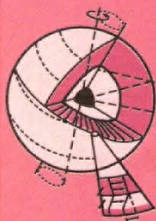


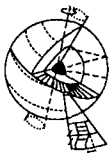
Ю. К. ЕГОРОВ-ТИСМЕНКО



КРИСТАЛЛОГРАФИЯ И КРИСТАЛЛОХИМИЯ



УНИВЕРСИТЕТ
КНИЖНЫЙ ДОМ



Посвящается 250-летию
Московского государственного университета

Ю. К. ЕГОРОВ-ТИСМЕНКО

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ И КРИСТАЛЛОХИМИЯ

УЧЕБНИК

Допущено Министерством образования и науки
Российской Федерации в качестве учебника
для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по специальности «Геология»



УНИВЕРСИТЕТ
книжный дом

Москва
2005

УДК 548.0
ББК 26.303
Е30

Р е ц е н з е н т ы:

Профессор кафедры «Физика и химия твердого тела» Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова, доктор химических наук *Г. М. Кузьмичева*;

Ведущий научный сотрудник Института металлургии и материаловедения РАН, доктор физико-математических наук *А. В. Аракчеева*

На обложке — кристаллы кальцита.

Фото М. А. Богомолова

Егоров-Тисменко Ю. К.

Е30 Кристаллография и кристаллохимия: учебник / Ю. К. Егоров-Тисменко; под ред. академика В. С. Урусова. — М.: КДУ, 2005. — 592 с.: ил.

ISBN 5-98227-095-4

В учебнике в краткой и доступной форме изложены современные представления об основах классической кристаллографии, кристаллохимии, кристаллофизики: о симметрии, морфологии и структуре кристаллов, физических свойствах и связи со строением кристаллов, основе учения о росте, особенностях реальных кристаллов, а также о методах исследования кристаллов. Учебник содержит задачи и упражнения, охватывающие широкий круг вопросов по кристаллографии. Отвечает государственным образовательным стандартам.

Учебник написан для студентов, обучающихся по геологическим специальностям университетов и других высших учебных заведений, осваивающих как краткий, так и расширенный курс «Кристаллография и кристаллохимия».

УДК 548.0
ББК 26.303

ISBN 5-98227-095-4

© Егоров-Тисменко Ю. К., 2005
© Издательство «КДУ», 2005

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора	8
Глава 1. Введение в науку	10
1.1. Понятие симметрии	11
1.2. История развития кристаллографии как науки.....	16
1.3. Заключение	44
Глава 2. Симметрия кристаллов	45
2.1. Кристаллическое вещество.....	45
2.2. Операции и элементы симметрии кристаллов	48
2.2.1. Элементы симметрии I рода.....	49
2.2.2. Элементы симметрии II рода.....	53
2.3. Методы проецирования кристаллов	59
2.3.1. Сферические проекции	59
2.3.2. Стереографические проекции.....	61
2.3.3. Гномостереографические проекции.....	64
2.3.4. Таутозональные грани. Понятие зон (поясов).....	66
2.3.5. Сетка Вульфа	68
2.3.6. Примеры задач, решаемых с помощью сетки Вульфа.....	71
2.4. Различные способы представления симметрических операций.....	76
2.4.1. Модельный способ представления симметрических операций	77
2.4.2. Координатный метод представления симметрических операций	78
2.4.3. Представление симметрических операций путем преобразования координатной системы	80
2.5. Основные положения теории групп.....	87
2.6. Взаимодействия симметрических операций (элементов симметрии)	91
2.6.1. Осевая теорема Эйлера	92
2.6.2. Основы сферической тригонометрии и ее основные формулы	95
2.6.3. Частные случаи теоремы Эйлера.....	103
2.6.4. Использование теоремы Эйлера для решения конкретных кристаллографических задач	108
2.7. Обозначения групп симметрии по А. Шенфлису.....	119
2.8. Кристаллографические координатные системы	121
2.8.1. Кристаллографические категории	123
2.8.2. Кристаллографические системы (сингонии).....	123

