (032), если параметр по оси Z в обоих случаях принять равным 2 см?

60. В триклинном кристалле грань (101) отсекает на координатных осях X и Z отрезки 2 и 9 см. Какие отрезки на оси X отсекают грани (301) и (103), если параметр по оси Z в обоих случаях принять равным 3 см?

61. Единичная грань тетрагонального кристалла отсекает на оси X 2 см, на оси Z 3 см. Каковы параметры грани (123) по осям Y и Z , если она отсекает на оси X отрезок 4 см?

62. Единичная грань гексагонального кристалла отсекает на оси Y 2 см, на оси Z 4 см. Каковы параметры грани (3251) по осям X и Z , если она отсекает на оси Y 3 см?

63. Символы двух форм $\{111\}$ и $\{11\bar{3}\}$. Каким станет символ первой формы, если за единичную принять грань второй формы?

64. Символы простых форм кристалла следующие: $\{111\}$, $\{221\}$, $\{321\}$. Проиндицировать этот же кристалл, приняв за единичную грань последней формы.

VIII.3. ПРОСТЫЕ ФОРМЫ КРИСТАЛЛОВ ³²

65. Назвать общую простую форму класса 4. Как определить, в каких классах эта же форма окажется частной? То же для формы из класса 2.

66. Вывести закрытые простые формы в классах $\bar{3}$ и 32 ; описать и назвать их.

³² Задачи этого параграфа составлены с учетом того, что раздел «Символы граней и ребер кристаллов» в учебных программах иногда следует за разделом «Простые формы кристаллов».

67. Получить и назвать общие простые формы в классах $\bar{4}$ и $\bar{3}$. В каких классах каждая из них будет частной?

68. Какое минимальное число простых форм может иметь многогранник, относящийся к классу $3\bar{2}$? $\bar{3}$? $1\bar{2}$?

69. Какие формы называются энантиоморфными? Дать характеристику классов, в которых они могут встречаться. Привести примеры энантиоморфных простых форм низшей, средней и высшей категорий.

70. Какую простую форму можно считать промежуточной между кубом и ромбододекаэдром в каждом классе кубической сингонии? То же для форм, промежуточных между ромбододекаэдром и октаэдром, между ромбододекаэдром и тетраэдром.

71. Дать сравнительную характеристику тетраэдров из низшей, средней и высшей категорий.

72. Сопоставить следующие простые формы: а) пентагон-додэкаэдр и ромбододекаэдр, б) тетрагон-триоктаэдр и дидодекаэдр.

73. В огранке кристаллов каких классов могут участвовать тригональные пирамиды? Показать штриховкой (фигурами травления) разницу между тригональными пирамидами из разных классов.

74. В каких классах могут возникнуть ромбоэдры? Показать штриховкой (фигурами травления) разницу между ромбоэдрами из разных классов.

75. Пометить штриховкой кубы из разных классов кубической сингонии. То же для октаэдров и тетраэдров.

76. Какие простые формы кубической сингонии могут встречаться на кристалле в единственном числе?

77. К какому классу относится кристалл, представляющий собой комбинацию: а) ромбической призмы и ромбического тетраэдра? б) ромбической призмы, ромбической пирамиды и диэдра?

78. Какой может быть симметрия кристалла, представляющего собой комбинацию: а) тригональной призмы, тригональной пирамиды и двух моноэдров, б) тригональной бипирамиды и дитригональной призмы?

79. Какова симметрия кристалла, представляющего собой комбинацию: а) двух ромбоэдров? б) ромбоэдра и тригонального скаленоэдра?

80. К какому классу может быть отнесен кристалл, представляющий собой комбинацию: а) тетрагональной призмы и тетрагонального тетраэдра, б) тетрагональной призмы, тетрагональной пирамиды и двух моноэдров, в) тетрагональной бипирамиды и тетрагонального трапезоэдра?

81. К какому классу симметрии относится кристалл, представляющий собой комбинацию: а) куба и ромбододекаэдра, б) ромбододекаэдра и пентагон-додэкаэдра, в) пентагон-додэкаэдра и тетраэдра?

82. Определить симметрию кристалла, представляющего собой комбинацию: а) куба и октаэдра, б) октаэдра и пентагон-додекаэдра, в) ромбододекаэдра и тетраэдра?

83. В каком классе тетрагональной сингонии кристалл может быть 4-гранным? То же в гексагональной сингонии.

84. Все грани ромбического кристалла принадлежат одной простой форме. В каких классах это возможно? Какие это формы?

85. Почему 12-гранный кубический кристалл не может быть комбинацией нескольких простых форм?

86. Чему равно минимальное число граней кубического кристалла, представляющего собой комбинацию трех форм? Двух форм? К каким классам относятся такие кристаллы? Назвать формы.

87. К какому классу симметрии относится 4-гранный кубический кристалл? 8-гранный? 10-гранный? Назвать формы.

VIII.4. СИМВОЛЫ ПРОСТЫХ ФОРМ

88. Указать примерное расположение на проекции следующих граней кристаллов низшей категории: (001), (111), (112), (101), (110), (113), (331). Назвать простые формы, которым принадлежат эти грани: а) в классе mmm , б) в классе 222.

89. Получить простые формы, размножив в классе $\bar{3}$ грани (10 $\bar{1}$ 1), (10 $\bar{1}$ 0), (0001). Назвать эти формы.

90. В классе $\bar{4}2m$ расположить (приблизительно) на стереограмме и назвать формы {111}, {001}, {101}, {311} и {113}. То же в классе 422. Определить собственную симметрию формы {101}.

91. Как называется форма {112} в классе 23? Какова ее собственная симметрия? То же для класса 432.

92. К какому классу относится кристалл, представляющий собой комбинацию тетрагональной призмы {110} и тетрагонального тетраэдра {111}? Двух тетрагональных тетраэдров — {111} и {211}? Двух тетрагональных тетраэдров — {111} и {112}?

93. К какому классу относится кристалл, представляющий собой комбинацию тетрагональной призмы {210} и тетрагонального тетраэдра {111}?

94. К какому классу относится кристалл, представляющий собой комбинацию тетрагональной пирамиды {111}, тетрагональной призмы {310} и моноэдра {00 $\bar{1}$ }? То же для комбинации тетрагональной пирамиды {111}, тетрагональной призмы {100} и моноэдра {00 $\bar{1}$ }.

95. Определить симметрию тетрагонального кристалла, представляющего собой комбинацию четырехгранной формы {120} и восьмигранной {111}. Назвать эти формы.

96. Кристалл представляет собой комбинацию ромбоэдра и призмы {11 $\bar{2}$ 0}. Определить симметрию кристалла и назвать призму, если символ ромбоэдра: а) {10 $\bar{1}$ 1}, б) {12 $\bar{3}$ 1}. Будет ли ответ в обоих случаях однозначен?

97. Определить симметрию кристалла, представляющего собой комбинацию трехгранных форм $\{12\bar{3}0\}$, $\{11\bar{2}1\}$ и $\{11\bar{1}\bar{1}\}$. Назвать эти формы.

98. Проиндицировать 4-гранный тетрагональный кристалл.

99. Начертить стереограммы простейших энантиоморфных кристаллических многогранников классов 222 и 422. В обоих случаях проиндицировать изображенные кристаллы, назвать простые формы. Перечислить классы симметрии, допускающие энантиоморфные многогранники.

100. Показать на проекции позиции постоянных форм класса $\bar{4}3m$. Назвать их и записать символы. То же для класса $m\bar{3}$.

101. Описать возможные 12-гранные кристаллы кубической сингонии. Проиндицировать их (в общем виде). Назвать простые формы.

102. Какова симметрия кристалла, ограненного двенадцатью гранями формы $\{120\}$ и четырьмя $\{111\}$?

103. Отобразить символами разницу между тригон-третраэдром — производным куба и тригон-третраэдром — производным тетраэдра.

104. Кубический кристалл представляет собой комбинацию 4-гранной формы $\{111\}$ и формы $\{110\}$. Какова симметрия этого многогранника?

105. Многогранник кубической сингонии огранен двумя формами — 12-гранной $\{120\}$ и 24-гранной $\{123\}$. Какова симметрия этого многогранника? Назвать формы.

106. Кристалл кубической сингонии представляет собой комбинацию форм $\{111\}$ и $\{120\}$. Какой может быть симметрия этого кристалла, если одна из форм 4-гранная? Назвать формы.

107. Простая форма кубического кристалла имеет 4 грани, ее символ $\{111\}$. Как называются в этом случае 24-гранные формы?

108. Одна из граней 12-гранного кубического кристалла отсекает неравные отрезки по всем трем координатным осям. Чему равно в этом случае число простых форм? Записать символы всех граней в общем виде.

109. Проиндицировать кубический кристалл, имеющий 10 граней.

110. Проиндицировать возможные восьмигранники кубической сингонии.

VIII.5. СИМВОЛЫ РЕБЕР. ЗАКОН ЗОН (ПОЯСОВ)

111. Записать символы координатных осей в кристаллах ромбической, тетрагональной и кубической сингоний.

112. Записать символы осей 3-го порядка кубической сингонии.

113. Привести трех- и четырехчленные символы координатных осей в гексагональном кристалле.

114. Определить символы ребер формы $\{111\}$ в кристалле класса $m\bar{3}m$. То же для класса $\bar{4}3m$. Как называются формы?

115. Определить символы ребер, по которым пересекаются грани общей простой формы и одногранной формы в классе 4. Назвать формы.

116. Определить символы ребер ромбической бипирамиды в восьмигранном кристалле.

117. Определить символы ребер ромбододекаэдра. Каким характерным направлением кубической сингонии они параллельны?

118. Грань 12-гранной простой формы кубического кристалла равнонаклонна к координатным осям X и Y и принадлежит зоне граней (101) и (011) . Определить символ заданной 12-гранной формы и символ ребра, по которому она пересекается с ближайшей гранью формы $\{111\}$. Назвать все три упомянутые простые формы.

119. В кристалле класса $m\bar{3}$ определить символы ребер формы $\{120\}$, пересекающих положительный конец оси 3.

120. Назвать класс симметрии и изображенные простые формы (рис. 216). Проиндицировать грани этих форм, проектирующихся в изображенном октанте стереограммы. Найти символ ребра, по которому пересекаются любые две грани формы 2. Чем замечательно это ребро? То же для ребра, по которому пересекаются любые две грани формы 1.

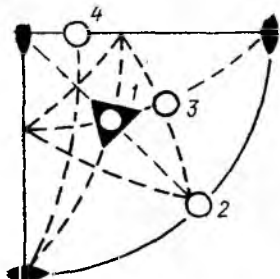


Рис. 216. К задаче 120

121.³³ Показать на стереограмме позиции граней (110) , (101) и (011) ромбического кристалла, если известна позиция единичной грани: $\varphi=51^\circ$, $\rho=72^\circ$.

122. Найти положение единичной грани ромбического кристалла, если $\rho_{(011)}=62^\circ$, а $\varphi_{(110)}=43^\circ$.

123. Найти положение единичной грани ромбического кристалла, если $\rho_{(011)}=30^\circ$, $\rho_{(101)}=60^\circ$.

124. Найти позиции граней (112) , (122) , (211) и (221) ромбического кристалла, если $\varphi_{(110)}=40^\circ$, $\rho_{(011)}=60^\circ$.

125. В моноклинном кристалле (угол $\gamma=110^\circ$) показать позиции координатных граней и определить их сферические координаты.

126. Найти позицию единичной грани тетрагонального кристалла, если известно, что $\rho_{(101)}=40^\circ$. Назвать формы $\{111\}$ и $\{101\}$ для кристалла класса 422.

127. Найти позицию грани (112) кристалла класса $\bar{4}2m$, если известно положение одной из граней формы $\{011\}$ — $\rho_{(011)}=50^\circ$. Назвать упомянутые в задаче формы.

³³ Если учащиеся незнакомы с приемами работы с сеткой Вульфа, то задачи 121—127 следует решать аналитически — задавая позиции исходных граней приближенно.

VIII.6. СИММЕТРИЯ КРИСТАЛЛОВ — ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

128. К операциям класса C_{4v} добавить отражение в горизонтальной плоскости. Записать полученный класс всеми способами. Получить простые формы, размножив грани (111) и (210) ; назвать формы. Определить φ и ρ для грани (211) , если $\rho_{(111)} = 35^\circ$. Какую форму имеет оптическая индикатриса такого кристалла? Как она ориентирована в кристалле?

129. Для кристалла оливина известна позиция одной из граней 8-гранной закрытой формы $\{111\}$ ($\varphi = 65^\circ$, $\rho = 54^\circ$). Пользуясь зональными соотношениями, расположить на стереограмме грани (110) , (021) и (201) . Определить φ и ρ грани (021) . К какому классу симметрии относится кристалл оливина? Как называются перечисленные формы? Можно ли ожидать, что оливин будет проявлять пьезоэффект? Какой формы его оптическая индикатриса?

130. В огранке кристалла участвуют тетрагональные бипирамиды $\{111\}$ и $\{011\}$ и тетрагональная призма $\{100\}$. Какую форму имеет оптическая индикатриса такого кристалла и как она ориентирована? Можно ли ожидать от такого кристалла проявления пьезоэффекта? Оптической активности? Какие изменения физических свойств следует ожидать, если будет установлено, что формы $\{111\}$ и $\{011\}$ имеют по 4 грани?

131. Расположить на стереограмме методом развития поясов следующие грани тетрагонального кристалла, у которого $\rho_{(111)} = 30^\circ$: (110) , (011) , (210) . К какому классу относится кристалл и каким простым формам принадлежат упомянутые грани, если известно, что форма $\{210\}$ — 4-гранная, $\{111\}$ — 8-гранная? Способен ли такой кристалл проявлять пьезоэффект?

132. Одна из граней пентагон-додекаэдра отсекает на оси X 4 см, а на оси Y — 6 см. Определить символ грани и ее сферические координаты. К какому классу относится кристалл, если другая его форма — $\{121\}$ — имеет 12 граней? Как называется эта форма? Что можно сказать об оптических свойствах такого кристалла?

133. Известно, что в кристалле халькопирита форма $\{101\}$ имеет 8 граней; грани (112) и $(\bar{1}\bar{1}2)$ принадлежат разным простым формам. Назвать класс симметрии халькопирита и все упомянутые в задаче формы. Определить $\rho_{(111)}$, если $\rho_{(112)} = 54^\circ$. Что можно сказать о пирро- и пьезосвойствах халькопирита?

134. Кристалл представляет собой комбинацию ромбоэдра и призмы $\{11\bar{2}0\}$. Определить симметрию кристалла и символ ромбоэдра, если: а) призма тригональная, б) призма гексагональная. В каком случае кристалл способен проявлять пирро- или пьезоэффект? В каком из рассмотренных случаев кристалл, не обладающий пьезоэффектом, имеет 6-гранную общую форму?

135. В огранке кристалла турмалина участвуют следующие грани: $(10\bar{1}1)$, $(10\bar{1}\bar{1})$, (1120) , (1230) , $(2\bar{1}\bar{1}0)$. Формы $\{1120\}$ и $\{1230\}$ — 6-гранные. Какова симметрия кристалла, если известно,

что турмалин — пьезоэлектрик, но не проявляет оптической активности?

136. В огранке кристалла кварца участвуют грани ромбоэдра и тригональной бипирамиды, а на кристаллах кальцита ромбоэдр сопровождается 12-гранной формой $\{12\bar{3}1\}$. Что можно сказать об электрических свойствах (пиро- и пьезосвойствах) этих кристаллов? Дать их стереограммы и назвать форму $\{12\bar{3}1\}$ кальцита и форму с таким же символом для кварца.

137. Для тетрагонального кристалла рутила известна позиция грани (111) — $\rho_{(111)} = 42^\circ$. Определить сферические координаты граней (011) и (120). К какому классу относится кристалл рутила, и как называются формы $\{011\}$, $\{111\}$ и $\{110\}$, если известно, что последняя форма имеет 8 граней, общая форма — закрытая, а рутил не проявляет оптической активности.

138. В тетрагональном кристалле грань, параллельная одной из горизонтальных координатных осей, отсекает на другой отрезок 4 см. Другая грань того же кристалла отсекает на осях X и Y отрезки 2 и 3 см соответственно. Проиндицировать эти грани при условии, что параметры обеих граней по оси Z равны. Назвать формы, если одна из них 4-гранная, другая 8-гранная, а кристалл проявляет пьезоэффект. Может ли в этом случае наблюдаться оптическая активность?

139. Грань А отсекает на осях X , Y , Z отрезки 1, 2, 3 см. Грань Б на тех же осях имеет параметры 3, 4, 2 см. Каков символ грани А, если символ грани Б — (123)? К какой категории относится кристалл? Назвать простые формы А и Б, если известно, что кристалл — пьезоэлектрик, а число граней в каждой форме больше двух.

140. Кристалл представляет собой комбинацию форм $\{111\}$ и $\{210\}$. Какова симметрия кристалла, если одна из этих форм 12-гранная, а кристалл оптически активен?

141. В оптически активном кристалле разместить на проекции грани 12-гранной формы $\{210\}$. Определить ϕ и ρ для граней (122) и (321). Назвать формы.

VIII.7. РЕШЕТКИ БРАВЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

142. Определить тип решетки Браве по изображенной ячейке (рис. 217). Ось Z всюду перпендикулярна к плоскости чертежа; высоты узлов показаны в долях T_c (нулевая высота не отмечается).

143. На рисунке из альбома Эшера (рис. 218) выделить ячейку Браве и определить тип пространственной решетки, считая, что темные фигуры отстоят от светлых на $\frac{1}{2}T_c$. (а) и $\frac{1}{3}T_c$ (б).

144. Объяснить, почему в тетрагональной системе нет решетки А.

145. Почему в триклинной системе лишь одна решетка Браве?

146. Почему исключена ячейка, центрированная по двум парам граней одновременно?

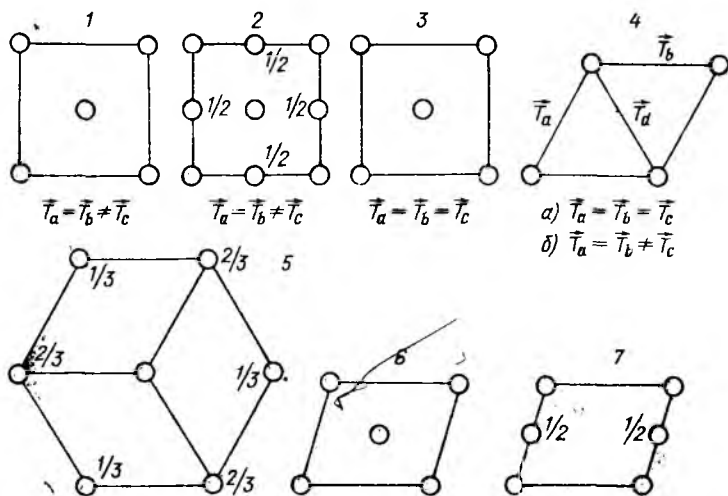


Рис. 217. К задаче 142

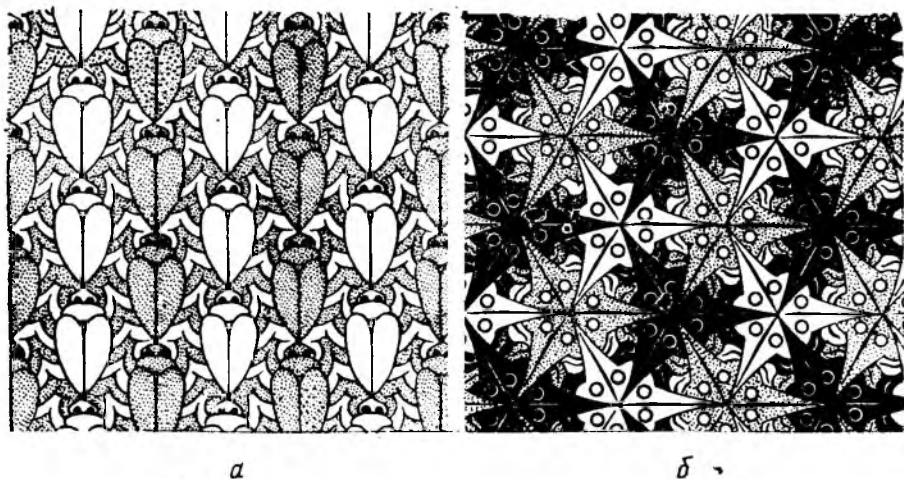


Рис. 218. К задаче 143

147. Показать, что P - и C -ячейки в ромбической системе представляют разные решетки Браве, а в тетрагональной — одну и ту же. То же для I - и F -ячеек этих систем.