2.9. Международные обозначения классов симметрии (символика Германна—Могена).....	130
2.9.1. Символы групп низшей категории	132
2.9.2. Символы групп средней категории.....	133
2.9.3. Символы групп высшей категории.....	134
2.10. Кристаллографические группы антисимметрии (шубниковские группы)	135
2.10.1. Общие сведения.....	135
2.10.2. Вывод точечных групп антисимметрии — групп смешанной полярности	141
Глава 3. Символы граней и ребер кристаллов	146
3.1. Символы граней кристаллов. Закон рациональности отношений параметров граней кристаллов — закон Гаюи.....	146
3.1.1. Единичные грани в кристаллах разных сингоний.....	150
3.1.2. Определение символов граней при отсутствии в кристалле единичной грани	152
3.2. Символы ребер кристаллов. Их определение	157
3.3. Закон зон (поясов) — закон Вейсса.....	161
3.3.1. Связь между символами граней и ребер кристалла	162
3.3.2. Графический метод определения символов граней и ребер кристаллов.....	165
Глава 4. Простые формы кристаллов	172
4.1. Общие представления	172
4.2. Вывод простых форм кристаллов в классах низшей и средней категорий	176
4.2.1. Простые формы кристаллов в классах $C_n = L_n$	177
4.2.2. Простые формы кристаллов в классах $C_{nr} = L_n nP$	177
4.2.3. Простые формы кристаллов в классах $C_{nh} = L_n P_{\perp}(C)$ и $D_{nh} = L_n nL_2 nP_{\parallel} P_{\perp}(C)$	179
4.2.4. Простые формы кристаллов в классах $D_n = L_n nL_2$	182
4.2.5. Простые формы кристаллов в классах $S_{2n} = \bar{L}_2, \bar{L}_4, \bar{L}_6$	184
4.2.6. Простые формы кристаллов в классах $D_{nd} = \bar{L}_{2n} nL_2 nP_{\parallel}$	185
4.3. Вывод простых форм кристаллов в классах высшей категории — кубической сингонии	185
4.3.1. Основные простые формы $\{100\}$, $\{111\}$, $\{11\bar{1}\}$ и $\{110\}$	186
4.3.2. Простые формы $\{hk0\}$ — производные куба (гексаэдра)	188
4.3.3. Простые формы $\{hhl\}$ ($h > l$) — производные октаэдра и тетраэдра.....	189
4.3.4. Простые формы $\{hll\}$ ($h > l$) — производные октаэдра (тетраэдра) или гексаэдра.....	190
4.3.5. Общие простые формы кристаллов кубической сингонии — $\{hkl\}$	191
4.4. Гониометрия	195

Глава 5. Рост кристаллов (кристаллогенезис)	200
5.1. Общие сведения об образовании кристаллов	200
5.1.1. Образование кристаллов в природе.....	200
5.1.2. Причины и условия образования кристаллов.....	202
5.1.3. Краткая история получения искусственных кристаллов	204
5.2. Механизмы роста кристаллов	205
5.3. Структурные дефекты в кристаллах	209
5.4. Факторы, влияющие на внешний облик кристаллов.....	212
5.5. Морфологические особенности реальных кристаллов	219
5.5.1. Скульптура граней кристалла.....	219
5.5.2. Формы роста кристаллов	221
5.5.3. Сrostки кристаллов	224
5.5.4. Симметрия двойников. Использование теории антисимметрии для описания двойников кристаллов.....	232
5.6. Краткие сведения о методах выращивания кристаллов	235
5.6.1. Методы выращивания кристаллов из растворов	236
5.6.2. Выращивание кристаллов из растворов в высокотемпературных расплавах — метод кристаллизации из раствора в расплаве.....	245
5.6.3. Методы выращивания кристаллов из расплава	248
5.6.4. Методы выращивания кристаллов из газовой (паровой) фазы	253
Глава 6. Основы кристаллохимии	260
6.1. Предмет кристаллохимии. Исторические сведения. Задачи, решаемые кристаллохимией	260
6.2. Симметрия кристаллических структур.....	263
6.2.1. Пространственная решетка.....	263
6.2.2. Ячейки Браве — элементарные ячейки	268
6.2.3. Типы решеток Браве.....	271
6.2.4. Трансляционные элементы симметрии	280
6.2.5. Пространственные (федоровские) группы симметрии	287
6.3. Координационные числа, координационные полиэдры, число формульных единиц	304
6.3.1. Координационное число (КЧ).....	305
6.3.2. Координационные полиэдры (КП).....	307
6.3.3. Число формульных единиц (Z).....	309
6.3.4. Словесное описание кристаллической структуры	310
6.4. Типы химической связи в кристаллах.....	311
6.4.1. Металлическая связь	312
6.4.2. Ионная связь.....	313
6.4.3. Ковалентная связь.....	314
6.4.4. Ван-дер-ваальсова связь	316
6.4.5. Водородная связь	317
6.4.6. Классификация кристаллических структур на основе локализованных в них типов химической связи.....	318

6.5.	Геометрический характер структуры	319
6.6.	Плотнейшие шаровые упаковки в кристаллах	324
6.6.1.	Теория плотнейших упаковок.....	325
6.6.2.	Симметрия плотноупакованного слоя.....	329
6.6.3.	Симметрия двухслойной гексагональной плотнейшей упаковки	330
6.6.4.	Симметрия трехслойной (кубической) плотнейшей упаковки	336
6.6.5.	Пустоты в плотнейших упаковках. Их расположение и симметрия.....	339
6.6.6.	Полиэдрический метод изображения кристаллических структур (метод Полинга–Белова).....	343
6.6.7.	Симметрия многослойных плотнейших упаковок.....	344
6.6.8.	Примеры структур, построенных на основе плотнейших упаковок.....	351
6.6.9.	Примеры кристаллических структур без плотнейших упаковок.....	377
6.7.	Изоструктурность, изотипия, гетеротипия.....	390
6.8.	Кристаллохимические радиусы	394
6.8.1.	Металлические радиусы	396
6.8.2.	Ионные радиусы	397
6.8.3.	Геометрические пределы устойчивости кристаллических структур.....	401
6.8.4.	Ковалентные радиусы.....	403
6.8.5.	Ван-дер-ваальсовы радиусы	404
6.9.	Основные категории кристаллохимии	405
6.9.1.	Морфотропия	406
6.9.2.	Полиморфизм	407
6.9.3.	Политипия	412
6.9.4.	Изоморфизм	413
6.10.	Основы кристаллохимии силикатов.....	418
6.10.1.	История становления кристаллохимии силикатов.....	419
6.10.2.	Классификация силикатов.....	423
6.10.3.	Силикаты с конечными кремнекислородными мотивами — островные силикаты.....	424
6.10.4.	Силикаты с бесконечными кремнекислородными мотивами	436
6.11.	Структура и свойства льда.....	452
Глава 7.	Физические свойства минералов	456
7.1.	Общие сведения.....	456
7.2.	Скалярные, векторные и тензорные свойства	460
7.2.1.	Понятие тензора	460
7.2.2.	Плотность кристаллов.....	464
7.2.3.	Механические свойства кристаллов.....	466
7.2.4.	Тепловые свойства кристаллов.....	474

7.2.5. Оптические свойства кристаллов.....	475
7.2.6. Электрические свойства кристаллов.....	489
7.2.7. Магнитные свойства кристаллов.....	493
Глава 8. Методы исследования внутреннего строения кристаллов.....	497
8.1. Общие сведения.....	497
8.2. Дифракционные методы исследования вещества.....	498
8.2.1. Рентгеновские методы.....	498
8.2.2. Электронография.....	519
8.2.3. Нейтронография.....	521
8.3. Спектроскопические методы.....	521
8.3.1. Оптическая спектроскопия.....	522
8.3.2. Инфракрасная и рамановская спектроскопия.....	523
8.3.3. Рентгеноспектральные методы анализа. Рентгеновский микроанализатор.....	523
8.3.4. Электронный парамагнитный резонанс.....	524
8.3.5. Ядерный магнитный резонанс.....	525
8.3.6. Ядерный гамма-резонанс — эффект Мессбауэра.....	526
Упражнения.....	527
Предметный указатель.....	559
Список литературы.....	583
Приложение.....	586