148. Как относятся объемы примитивной, базоцентрированной и гранецентрированной ячеек одной и той же решетки?

VIII.8. КООРДИНАЦИЯ АТОМОВ В СТРУКТУРЕ (КООРДИНАЦИОННЫЕ ЧИСЛА И КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИЭДРЫ — КЧ и КП). ГЕОМЕТРИЧЕСКИЙ ХАРАКТЕР СТРУКТУРЫ

149. КЧ атомов в структуре простого вещества равно 1. Сделать вывод о геометрическом характере структуры и типах химической связи. Назвать известные структурные типы.

150. В простом веществе КЧ атомов равно двум. Каким может быть геометрический характер структуры? Назвать известные структурные типы.

151. В структуре соединения с формулой AX_2 КЧ атомов А равно 2. Определить геометрический характер структуры. Что можно сказать о типах химической связи?

152. КЧ атомов в структуре простого вещества равно трем. Каким может быть геометрический характер структуры? Назвать известные структурные типы.

153. Какой геометрический характер и какой тип связи можно предположить у кристалла простого вещества, если КЧ атомов в структуре равно 8, а КП — куб?

154. Какой геометрический характер структуры можно предположить для кристаллов простого вещества, если КЧ атомов равно 12, а КП — кубооктаэдр? Назвать известные структурные типы.

VIII.9. КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ РАДИУСЫ. ЧИСЛО ФОРМУЛЬНЫХ ЕДИНИЦ В ЯЧЕЙКЕ (Z). РЕНТГЕНОВСКАЯ ПЛОТНОСТЬ

155. Плотность кристалла меди равна $8,96 \text{ г/см}^3$. Вычислить металлический радиус Си.

156. Плотность кристаллов каменной соли $2,16 \text{ г/см}^3$. Вычислить расстояние Na—Cl в структуре.

157. Вычислить отношение плотностей двух модификаций хлористого рубидия (одна со структурой типа NaCl, другая CsCl).

158. Определить плотность кристаллов алмаза, если радиус атома углерода при ординарной связи равен $1,54 \text{ \AA}$.

VIII.10. ПЛОТНЕЙШИЕ ШАРОВЫЕ УПАКОВКИ В КРИСТАЛЛАХ

159. Объяснить, почему для обозначения упаковки любой сложности необходимы всего три буквы — А, В и С.

160. Выделив ячейку Браве в кубической плотнейшей упаковке, показать, сколько октаэдрических и тетраэдрических пустот приходится на один шар упаковки. Записать координаты шаров и пустот обоих типов, выбрав начало координат в центре шара.

161. Выделив ячейку Браве в гексагональной плотнейшей упаковке, записать координаты всех шаров упаковки и пустот обоих типов. Начало координат выбрать в центре любого шара.

162. Определить формулу форстерита, если в его структуре атомы кислорода образуют гексагональную плотнейшую упаковку, в которой атомы Mg занимают 1/2 октаэдрических пустот, а атомы Si — 1/8 тетраэдрических.

163. В структуре топаза $Al_2[SiO_4](F, OH)_2$ анионы образуют единую плотнейшую упаковку. Приняв во внимание характерную для атомов Al и Si координацию, определить, какая часть пустот обоих типов заполнена.

164. В перовските ($CaTiO_3$) атомы кислорода и кальция образуют единую плотнейшую упаковку, в которой Ti заполняет 1/4 пустот одного типа. Каково КЧ атомов Ti?

165. В структуре ортосиликата циркона КЧ атома Zr по кислороду равно 8, а КЧ кислорода по циркону равно 2. Записав формулу минерала, решить, образуют ли атомы кислорода плотнейшую упаковку.

166. Показать, чему равна слойность плотнейшей упаковки, заданной повторением буквенной последовательности ...зк...

167. Одинаков ли период идентичности в следующих упаковках, заданных повторением буквенных последовательностей:

а) ...згк... и ...ккзг...,

б) ...згзгк... и ...кккзг...?

168. Используя двухбуквенный способ обозначения (z, k), показать, сколько различных упаковок приведено ниже: ...АВАВАВС..., ...АВСАСАВ..., ...АВСАСВС..., ...АВАВСАВ..., АВСАВСВ... .

VIII.11. ОПИСАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

169. К какой сингонии относится структура кристалла, которую можно представить, если в структуре типа NaCl заменить сферический ион Cl: а) линейной группой O—O, параллельной одной из осей 4-го порядка, б) линейной группой H—F—H, параллельной одной из осей 3-го порядка, в) треугольным комплексом CO_3 , плоскость которого перпендикулярна одной из осей 3-го порядка? В каждом случае центр комплексного аниона совпадает с центром сферического иона Cl, а атомы металла расположены по позициям Na.

170. По словесному описанию структуры нарисовать ее в плане и дать полную характеристику (выделив ячейку Браве, определить тип решетки Браве, число формульных единиц Z, КЧ, КП). Назвать структурный тип.

Тип формулы

Описание структуры

- | | |
|-----------|---|
| 1. A_2X | атомы X образуют плотнейшую кубическую упаковку, атомы A заселяют все пустоты одного типа |
| 2. AX | атомы X образуют гексагональную плотнейшую упаковку, атомы A заселяют все пустоты одного типа |
| 3. AX_2 | атомы X образуют гексагональную плотнейшую упаковку, атомы A заселяют 1/2 пустот одного типа |

- (перпендикулярно главной оси упаковки слои занятых пустот чередуются со слоями незанятых)
4. AX атомы X образуют гексагональную плотнейшую упаковку, атомы A заселяют $1/2$ пустот одного типа. Занятые пустоты одной ориентировки
 5. AX_2 атомы X расположены по закону простой кубической кладки (занимают вершины кубов), атомы A заполняют центры половины кубов в шахматном порядке
 6. AX атомы X образуют кубическую плотнейшую упаковку, атомы A заселяют все пустоты одного типа
 7. AX атомы X образуют кубическую плотнейшую упаковку, атомы A заполняют $1/2$ пустот одного типа, причем в направлении одной из осей 4-го порядка слои, перпендикулярные этой оси, чередуются: слой занятых пустот, слой незанятых пустот
 8. AX атомы X образуют гексагональную плотнейшую упаковку, атомы A заселяют $1/2$ пустот одного типа, при этом главная ось кристалла оказывается полярной

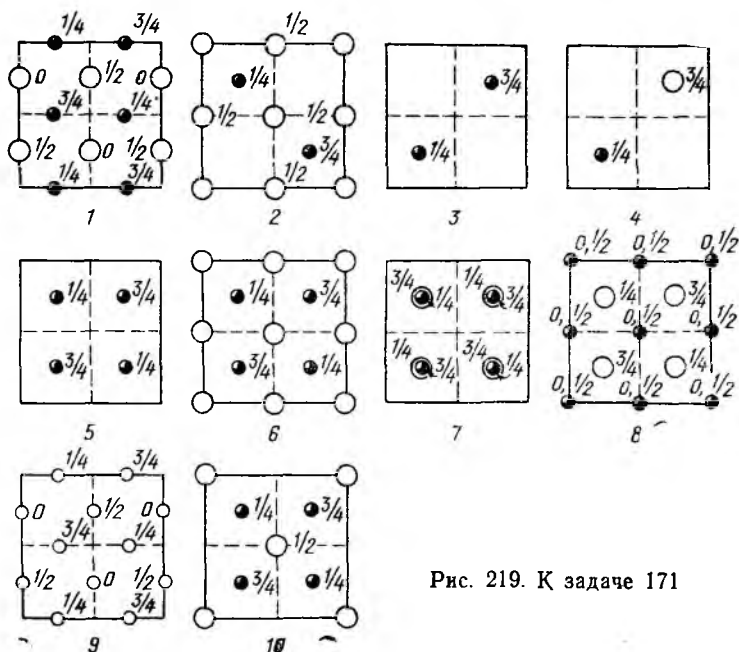


Рис. 219. К задаче 171

171. Дать полное описание структур, изображенных в плане на рис. 219. Во всех случаях $\vec{T}_a = \vec{T}_b = \vec{T}_c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

172. Дать полное описание структур простых веществ по их проекциям (рис. 220). Назвать структурные типы.

Примечание: атомы на нулевом уровне обозначены кружком, на уровне $1/2 T_c$ — крестиком: а) расстояние I—II—I—III; б) расстояние I—II—I—III.

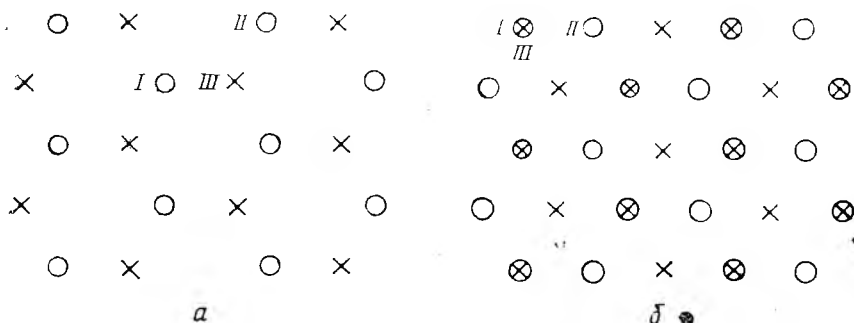


Рис. 220. К задаче 172

173. Описать изображенную в плане структуру бинарного соединения (рис. 221).