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА

Новый учебник по кристаллографии выходит в свет в год 250-летнего юбилея Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова. Двести лет преподавания минералогии (с 1804 г.) в этом первом и главном университете России неразрывно связаны с изложением основ кристаллографии, которая в течение почти всего XIX в. выполняла роль первых глав этой науки. Только в самом конце XIX в., когда преподавание минералогии в Московском университете возглавил великий естествоиспытатель В. И. Вернадский, он (вероятно, впервые в мире) разделил этот курс на два самостоятельных раздела: минералогию и кристаллографию. Для окончательного закрепления этого нового статуса кристаллографии Вернадский издал в 1904 г. свой известный курс «Основы кристаллографии», который подводил итог первому столетию истории классической кристаллографической науки. А чуть позже пригласил для преподавания профессионального кристаллографа Г. В. Вульфа. Последнему принадлежит ряд блестящих работ по кристаллографии нового этапа ее развития, ознаменованного открытием Е. С. Федоровым пространственных групп симметрии в конце XIX в. и дифракции рентгеновских лучей М. Лауэ — в начале XX в.

Однако настоящего расцвета кристаллография достигла в середине XX в. после образования кафедры кристаллографии и кристаллохимии на геологическом факультете Московского университета. Вторая половина недавно закончившегося века была отмечена изданием и переизданием целого ряда известных учебников по кристаллографии и кристаллохимии, написанных преподавателями кафедры. Неполный перечень этих книг приводится в списке рекомендованной литературы. По ним учились сотни выпускников кафедры кристаллографии и кристаллохимии, а также многие сотни или даже тысячи студентов, аспирантов и сотрудников других вузов и научных институтов. В целом ряде более поздних изданий принимал активное участие и Ю. К. Егоров-Тисменко, автор книги, которую предваряет это предисловие.

Сейчас автор предлагает читателю — студенту, обучающемуся по геологическим, геохимическим, химическим, почвоведческим и металлургическим специальностям новый вариант учебника кристаллографии, который отличается от предыдущих прежде всего широтой охвата этого предмета. Он подробно излагает как обязательный раздел — симметрию кристаллических объектов (гл. 2–4), так и менее традиционные для таких

учебников темы — рост (гл. 5) и свойства кристаллов (гл. 7). Что же касается внутреннего атомного строения кристаллов и их пространственной симметрии, то гл. 6, посвященная основам науки об атомном строении кристаллов — кристаллохимии, вообще составляет по объему более трети учебника. Обширный и систематический обзор методов исследования кристаллов приведен в гл. 8.

Нужно подчеркнуть, что автор нового учебника, творчески перерабатывающий весь накопленный ранее опыт, тем не менее использует традиционный и выдержавший испытание временем педагогический прием: он избегает сложных математических или дедуктивных логических доказательств, предпочитая идти проверенным индуктивным путем. Во всех случаях, когда математические операции необходимы, автор включает в текст специальные разделы, посвященные основам теории группы (гл. 2.5), тензорной алгебре (7.2), сферической тригонометрии (2.6) и др. Это позволяет студенту, не имеющему специальной и углубленной математической подготовки, полностью усвоить материал учебника и использовать его в самостоятельных занятиях, чему должны в большой степени способствовать многочисленные рисунки и помещенные в конце учебника упражнения и задачи. Таким образом, можно без особого риска утверждать, что новая «Кристаллография» является исчерпывающим учебным пособием, содержащим начальные знания из всех областей этой науки на ее современном этапе.

Автор и редактор надеются, что этот их труд будет достаточно долго служить подготовке новых поколений специалистов, нуждающихся в основах кристаллографических знаний, где бы они им ни пригодились — в научной и практической работе, в повседневной жизни и т. д.

Академик В. С. Урусов

Глава 1

ВВЕДЕНИЕ В НАУКУ

Кристаллография — одна из главных фундаментальных наук о Земле, ее веществе. Это наука не только о кристаллах — о процессах их образования, об их внешней форме, внутреннем строении и физических свойствах, — но и о закономерностях развития Земли, ее формы, о процессах, происходящих в глубинах геосфер.

Во всем мире кристаллографические знания приобретают все большее значение. Практически все научные и технические достижения последнего времени (компьютерная техника, электронная микроскопия, квазикристаллы, высокотемпературные сверхпроводники и т. д.) непосредственно связаны с кристаллографией. И без знания кристаллографических законов трудно понять и оценить новейшие научные открытия.

Своим зарождением кристаллография обязана наблюдению и изучению природных объектов: минералов и сложенных ими горных пород. Поэтому можно считать, что в становлении кристаллографии как науки большую роль сыграла геология, вернее, геологи. Действительно, долгое время эта дисциплина была как бы частью геологии, а точнее — минералогии («История минералогии есть история всех прочих наук», — писал в 1798 г. *В. М. Севергин*). Однако впоследствии кристаллография выделилась в самостоятельную область знаний, и в настоящее время невозможно даже представить себе ни одну геологическую науку без знания и широкого использования законов кристаллографии.

Положение современной кристаллографии во многом напоминает ситуацию с математикой, методы которой используются в многочисленных и самых разнообразных дисциплинах. Следует подчеркнуть, что кристаллография — вполне самостоятельная наука. Как и каждая наука, она обладает уникальным, только ей присущим методом — применительно к кристаллографии это *метод симметрии*, который является общим методом познания закономерностей развития Земли, ее вещества.

У любого материального объекта существуют симметричные уровни структурной организации, взаимодействующие с другими и проявляющиеся в системе свойств объекта и его взаимодействий со средой. Симметрия системы может быть скрыта на глубинных уровнях структурной организации, замаскирована случайной диссимметрией формы объекта.

Она может быть недоступной для непосредственного наблюдения. Но она существует в той или иной форме у всех материальных объектов! Таким образом, симметрия является главным свойством всякого кристалла. Применение законов симметрии составляет основу всех кристаллографических методов, что и делает кристаллографию самостоятельной наукой.

1.1. ПОНЯТИЕ СИММЕТРИИ

Прежде чем приступить к изучению основ кристаллографии как науки, необходимо уточнить само понятие *симметрия*.

Термин «симметрия» (от греч. *σῦμμετρία* — соразмерность, синонимы: однородность, пропорциональность, гармония), как предполагают, ввел в обиход *Пифагор* (VI в. до н. э.), обозначив им пространственную закономерность в расположении одинаковых фигур или их частей. Он же определил отклонение от симметрии как *асимметрию*.

Теоретической разработкой учения о симметрии до последнего времени занимались исключительно математики и кристаллографы. Крупнейший немецкий математик XX в. *Г. Вейль* (1885–1955) в своей последней книге «Симметрия» писал: «Симметрия есть идея, с помощью которой человек веками пытался объяснить и создать порядок, красоту и совершенство».

Интерес к пространственным закономерностям отразился и в религиозных обычаях древних, и в работах первых философов. Так, в IX в. до н. э. в Древнем Китае большое значение придавалось различным геометрическим фигурам, особенно кругу как самой совершенной фигуре. Именно поэтому жилище богов — небо — в представлении древних китайцев являло собой круг.

Философы Древней Греции использовали симметрию в своих натурфилософских теориях. Так, древнегреческий философ *Анаксимандр* (VI в. до н. э.) в своей космологической теории воспользовался понятием «симметрия» в смысле «равновесие», поместив Землю в форме сплюснутого цилиндра в центре мира, т. е. симметрично относительно периферии. Анаксимандр считал, что Земля неподвижна, поскольку силы, действующие на нее, уравновешиваются, — и, таким образом, у нее нет оснований двигаться куда-либо.

Попытки объединить принцип симметрии с христианским понятием Троиства (Бог Отец, Бог Сын, Бог Святой Дух) — основным принципом унификации наших представлений о мире — предпринимаются с давних пор. Раннехристианский принцип Троиства своими корнями уходит к Древнему Египту и учению Пифагора и хорошо известен как «Всевидящее Око» (рис. 1.1) — образное воплощение идеи единства