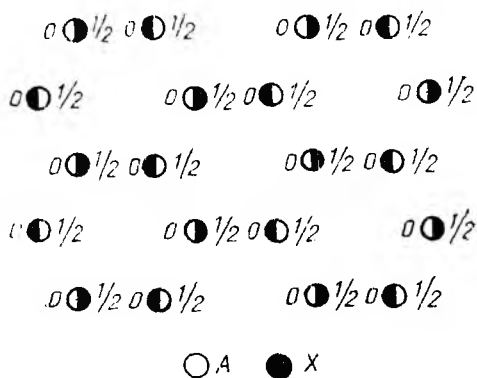


Рис. 221. К задаче 173

Примечание: расстояния $A_0 - B_0 \ll A_0 - B_{1/2}$

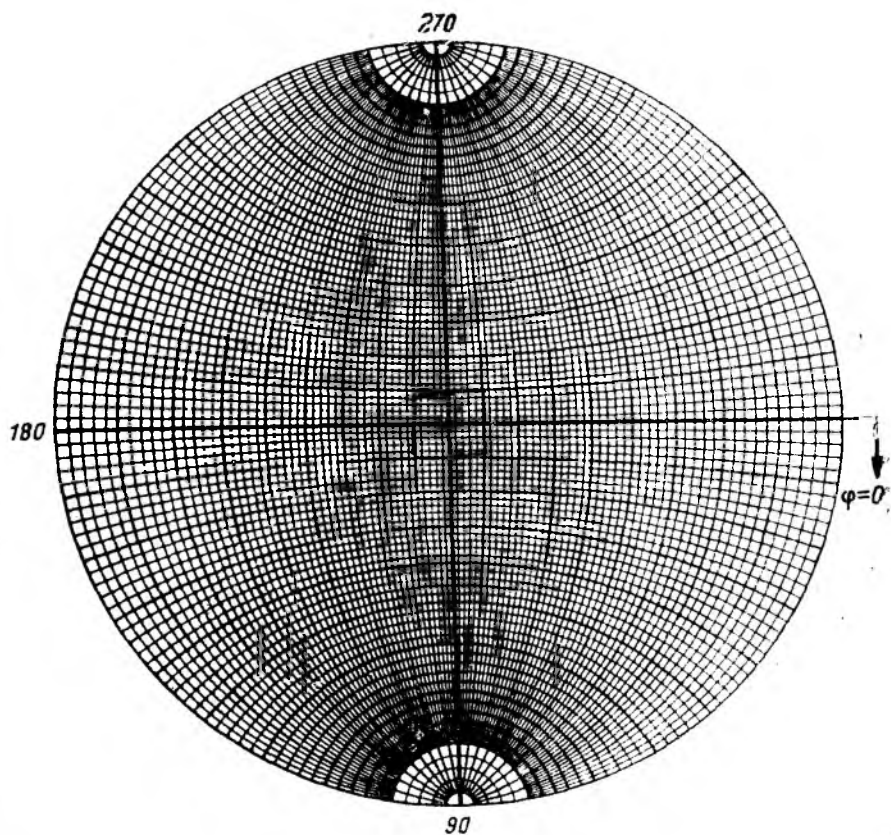
ПЛАН ОПИСАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

1. Выделив ячейку Браве структуры, определить тип решетки Браве. Записать ее константы.
2. Сосчитав, сколько атомов различных типов приходится на ячейку Браве, определить (или подтвердить) формулу соединения и записать число формульных единиц Z .
3. Определить КЧ и КП. Проверить формулу соединения по взаимной координации атомов.
4. Описать структуру; если возможно, то описание дать в терминах плотнейших упаковок (указать характер упаковки и мотив заполнения пустот). Выделив полиэдры, занятые атомами, указать характер их сочленения.
5. По приведенному описанию нарисовать структуру в плане.

РЕКОМЕНДУЕМЫЙ НАБОР СТРУКТУР

✓ Cu (Au, Ag, Pt), Mg, (α -, β -, γ -) Fe, C (алмаз) — BN (боразон), C (α - и β -графит) — BN (борнитрид), модификации ZnS (сфалерит и вюрцит) и SiC (карборунд), CsCl, NaCl (галит) = MgO (периклаз) = PbS (галенит), NiAs (никелин) = FeS (пирротин), CaF₂ (флюорит) и Li₂O, модификации TiO₂ (рутил, брукит, анатаз), модификации CaCO₃ (кальцит, арагонит), FeS₂ (пирит, марказит), CO₂, модификации CdI₂ = Mg(OH)₂ (брусит), Cu₂O (куприт), CaTiO₃ (перовскит).

Силикаты: (Mg, Fe)₂[SiO₄] (оливин), Ca₃Al₂[SiO₄]₃ (гранат), Zr[SiO₄] (циркон), Al₂[SiO₄](F, OH)₂ (топаз), Zn₄[Si₂O₇](OH)₂ × H₂O (каламин = гемиморфит), BaTi[Si₃O₉] (бенитоит), Be₃Al₂ × [Si₆O₁₈] (берилл), Cu₆[Si₆O₁₈] · 6H₂O (диоптаз), MgCa[Si₂O₅] (диопсид), Ca₃[Si₃O₉] (волластонит), Ca₂Mg₅[Si₄O₁₁] · (OH)₂ (тремолит), Al₂[Si₂O₅] · (OH)₄ (жаблит) — Mg₃[Si₂O₅] · (OH)₄ (серпентин), Al₂[Si₄O₁₀] · (OH)₂ (пирофиллит) — Mg₃[Si₄O₁₀] · (OH)₂ (талк), KAl₂[Si₃AlO₁₀] · (OH)₂ (мусковит) — K(Mg, Fe)₃[Si₃AlO₁₀] · (OH)₂ (биотит), CaAl₂[Si₂Al₂O₁₀] · (OH)₂ (маргарит), хлорит, модификации SiO₂ (кварц, тридимит, кристобалит), K[Si₃AlO₈] (ортотлаз), H₂O — лед.



Сетка Вульфа

ЛИТЕРАТУРА

- Аншелес О. М. Начала кристаллографии. Л., 1952.
- Банн Ч. Кристаллы. Их роль в природе и науке. М., 1970.
- Белов Н. В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М., 1947.
- Бокий Г. Б. Введение в кристаллохимию. М., 1954.
- Бокий Г. Б. Кристаллохимия. М., 1971.
- Гаранин В. К., Кудрявцева Г. П. Применение электронно-зондовых приборов для изучения минерального вещества. М., 1983.
- Гегузин Я. Г. Живой кристалл. М., 1981.
- Загальская Ю. Г., Литвинская Г. П., Егоров-Тисменко Ю. К. Руководство к практическим занятиям по кристаллохимии. М., 1983.
- Загальская Ю. Г., Литвинская Г. П., Егоров-Тисменко Ю. К. Геометрическая кристаллография, изд. 2-е. М., 1986.
- Земан И. Кристаллохимия. М., 1969.
- Кантор Б. З. Минерал рассказывает о себе. М., 1985.
- Ковба Л. М., Трунов В. К. Рентгенофазовый анализ. М., 1976.
- Козлова О. Г. Рост и морфология кристаллов. М., 1980.
- Костов И. Кристаллография. М., 1965.
- Маэно Н. Наука о льде. М., 1988.
- Петров Т. Г. и др. Выращивание кристаллов из растворов. Л., 1983.
- Плюснина И. И. Инфракрасные спектры минералов. М., 1977.
- Полинг А. Общая химия. М., 1974.
- Попов Г. М., Шафрановский И. И. Кристаллография, изд. 5-е. М., 1972.
- Пушаровский Д. Ю. Структура и свойства кристаллов. М., 1982.
- Пушаровский Д. Ю. Структурная минералогия силикатов и их синтетических аналогов. М., 1986.
- Пушаровский Д. Ю., Урусов В. С. Структурные типы минералов. М., 1990.
- Пятенко Ю. А. Кристаллохимические исследования — важный фактор успешного развития минералогии и геохимии//Сов. геология. 1988. № 1.
- Русаков А. А. Рентгенография минералов. М., 1977.
- Смолеговский А. М. Развитие представлений о структуре силикатов. М., 1979.
- Сонин А. С. Беседы о кристаллофизике. М., 1976.
- Татарский В. Б. Кристаллооптика и иммерсионный метод. М., 1965.
- Уиттекер Э. Кристаллография. М., 1983.
- Урусов В. С. Теоретическая кристаллохимия. М., 1987.
- Шаскольская М. П. Кристаллография. М., 1976.
- Шаскольская М. П. Очерки о свойствах кристаллов. М., 1978.
- Шаскольская М. П. Кристаллы. М., 1985.
- Шафрановский И. И. История кристаллографии в России. Л., 1962.
- Шафрановский И. И. История кристаллографии. Л. Т. I. 1978. Т. II. 1980.
- Шафрановский И. И. Лекции по кристалломорфологии. М., 1968.
- Шафрановский И. И., Алявдин В. Ф. Краткий курс кристаллографии. М., 1984.
- Шубников А. В., Флинт Е. Е., Бокий Г. Б. Основы кристаллографии. М.; Л., 1940.
- Современные методы минералогического исследования. Ч. I, II. М., 1969.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абсорбция света 224
 Август 192
 Автоклав 119, 120
 Автоморфотропия 170
 Автоэпитаксия 112
 Агрегат кристаллов (сросток) 111
 — — радиально-лучистый 110
 Аквамарин 189
 Активность оптическая 225
 Актинолит 194
 Актинолит-асбест 194
 Александрит = хризоберилл 120
 Аллотропия 171
 Алмаз 75, 96, 126, 144, 146, 173, 203,
 205, 209, 210, 212, 216
 Альбит 178, 181, 200
 Альмандин 185
 Алумосиликаты 119, 148, 180, 189
 Аметист 106
 Анфиболовая лента 193
 Анфиболы 193
 Анализ монокристалльный 240, 241
 — поликристалльный 240, 243
 — рентгеноспектральный 232, 249
 — рентгеноструктурный 232
 — рентгенофазовый 232, 243
 Анализатор поляризационного микро-
 скопа 223
 Анатаз 172, 173
 Андрадит 185
 Анизотропия (анизотропность) 17,
 205, 211, 216
 Анион 164
 Анортит 178, 181, 200
 Антиизоструктурность 161
 Антигорит 197
 Антимонит 110
 Антисимметрия (черно-белая симмет-
 рия) 56
 Антитождество 57
 Антиферромагнетизм 231
 Апатит 210
 Арагонит 111, 112, 115, 170, 172, 210
 Аргон 152
 Банди Ф. П. 123
 Баотит 188
 Барит 112, 176
 Барлоу В. 150
 Бартолин Э. 217
 Батисит 191
 Бацитрит 188
 Белов Н. В. 12, 160, 166, 182, 189
 Бенитоит 187
 Берилл 75, 188
 Биотит 75, 198
 Бипирамида 80
 — ди-*n*-гональная 80
 — *n*-гональная 80
 Блохин М. А. 250
 Божий Г. Б. 166
 Боровский И. Б. 250
 Браве О. 9, 129
 Брукит 172, 173
 Брусит 147, 159, 195, 212
 Брэгг У. Г. } 10, 11, 125, 128, 181,
 Брэгг У. Л. } 189, 202, 237, 238
 Вадеит 188
 Вазашерна 166
 Вант-Гофф Я. Х. 176
 Везувин (вилуит) 108
 Вейс Х. 9, 60, 66, 67
 Вектор трансляционный 125
 Величина симметрии правильной си-
 стемы точек (=позиции атома) 139
 Верещагин Л. Ф. 123
 Вермикулит 198
 Вернейль М. А. 96, 122
 Вершина кристалла 76
 Вещество кристаллическое 15, 127
 Взаимодействие элементов антисим-
 метрии 56
 — — симметрии 37
 Вид (класс = группа) симметрии 37
 Винная кислота 226
 Витерит 115, 170
 Вицналы 107
 Включения газовой-жидкие 106
 Волластонит 191, 192
 Волна световая 217
 Волновая поверхность 218, 219
 «Волосатики» 110
 Вольфрам 141
 Вольфраматы 119
 Воробьевит 189
 Восприимчивость магнитная 229
 Вращение плоскости поляризации
 (оптическая активность) 225, 226
 Вульф Г. В. 10, 32, 99, 237, 238
 Вюрцит 175
 Габитус 75
 Гадолин А. В. 9, 37
 Галенит 112, 161
 Галит 105, 107, 119, 127, 142—144,
 146, 155, 159, 161, 163, 164, 166,
 168, 170, 177, 210, 211, 215
 Гарниерит 196
 Гаюи Р. Ж. 8, 9, 59
 Гексаоктаэдр 89
 Гексатетраэдр 91
 Гексаэдр 44, 84
 Гелий 152
 Гематит 75, 112, 210
 Геобарометр 12
 Геометрический отбор 111
 — характер структуры кристалла 146

Геоспидометр 12, 174
 Геотермометр 12, 199
 Германий 121, 144
 Герсдорфит 174
 Гессель И. 9, 37
 Гетеротипия 162
 Гиббс Дж. 99
 Гиббсит 210
 Гидрогранат 185
 Гиперстен 192
 Гипс 115, 118, 211
 Г ден М. 96
 Гольдшмидт В. М. 92, 125, 165—168, 170, 177, 178
 Гониометр
 — двукружный (отражательный) 92
 — прикладной Каранжо М. 7
 — Федорова 93
 Гониометрия 8, 92
 Горный хрусталь 112
 Гранаты 75, 120, 138, 162, 184, 185
 Грань кристалла 16
 — — антипараллельная 22
 — — возможная 70
 — — двуединичная 64
 — — единичная (=масштабная=параметрическая) 60
 — — координатная 49, 63
 — — общего положения 75, 255
 — — таутозональная 67, 72
 — — частного положения 75, 255
 Графит 147, 173, 205, 209, 212, 216
 Гроссуляр 180
 Группа антисимметрии (черно-белой симметрии) 56, 57, 116
 — симметрии 37
 — — без единичных направлений 41
 — — двойниковая 116
 — — кристаллографическая 44
 — — классическая (=одноцветная=полярная) 57
 — — математическая 37
 — — нейтральная (=серая) 57
 — — предельная 207
 — — пространственная (=федоровская) 10, 124, 138
 — — с единичными направлениями 41
 — — с побочными направлениями (осями) 43
 — — смешанной полярности 57
 — — точечная (=класс симметрии=вид симметрии) 37, 138
 Двойник кристалла 113
 — — коленчатый 115
 — — полисинтетический 114
 — — прорастания 114
 — — смещения 214
 — — сростания 113, 114
 — — циклический 115

Двухлучепреломление 217
 Двуокись углерода 142, 147, 162, 163, 170
 Двугольник сферический (=фюзю) 22
 Дебаеграмма (=порошкограмма) 245, 246
 Дендрит 109
 Дефекты кристалла 101, 102
 — кристаллической структуры (с дислокацией) 102
 — — — линейные 101
 — — — поверхностные 102
 — — — структурные 101
 — — — точечные 101
 Деформация механическая 213
 — пластическая 213
 — упругая 213
 Диамагнетика 229
 Диаспор 112, 213
 Дигидрофосфат калия 119
 Дидодекаэдр 91
 Диопсид 177, 191
 Диоптаз 189
 Диортогруппа 181, 186, 192
 Диортосиликаты 186
 Дислокации 101, 102
 — винтовые 102
 — краевые 102
 Дисперсия света 217
 Диспрозий 230
 Дистен (=кианит) 211
 Дифрактограмма 245
 Дифрактометр 245
 Дифрактометрия 245
 Дифракция рентгеновских лучей на кристаллах 124, 233, 235
 Диэдр 79
 — осевой (=сфеноид) 77
 — плоскостной (=дóма) 79
 Диэлектрики (изоляторы) 226, 227
 Додекаэдр 85
 — правильный 44
 Дóма (=диэдр плоскостной) 79
 Друза кристаллов 111
 Дуга большого круга 27, 28, 70, 93
 Единица формульная 140, 142
 Жадеит 180
 Железо 146, 173, 215, 231
 Завойский Е. К. 250
 Закон Браве 103, 212
 — Вейса (=закон поясов, зон) 9, 67, 70
 — Гаюи (=закон рациональности двойных отношений параметров) 9, 59

— двойникования 115
— — альбитовый 115
— — арагонитовый 115
— — бразильский 115, 117
— — дофинейский 115
— — карлсбадский 115
— — притовый («железный крест») 115
— — полисинтетический 114
— — спицелевый 115
— — ялонский 115
Закон кристаллохимии (=закон Гольдшмидта) 167
— постоянства углов (=закон Стенона — Ломоносов — Роме де Лилля) 6, 7, 17, 92
— симметрии кристаллов 21
— эллипсоида 218
Затравка (=зародыш) кристалла 98, 100, 119
Золото 110, 215
Зона (=пояс) кристалла 67
Излучение рентгеновское белое 234, 240
— — монохроматическое (=характеристическое) 234, 243
Изоморфизм 176, 185, 188
— гетеровалентный 178, 192, 194—197, 200
— изовалентный 178, 183, 185
— несовершенный (ограниченный) 176
— совершенный 176
Изоструктурность 161
Изотипность (изотипия) 161
Изотропность 17
Изумруд 119, 189
Икосаэдр 44
Иммерсия 221
Индексы символа грани 60
— — Вейса X. 60, 66
— — Миллера В. 60
— — ребра 66
Индикатриса оптическая 219
Индицирование граней кристалла 58
— ребер кристалла 66
Исландский шпат 8, 217, 223
Иод 142
Каламин (гемиморфит) 181, 186
Кальцит 8, 111, 112, 120, 147, 163, 170, 173, 176, 205, 210, 211, 214, 217
Каолинит 196
Карборунд 144, 145, 171, 175, 177
Кардано Джераламо 6
Кастен Р. 250

Категория групп симметрии кристаллов 50
— — — — высшая 50, 52, 53
— — — — низшая 50, 51, 53
— — — — средняя 50—53
— кристаллохимии 169
Кварц 97, 106, 108, 112, 114, 115, 171, 172, 198, 199, 210, 228
Квасы 119
Кеплер Иоганн 6
Керамика 179
Кианит (=дистен) 112, 211
Киноварь 226
Киноит 187
Кислота поликремниевая 182
— винная 226
Класс (см. группа=вид) симметрии 37
— — ацентричный 228
— — голоэдрический 129
— — структурный 163
Клиноплоскость 137
Клиноэстатит 177
Книппинг В. 233
Кобальт 231
Кобальтин 174
Ковкость 143, 214
Кольцо баоитовое 188
— бенитоитовое 187
— берилловое 188
— диоптазовое 189
— турмалиновое 189
Компоненты вектора 207
— тензора 208
Константы кристаллов
— — геометрические (=элементы кристалла) 60
— — главные оптические 220
— — пространственной решетки (=параметры решетки) 130
Конус вращения 243
Координаты атомов 139
— сферические 27, 93
Кордиерит 189
Корунд 96, 112, 120, 205, 210, 213
Коссель Вальтер 99, 166
Коэффициенты
— плотнейшей упаковки 149
— упаковки 209, 210
— упругости 213
— электропроводности 226
Кратность правильной системы точек 139
Кремнезем (модификации SiO₂) 111, 148, 170—172, 199
Кремний 121, 144
Кристалл
— оптически анизотропный 217, 218
— оптически двуосный 220
— оптически изотропный 216
— оптически одноосный 219

— оптически отрицательный 220
 — оптически положительный 219, 220
 — реальный 97
 — смешанный 176
 Кристаллография 5
 — математическая 11
 — минералогическая 12
 — структурная 12
 Кристаллофизика 13, 205
 Кристаллохимия 11, 13, 124
 — органическая 12
 — силикатов 179
 — — I глава (Брэгговская) 182, 192
 — — II глава (Беловская) 182, 189, 192
 Кристобалит 199
 Круг проекций 29
 Куб (гексаэдр) 44, 84
 Кундт А. 227
 Кюри Пьер 99, 165
 Ланде А. 166
 Лантан 152
 Лауэграмма 241
 Лауэ Маке 10, 124, 233, 235
 Лейцит 180
 Леммлейн Г. Г. 100
 Лед 110, 189, 201, 249
 Линия слоевая 243
 Литневая слюдка 179
 Литий 143
 Луч
 — рентгеновский 233
 — световой 217
 — — необыкновенный 218, 223
 — — обыкновенный 218, 223
 — — плоскополяризованный 218
 — — поляризованный 223, 225
 Магnezит 170
 Магний 143, 146, 152, 163
 Магнус 167
 Маргарит 197
 Медь 110, 142, 143, 146, 152, 163, 165, 215
 Менделеев 176, 178
 Мессбауэр 252
 Метасиликаты 182
 — кольцевые 187
 — цепочечные 190
 Метод выращивания кристаллов
 — — Вернейля (плавления в пламени) 122
 — — «вытягивания» 121
 — — зонной кристаллизации 121
 — — зонной плавки (метод В. Пфанна) 121
 — — — Киропулоса 121
 — — — кристаллизации из раствора в расплаве 119
 — — — Стокбаргера 121
 Метод Ланде 166