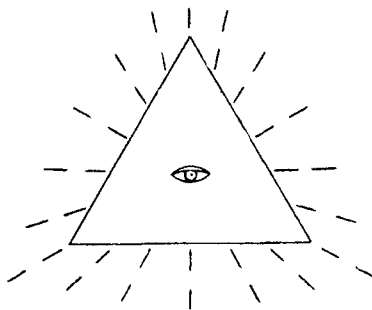


Рис. 1.1. Символ Троициства

(треугольник), света (сияние) и жизни (глаз) в их нераздельной сущности. В науке ту же объединяющую роль выполняет принцип симметрии. Связь между фундаментальными научными понятиями и догмой Троициства не проста. Издревле в качестве примера некоторого подобия образу Троициства указывали на трехмерность пространства и троичность разделения времени (прошлое, настоящее и будущее). В философском плане это одна из животрепещущих проблем естествознания, которой посвящены работы *Аристотеля* (384–322 до н. э.), *А. Эйнштейна* (1879–1955), русских религиозных философов *П. А. Флоренского* (1882–1937) и *С. Н. Булгакова* (1871–1944) и др. В обыденном же представлении симметрия понимается как гармония пропорций.

Слово «симметрия» употребляется в двух значениях. С одной стороны, симметричное — это нечто, обладающее хорошими пропорциями. И в этом смысле идея симметрии не ограничивается пространственными объектами. Ее синоним — «гармония» — используется в музыке, танце, архитектуре, поэзии, геометрии и т. д. С другой стороны, образ весов (рис. 1.2) подводит нас ко второму смыслу, в котором употребляется это слово, — билатеральная (двусторонняя), т. е. зеркальная симметрия. А это уже строго геометрическое понятие. Тело (пространственный образ) может быть симметрично относительно либо данной плоскости, либо прямой линии (рис. 1.3). Одна часть весов как бы уравнивает другую часть. И в этом смысле симметрия символизирует покой, отсутствие движения. Состояние равновесия объясняет тот факт, что зеркальная симметрия присуща общей организации природы. Но если нарушить равновесие, положив дополнительный груз на одну из чашек весов, то коромысла весов наклоняются, симметрия исчезает, появляется асимметрия, начинается движение.

Таким образом, сущность понятия «симметрия» заключается в закономерной повторяемости фигур (или их частей) в пространстве. И в этом смысле симметрия является свойством геометрических тел. Великий русский кристаллограф *Е. С. Федоров* в 1901 г. писал: «Симметрия — это

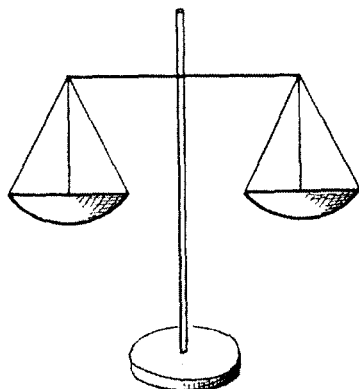


Рис. 1.2. Образ весов, иллюстрирующий зеркальную симметрию

свойство геометрических тел повторять свои части или, выражаясь точнее, свойство их в различных положениях приходить в совмещение с первоначальным положением».

На заре своей культуры люди уже имели представление о симметрии и использовали ее в рисунках, в предметах быта, в строительстве. Однако применение симметрии было скорее интуитивным, чем основанным на точном знании ее законов. И ответ на вопрос, почему значительная часть курса «Кристаллография» учебной программы геологического факультета отводится подробному изучению законов симметрии, выявлению элементов и операций симметрии, состоит в том, что трудно найти такой аспект геологии — от субмикроскопического мира атомных структур минералов до гигантских масштабов дрейфующих плит размером в континенты, — который в той или иной степени не был бы связан с учением о симметрии — учением, вышедшим в настоящее время далеко за рамки собственно науки о кристаллах. Студенты, прослушав лекции по множеству геологических дисциплин, с удивлением осознают, что принципы симметрии не только

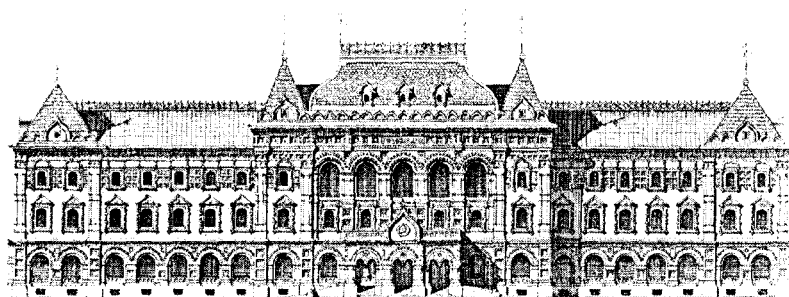


Рис. 1.3. Фасад здания Городской думы в Москве (арх. Д. Н. Чичагов) обладает зеркальной (билатеральной) симметрией

служат тем универсальным средством, с помощью которого можно понять процессы, изучаемые различными дисциплинами, но и позволяют объединить разрозненные детали во всеобъемлющую модель динамики Земли.