— Лауэ 240
 Метод определения символов граней и ребер кристаллов
 — аналитический 68
 — графический 70
 — развития зон (поясов) (= Вейса) 71
 Метод оптического исследования кристаллов
 — иммерсионный 221
 — полоски Бекке 222
 Метод проектирования двойников 116
 — — кристаллов 26
 — — гномостереографический 30
 — — — стереографический 29
 — — — сферический 27
 Методы выращивания кристаллов
 — — — бестигельные 122
 — — — гидротермальные 119
 — — — динамические 104
 — — — из расплава 120
 — — — из раствора 118
 Методы изображения кристаллических структур
 — — — — полиэдрический (Поллинга — Белова) 157
 — — — — шариковый 166
 Методы исследования вещества 232
 — — — вращения (качания) 241
 — — — дифракционные 232
 — — — инфракрасной спектроскопии 252
 — — — комбинационного рассеяния (= рамановская спектроскопия) 252
 — — — нейтрографии 249
 — — — резонансные 232, 249
 — — — рентгеновские 232
 — — — — качественные 247
 — — — — количественные 247
 — — — — порошка (Дебая — Шерера) 240, 243
 — — — рентгеноспектральные 249
 — — — спектроскопические 252
 — — — электронной спектроскопии 250
 — — — электрографии 248
 — — — электронный парамагнитный резонанс 250
 — — — ядерный магнитный резонанс 251
 Механизм роста кристаллов послойный 99
 — — — спиральный 100
 Микроклин 200
 Микроскоп электронный 248
 — поляризационный 222
 Микроскопия электронная 248
 Микрофотометр 245
 Миларит 190
 Минералы глинистые 198
 Митчерлих Э. 171, 176

Многогранник комбинационный 76, 92

— координационный (=координационный полиэдр) 140, 141, 143

Модель Коссея (=ионная) 166

Модификации монокристаллы 172

— полиморфные 171

— политипная 174, 175

— энантиотропная 171

Модуль сжатия 207

— упругости (Юнга) 213

Молибденит 160

Моноэдр 77

Монтмориллонит 198

Моос Ф. 209

Морганит (разновидность берилла) 189

Морфотропия 169

Мотив кремнекислородный 180

— структурный 146

Мусковит 197, 205

Намагниченность 229

Направление апофемальное 55

— главное 54

— диагональное 55

— координатное 45, 55

— особое 48

— побочное 54

— полярное 227

— эквивалентное 50

Напряженность электрического поля 207

Нашатырь 98

Нейманн Ф. 207

Нейтроннография 249

Нефрит 194

Никелин 159

Никсель 231

Облик кристалла 75

Обмен ионный 201

Обозначения классов (видов) симметрии (=символы классов)

— — — по Браве 25

— — — по Герману—Морену 53

— — — по Шенфлису 42, 48

— элементов симметрии по Браве 22, 24

Окраска кристалла 224

Оксид лития 140, 142, 155, 159—161

Октагексаэдр (=гексооктаэдр=48-гранник) 89

Оливин 98, 183

Онтогенез минералов 106

Опал 111

Операция антисимметрии 56

— антигождества 57

— идентичности (=тождественности) 22

— симметрии 18

— — коммутующие 24

— — мнимые 24

Оптическая активность кристалла (=вращение плоскости поляризации) 225, 226

Опыт Кундта 227

— Лауэ 235

Ортоклаз 148, 200, 211

Ортосиликаты 182

Осевик (гироздр) 24-гранный (=пентагон-триоктаэдр) 91

Особое направление в кристалле 53

— — — апофемальное 55

— — — координатное 45, 55

— — — диагональное 55

Ось винтовой дислокации 101

— зоны (пояса) 67

— оптическая 218, 219

— симметрии кристалла 19

— — — винтовая 137, 138

— — — главная 43, 51, 53

— — — двойникоющая 113

— — — зеркально-поворотная 24

— — — инверсионная 24

— — — нейтральная (серая) 57

— — — неэквивалентная 25

— — — побочная 43, 256

— — — поворотная 19

— — — сложная 24

— — — эквивалентная 25

Ось электрическая 229

Отбор геометрический 111

Отдельность 213

Пакет тальково-пирофиллитовый 198

Палладий 230

Парагонит 197

Параллелепипед повторяемости (=ячейка пространственной решетки) 129

Парамагнетики 230

Параметры грани 58, 59

— кристаллической решетки (элементарной ячейки) (=константы) 130, 241

Параморфоза 172

Пентагон-додикаэдр (=пентагон-дигексаэдр) 85

Пентагон-тетрагексаэдр 91

Пентагон-триоктаэдр 91

Пентагон-тритетраэдр 91

Переходы (превращения) монокристаллы (необратимые) 171

— полиморфные 171

— энантиотропные (обратимые) 171

Периклаз 161

Периоды идентичности (повторяемости) 60

Пинакоид (диагональная призма) 77

Пирамида
— *n*-гональная 77
— диагональная (диздр осевой=сфе-
ноид) 77
— ди-*n*-гональная 79
— ромбическая 79
— роста 106
Пирит 75, 106, 107, 114, 115, 162,
163
Пироксеноид 191, 192
Пироксены 191
Пироп 185
Пирофиллит 178, 195, 197
Пироэлектричество 227
Пирротин 159
Плагиоклаз 115, 181, 200
Плазолит (=гидрогранат) 185
Платина 215, 230
Плеохроизм 224
Плоскогранность 16, 17
Плоскость проекции кристалла 29, 94
— двойникоющая 113
— спайности 211
— срастания 114
Плоскость симметрии 22, 53
— — апофемальная 55
— — диагональная 43, 45, 51
— — зеркальная 22
— — координатная 43, 45, 51
— — скользящего отражения (тран-
сляционная) 137
Плотнейшая упаковка 149
— — двухслойная (гексагональная)
150
— — многослойная 151
— — трехслойная (кубическая) 150
Плотность 206, 207, 209, 210
Плотность рентгеновская 142
— ретикулярная 17, 103, 210, 212
Поверхность коэффициентов растяже-
ния (сжатия) 213
Погасание световых лучей 223, 225
Подсингония гексагональная 52
— тригональная 52
Показатель преломления 217
Полевой шпат 112, 115, 148, 174,
178, 199, 200
Полиморфизм 171
Политипия 174
Полинг Л. 125, 157, 166, 184
Полиэдр (многогранник) координа-
ционный 140
Полоска Бекке 222
Полус грани 30
Поляризатор 222, 223
Поляризация 226
Порошкограмма (дебаеграмма) 245,
246

Порядок оси симметрии 19
— отражения 238
Потоки концентрационные 104
— тепловые конвекционные 104
Пояс (зона) кристалла 67
Правило аддитивности 166
— Гольдшмидта 165
— локального баланса валентных
усилий (Полинга) 187
— Магнуса—Гольдшмидта 167
— Полинга для ионных структур
(I правило) 166
Правильная система точек (=систе-
ма эквивалентных позиций) 139
Преломление лучей 217
Преобразования симметрические 18
Призма
— диагональная (=пинакоид) 77
— ди-*n*-гональная 79
— *n*-гональная 77
— ромбическая 79
Призма Николя 222
Признаки типоморфные 106
Примесь изоморфная 107
Принцип геометрического отбора 111
Принцип Кюри 105, 127, 207
— Неймана Ф. 207
Проводимость ионная 102
Проекция кристалла
— — аксонометрическая 94
— — гномостереографическая 30
— — двойников кристаллов 116, 117
— — направления (ребра) 30, 70
— — ортогональная 93
— — плоскости (грani) 30, 70
— — стереографическая 29, 30
— — сферическая 27
Простая форма кристаллов 75, 255
— — — закрытая 76
— — — общая 75
— — — основная 84
— — — открытая 76
— — — постоянная 84, 85
— — — частная 75
Прюитт Ч. 116
Пустоты плотнейшей упаковки 154,
155
Пьезоэлектричество 228
Равенство конгруэнтное 18
— — энантиоморфное (зеркальное) 18
Радиусы кристаллохимические 164
— — ван-дер-ваальсовы 169
— — ионные 165
— — ковалентные 168
— — металлические 164
— — орбитальные 164
— — эффективные 164
Рамаи Ч. В. 252
Рамановская спектроскопия 252
Ранг тензора 208

Рассеяние света релеевское 252
Расстояния межатомные 165, 166, 168
— межплоскостные 237
Реальгар 142, 147
Ребро кристалла 17
Рентген В. 232
Рентгеновская камера Дсбая (РКД) 245
Рентгенография 232, 243
Решетка двумерная 127
— дифракционная 233
— одномерная 126
— пространственная 9, 16, 125, 127
Решетки Браве (см. ячейки Браве)
Роговая обманка 194
Родохрозит 170
Розенханит 187
Розетка твердости 211
Ромбододекаэдр 85
Ромбоэдр 83
Роме де Лиль 7, 107
Рубин 96, 119, 122, 225
Рутил 110, 172, 173
Ряд диагональный (Гольдшмидта — Ферсмана) 178
— изоморфный 176
— морфотропный 170
— узловой 17, 59, 126

Санидин 200
Сапфир 96, 122
Сахар 119, 226
Сверхпроводимость высокотемпературная 13
Свойства кристаллов физические 205
— — — векторные 207
— — — диэлектрические 227
— — — магнитные 229
— — — механические 209
— — — оптические 216
— — — пироэлектрические 227
— — — пьезоэлектрические 228
— — — скалярные 207, 209
— — — тензорные 208
— — — тепловые 215
— — — электрические 226

Связь химическая 143
— ван-дер-ваальсова (=молекулярная=остаточная) 144
— водородная 145, 147, 201—203
— ионная (гетерополярная) 144
— ковалентная (гомеополярная) 144
— кратная 168
— металлическая 143

Сегнетова соль 119
Селен 142, 147
Селитра 7, 119
Сера 71, 98, 142, 147, 171, 173
Серебро 110, 215

Сетка Вульфа 32, 273
— кремнекислородная (слой) 194, 195
— полярная (Болдырева) 32
— узловая 17, 59, 127
Сидерит 170
Силикаты (общие сведения) 179
— каркасные 198
— ленточные 193
— островные 182
— слоистые 194
— цепочечные 190
Силы связи радиальные (нормальные) 103
— — тангенциальные 103
Символика классов (групп) симметрии
— — — Браве (=«учебная») 22, 24
— — — международная (=Германна—Могена) 53
— — — пространственных групп симметрии 138
— — — А. Шенфлиса 42, 48
Символы грани кристалла 60
— зоны (пояса) 67
— простой формы 61
— ребра кристалла (направления) 66
Симметрия 17, 18
Симметрия двойников кристаллов 116
— кристаллических многогранников 25
— кристаллических структур 125
— позиций правильных систем точек 139
— простой формы (собственная) 79
Сингония 50
— гексагональная 52, 53
— кубическая 52, 53
— моноклиная 51, 53
— ромбическая 51, 53
— тетрагональная 52, 53
— тригональная 52, 53
— триклиная 51, 53
Система ионных радиусов 166
Система координат
— — декартова 48
— — ортогональная 207
— — кристаллографическая 48, 52
— — Миллера 52
Система периодическая элементов Менделеева 178, форзац
Скаленоэдры 83
Склерометр (твердометр) 210
Скорость роста грани 103
— — — нормальная 103
— — — тангенциальная 103
Скульптура граней кристаллов 107
Слой структуры кристалла
— — — графитовый 148

Ячейка Браве (элементарная ячейка) 130
— — базоцентрированная 131
— — бокоцентрированная 132
— — гранецентрированная 132
— — дважды центрированная (= ромбоэдрическая) 135
— — объемноцентрированная 132

— — примитивная 130
Ячейка пространственной решетки 129
— — — непримитивная 129
— — — примитивная 129
— — — характеристическая 129
— — — центрированная 130

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение	5
† Глава I. Симметрия кристаллов	15
I.1. Что такое кристалл? Основные характеристики кристаллического вещества	15
I.2. Операции симметрии. Элементы симметрии кристаллов	18
I.2.1. Элементы симметрии I рода	19
I.2.2. Элементы симметрии II рода	22
I.3. Методы проектирования кристаллов	26
I.3.1. Сферическая проекция	27
I.3.2. Стереографическая проекция направления и плоскости	29
I.3.3. Стереографическая проекция кристалла	30
I.3.4. Сетка Вульфа	31
I.3.5. Примеры задач, решаемых с помощью сетки Вульфа	33
I.4. Теоремы взаимодействия элементов симметрии	37
I.5. Вывод точечных групп симметрии. Обозначения групп симметрии по А. Шенфлису	41
I.5.1. Группы симметрии с единичными направлениями	41
I.5.2. Группы симметрии без единичных направлений — группы с несколькими осями высшего порядка	44
I.6. Координатные системы. Категории. Сингонии	48
I.6.1. Кристаллографические координатные системы	48
I.6.2. Кристаллографические категории	50
I.6.3. Сингонии	50
I.7. Международные обозначения классов (групп) симметрии (символы Германа — Могена)	53
I.8. Кристаллографические группы антисимметрии	56
† Глава II. Символы граней и ребер кристаллов	58
II.1. Индексирование граней кристаллов — определение их символов. Закон Гаюи	58
II.2. Единичная грань в кристаллах разных сингоний	61
II.2.1. Выбор единичной грани в кристаллах разных сингоний	61
II.2.2. Определение относительных единиц измерения по координатным осям при отсутствии единичной грани	63
II.3. Символы ребер кристаллов	66
II.4. Закон зон (поясов) — закон Вейса	67
II.4.1. Связь между символами граней и ребер кристаллов	67
II.4.2. Графический метод определения символов граней и ребер кристаллов	70
† Глава III. Простые формы кристаллов	75
III.1. Общие представления	75
III.2. Вывод простых форм кристаллов в классах низшей и средней категорий	76
III.2.1. Простые формы кристаллов в классах $C_n = L_n$	77
III.2.2. Простые формы кристаллов в классах $C_{nv} = L_n n P$	77
III.2.3. Простые формы кристаллов в классах $C_{nh} = L_n P_{\perp} (C)$ и $D_{nh} = L_n n L_2 n P \parallel P_{\perp} (C)$	80

III.2.4.	Простые формы кристаллов в классах $D_n = L_n n L_2$	80
III.2.5.	Простые формы кристаллов в классах $S_{2n} = \Phi_2, \Phi_3, \Phi_6$	83
III.2.6.	Простые формы кристаллов в классах $D_{nd} = \Phi_{2n} n L_2 n P_{\parallel}$	83
III.3.	Вывод простых форм кристаллов в классах высшей категории — кубической сингонии	84
III.3.1.	Основные простые формы $\{100\}$, $\{111\}$ и $\{11\bar{1}\}$	84
III.3.2.	Простые формы $\{hk0\}$ — производные куба (гексаэдра)	84
III.3.3.	Простые формы $\{hhl\}$ ($h > l$) — производные октаэдра или тетраэдра	85
III.3.4.	Простые формы $\{hll\}$ ($h > l$) — производные либо октаэдра (тетраэдра), либо гексаэдра	89
III.3.5.	Общие простые формы кристаллов кубической сингонии — $\{hkl\}$	89
III.4.	Гониометрия	92
† Глава IV.	Рост кристаллов (кристаллогенезис)	96
IV.1.	Общие сведения	96
IV.2.	Образование кристаллов в природе	97
3 { IV.3.	Причины и условия образования кристаллов	98
4 { IV.4.	Механизмы роста кристаллов	99
4 { IV.5.	Структурные дефекты кристаллов	101
4 { IV.6.	Факторы, влияющие на внешний облик кристаллов	103
4 { IV.7.	Морфологические особенности реальных кристаллов	107
5 { IV.7.1.	Скульптура граней кристаллов	107
5 { IV.7.2.	Формы роста кристаллов	109
5 { IV.7.3.	Сростки кристаллов	111
5 { IV.7.4.	Симметрия двойников	116
6 IV.8.	Краткие сведения о методах выращивания кристаллов	118
Глава V.	Основы кристаллохимии	124
V.1.	Предмет кристаллохимии. Исторические сведения. Задачи, решаемые кристаллохимией	124
V.2.	Симметрия кристаллических структур	125
V.2.1.	Пространственная решетка	125
V.2.2.	Ячейки Браве — ячейки трехмерных (кристаллографических) решеток	129
V.2.3.	Типы решеток Браве	130
V.2.4.	Трансляционные элементы симметрии — плоскости скользящего отражения и винтовые оси симметрии	135
V.2.5.	Пространственные группы симметрии. Правильные системы точек	138
V.3.	Координационные числа и координационные полиэдры. Число формульных единиц (Z)	140
V.4.	Типы химической связи в кристаллах	143
V.5.	Геометрический характер структуры. Структурные мотивы	145
V.6.	Плотнейшие шаровые упаковки в кристаллах	149
V.6.1.	Теория плотнейших упаковок шаров	149
V.6.2.	Описание кристаллических структур, построенных по закону плотнейших упаковок	152
V.7.	Полиэдрическое изображение кристаллических структур (метод Полинга — Белова)	157
V.8.	Изоструктурность, изотипия, гетеротипия	161
V.9.	Кристаллохимические радиусы	164
V.9.1.	Металлические радиусы	164
V.9.2.	Ионные радиусы. Геометрические пределы устойчивости структур	165
V.9.3.	Ковалентные радиусы	168
V.9.4.	Ван-дер-ваальсовы радиусы	169
V.10.	Основные категории кристаллохимии	169
V.10.1.	Морфотропия	169

V.10.2. Полиморфизм	171
V.10.3. Политипия	174
V.10.4. Изоморфизм	176
V.11. Основы кристаллохимии силикатов	179
V.11.1. Общие сведения	179
V.11.2. Классификация силикатов	182
V.11.2.1. Силикаты с конечными кремнекислородными мотивами — островные силикаты	182
V.11.2.2. Силикаты с бесконечными кремнекислородными мотивами	190
V.12. Структура и свойства льда	201
Глава VI. Физические свойства кристаллов	205
VI.1. Общие сведения. Скалярные, векторные и тензорные свойства	205
VI.2. Плотность	209
VI.3. Механические свойства	209
VI.3.1. Твердость	209
VI.3.2. Спайность	211
VI.3.3. Механические деформации	213
VI.4. Тепловые свойства	215
VI.5. Оптические свойства	216
VI.5.1. Показатели преломления	217
VI.5.2. Двулучепреломление	217
VI.5.3. Волновая поверхность и оптическая индикатриса	218
VI.5.4. Определение показателей преломления — иммерсионный метод	221
VI.5.5. Поляризационный микроскоп	222
VI.5.6. Цвет кристаллов	224
VI.5.7. Оптическая активность кристаллов — вращение плоскости поляризации	225
VI.6. Электрические свойства	226
VI.6.1. Электропроводность	226
VI.6.2. Пьезоэлектрический эффект	227
VI.6.3. Пьезоэлектрический эффект	228
VI.7. Магнитные свойства	229
Глава VII. Методы исследования внутреннего строения кристаллов	232
VII.1. Общие сведения	232
VII.2. Дифракционные методы исследования вещества	232
VII.2.1. Рентгеновские методы	232
VII.2.1.1. Получение и характеристика рентгеновского излучения	233
VII.2.1.2. Дифракция рентгеновских лучей на кристаллах	235
VII.2.1.3. Способы получения дифракционных картин	240
VII.2.1.4. Рентгенография минералов	243
VII.2.2. Электронография	248
VII.2.3. Нейтронография	249
VII.3. Резонансные методы	249
VII.3.1. Рентгеноспектральные методы анализа	249
VII.3.2. Рентгеновский микроанализ	250
VII.3.3. Электронный парамагнитный резонанс	250
VII.3.4. Ядерный магнитный резонанс	251
VII.3.5. Инфракрасная и рамановская спектроскопия	252
VII.3.6. Ядерный гамма-резонанс — эффект Мессбауэра	252
Глава VIII. Упражнения	254
VIII.1. Симметрия кристаллических многогранников	254
VIII.2. Символы граней кристаллов	258
VIII.3. Простые формы кристаллов	260
VIII.4. Символы простых форм	262

VIII.5. Символы ребер. Закон зон (поясов)	263
VIII.6. Симметрия кристаллов — физические свойства	265
VIII.7. Решетки Браве кристаллических структур	266
VIII.8. Координация атомов в структуре (координационные числа и координационные полиэдры — КЧ и КП). Геометрический характер структуры	268
VIII.9. Кристаллохимические радиусы. Число формульных единиц в ячейке (Z). Рентгеновская плотность	268
VIII.10. Плотнейшие шаровые упаковки в кристаллах	268
VIII.11. Описание кристаллических структур	269
<i>Приложения</i>	272
<i>План описания кристаллических структур</i>	272
<i>Рекомендуемый набор структур</i>	272
<i>Сетка Вульфа</i>	273
<i>Литература</i>	274
<i>Предметный указатель</i>	275

Учебное издание

**Егоров-Тисменко Юрий Клавдиевич,
Литвинская Галина Петровна,
Загальская Юдифь Герцевна**

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Зав. редакцией *И. И. Щехура*

Редактор *Н. В. Барина*

Художественный редактор *Ю. М. Добрянская*

Художник *И. С. Клейнард*

Технический редактор *М. Б. Терентьева*

Корректоры *Л. А. Айдарбекова, Л. А. Клочкова*

ИБ № 4551

Сдано в набор 23.09.91

Подписано в печать 26.03.92

Формат 60×90/16

Бумага тип. № 2

Гарнитура литературная.

Высокая печать

Усл. печ. л. 18,0

Уч.-изд. л. 19,61

Тираж 4600 экз.

Заказ 157.

Изд. № 2046

Ордена «Знак Почета» издательство Московского университета.
103009, Москва, ул. Герцена, 5/7.

Типография ордена «Знак Почета» изд-ва МГУ.
119899, Москва, Ленинские горы

Таблица атомных (0) и ионных радиусов

Период	Под				
	I в	II в	III в	IV в	V в
1					
2			B бор 0 0,88 3+ 0,27	C углерод 0 0,77 4+ 0,16	N азот 0 0,70 3- 1,48(КЧ4) 3+ 0,16 5+ 0,13
3			Al алюминий 0 1,26 3+ 0,53	Si кремний 0 1,17 4+ 0,40	P фосфор 0 1,10 3- 1,86 3+ 0,44 5+ 0,38
4	Cu медь 0 1,35 1+ 0,77 2+ 0,73 3+ 0,54	Zn цинк 0 1,31 2+ 0,74	Ga галлий 0 1,26 3+ 0,62	Ge германий 0 1,22 2+ 0,73 4+ 0,53	As мышьяк 0 1,18 3- 1,91 3+ 0,58 5+ 0,46
5	Ag серебро 0 1,53 1+ 1,15 2+ 0,94 3+ 0,75	Cd кадмий 0 1,48 2+ 0,95	In индий 0 1,44 3+ 0,80	Sn олово 0 1,40 2+ 1,22(КЧ8) 4+ 0,69	Sb сурьма 0 1,36 3- 2,08 3+ 0,76 5+ 0,60
6	Au золото 0 1,52 1+ 1,37 3+ 0,85	Hg ртуть 0 1,49 1+ 1,19 2+ 1,02	Tl таллий 0 1,46 1+ 1,50 3+ 0,89	Pb свинец 0 1,43 2+ 1,19 4+ 0,78	Bi висмут 0 1,41 3+ 1,03 5+ 0,76
7					
	Tb тербий 0 1,70 3+ 0,92 4+ 0,76	Dy диспрозий 0 1,69 2+ 1,07 3+ 0,91	Ho гольмий 0 1,68 3+ 0,90	Er эрбий 0 1,67 3+ 0,89	Tm тулий 0 1,66 3+ 0,88
	Vk берклий	Cf калифорний	Es эйнштейний	Fm фермий	Md менделевий

элементов для КЧ=6 (продолжение)

группа		
VI в	VII в	VIII в
	H водород 0 0,25 1- 1,36	He гелий 0 1,50
O кислород 0 0,66 2- 1,36 (OH)1- 1,37	F фтор 0 0,64 1- 1,33 7+ 0,08	Ne неон 0 1,57
S сера 0 1,04 2- 1,82 4+ 0,37 6+ 0,29	Cl хлор 0 0,99 1- 1,81 3+ 0,95 4+ 0,82 5+ 0,12(КЧ3) 7+ 0,27	Ar аргон 0 1,88
Se селен 0 1,14 2- 1,93 4+ 0,50 6+ 0,42	Br бром 0 1,11 1- 1,96 3+ 0,59(4, кв) 5+ 0,31 7+ 0,39	Kr криптон 0 2,02
Te теллур 0 1,32 2- 2,11 4+ 0,97 6+ 0,56	I йод 0 1,35 1- 2,20 5+ 0,95 7+ 0,53	Xe ксенон 0 2,19
Po полоний 0 1,40 4+ 0,94 6+ 0,67	At астатин 0 1,39 7+ 0,62	Rn радон
Yb иттербий 0 1,74 2+ 1,02 3+ 0,87	Lu лютеций 0 1,65 3+ 0,86	
No нобелий	Lr лоуренсий	

Таблица атомных (0) и ионных

Период	Под				
	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va
1					
2	Li литий 0 1,46 1+ 0,76	Be бериллий 0 0,98 2+ 0,45			
3	Na натрий 0 1,66 1+ 1,02	Mg магний 0 1,45 2+ 0,72			
4	K калий 0 2,08 1+ 1,38	Ca кальций 0 1,83 2+ 1,00	Sc скандий 0 1,51 3+ 0,75	Ti титан 0 1,37 3+ 0,67 4+ 0,61	V ванадий 0 1,26 3+ 0,64 5+ 0,54
5	Rb рубидий 0 2,22 1+ 1,52	Sr стронций 0 2,00 2+ 1,18	Y иттрий 0 1,69 3+ 0,90	Zr цирконий 0 1,50 4+ 0,72	Nb ниобий 0 1,38 5+ 0,64
6	Cs цезий 0 2,41 1+ 1,67	Ba барий 0 2,07 2+ 1,35	La лантан 0 1,76 3+ 1,03 4+ 0,76	Hf гафний 0 1,49 4+ 0,71	Ta тантал 0 1,38 5+ 0,64
7	Fr франций 0 2,52 1+ 1,80	Ra радий 0 2,19 2+ 1,48(КЧ8)	Ac актиний 0 1,91 3+ 1,12		
			Лантаниды	Се церий 0 1,74 3+ 1,01 4+ 0,87	Pr празеодим 0 1,73 3+ 0,99 4+ 0,85
			Актиниды	Th торий 0 1,70 4+ 0,94	Pa протактиний 0 1,54 3+ 1,04 4+ 0,90

(См. продолжение на форзаце в конце книги)

радиусов элементов для КЧ=6

группы

VIa		VIIa		VIIIa	
<p>Cr хром</p> <p>0 1,22</p> <p>2+ 0,80</p> <p>3+ 0,62</p> <p>6+ 0,44</p>	<p>Mn марганец</p> <p>0 1,20</p> <p>2+ 0,83</p> <p>3+ 0,65</p> <p>4+ 0,53</p> <p>6+ 0,26(КЧ4)</p>	<p>Fe железо</p> <p>0 1,18</p> <p>2+ 0,78</p> <p>3+ 0,65</p> <p>6+ 0,25</p>	<p>Co кобальт</p> <p>0 1,17</p> <p>2+ 0,73</p> <p>3+ 0,61</p>	<p>Ni никель</p> <p>0 1,16</p> <p>2+ 0,69</p> <p>3+ 0,60</p>	
<p>Mo молибден</p> <p>0 1,32</p> <p>4+ 0,65</p> <p>6+ 0,59</p>	<p>Tc технеций</p> <p>0 1,29</p>	<p>Ru рутений</p> <p>0 1,25</p> <p>4+ 0,62</p> <p>8+ 0,36(КЧ4)</p>	<p>Rh родий</p> <p>0 1,26</p> <p>3+ 0,67</p> <p>4+ 0,60</p>	<p>Pd палладий</p> <p>0 1,29</p> <p>2+ 0,86</p> <p>3+ 0,76</p> <p>4+ 0,62</p>	
<p>W вольфрам</p> <p>0 1,33</p> <p>4+ 0,66</p> <p>6+ 0,60</p>	<p>Re рений</p> <p>0 1,30</p> <p>7+ 0,53</p>	<p>Os осмий</p> <p>0 1,27</p> <p>4+ 0,63</p> <p>8+ 0,39(КЧ4)</p>	<p>Ir иридий</p> <p>0 1,28</p> <p>3+ 0,68</p> <p>4+ 0,63</p>	<p>Pt платина</p> <p>0 1,31</p> <p>2+ 0,80</p> <p>4+ 0,63</p>	
<p>Nd неодим</p> <p>0 1,73</p> <p>2+ 1,29(КЧ8)</p> <p>3+ 0,98</p>	<p>Pm прометий</p> <p>0 1,72</p> <p>3+ 0,97</p>	<p>Sm самарий</p> <p>0 1,71</p> <p>2+ 1,22(КЧ7)</p> <p>3+ 0,96</p>	<p>Eu европий</p> <p>0 1,89</p> <p>2+ 1,17</p> <p>3+ 0,95</p>	<p>Gd гадолиний</p> <p>0 1,71</p> <p>3+ 0,94</p>	
<p>U уран</p> <p>0 1,45</p> <p>3+ 1,03</p> <p>4+ 0,89</p> <p>5+ 0,76</p> <p>6+ 0,73</p>	<p>Np нептуний</p> <p>0 1,43</p>	<p>Pu плутоний</p> <p>0 1,42</p>	<p>Am америций</p> <p>0 1,41</p>	<p>Cm кюрий</p>	

Ю. К. Егоров-Тисменко
Г. П. Литвиноская
Ю. Г. Загальская

КРИСТАЛЛО- ГРАФИЯ