Симметрия геологических образований подчиняется, в общем, тем же законам, которые хорошо известны в геометрии и кристаллографии. В частности, она является неотъемлемой частью методологии и терминологии литологов — специалистов, занимающихся проблемами образования осадков и осадочных пород, палеонтологов, геоморфологов и т. д.

Например, рябь на песке, образовавшаяся в наши дни, или рябь на песчанике, сохранившаяся с глубокой древности, может быть симметричной и асимметричной. Наличие симметрии либо асимметрии вызвано характером течения того флюида, который привел к образованию ряби. Тем самым установление симметрии или ее отсутствия в такой детали рельефа, как рябь, может оказаться полезным при реконструкции окружающей среды той далекой эпохи, когда образовывались песчаные отложения.

Из вводного курса палеонтологии студенты узнают, как по ориентации единственной плоскости симметрии, которой обладает организм, отличить двустворчатых моллюсков от брюхоногих (брахиопод) (рис. 1.4). Геолог, изучающий структуру земной коры, при рассмотрении слоев обнаруживает, симметрична или асимметрична та или иная складка (рис. 1.5), и, сопоставляя и анализируя многие складки и складчатые структуры, устанавливает характер складчатости данного района. Геоморфолог, гляциолог, геофизик (исследующий внутреннее строение Земли по отражению и преломлению сейсмических волн), минералог (изучающий кристаллы минералов при помощи оптических приборов) — все эти специалисты должны досконально знать в основные принципы симметрии и уметь применять их в повседневной работе.

Если учесть, сколь органично вплетаются принципы симметрии в ткань геологической науки, то нельзя не признать, что одно из самых поразительных и значительных достижений геологии — открытие плоскости симметрии — хорошо согласуется с всепроникающим характером симметрии. Ожесточенные дискуссии о причинах горообразования и существующего ныне распределения материков и океанов, а также о возрасте и неизменности океанов велись с самого начала современного периода в развитии геологии. Океанографические исследования прошлого века обнаружили на дне каждого океана одиночные хребты или системы хребтов — так называемые срединно-океанические хребты, нередко (как, например, у берегов Исландии) связанные с вулканической деятельностью. Геофизические съемки океанических бассейнов выявили система-

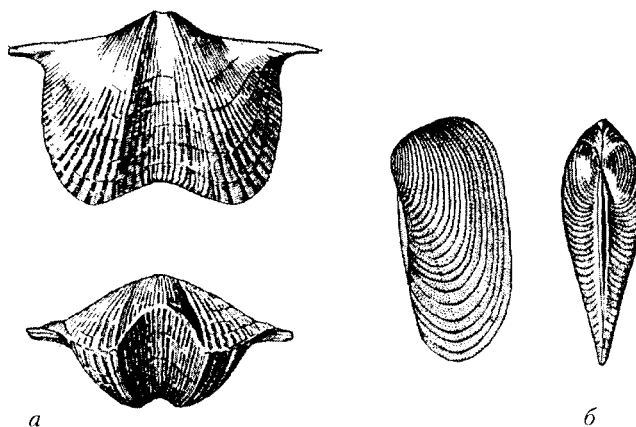


Рис. 1.4. Двустворчатые раковины с плоскостью симметрии: *а* — перпендикулярной створкам (класс брахиопод); *б* — проходящей между створками (класс двустворчатых моллюсков)

тические аномалии магнитного поля в направлениях, параллельных подводным хребтам.

Знаменательной вехой в изучении Мирового океана стало открытие интересного явления, заключающегося в том, что через подводные хребты проходят своеобразные «плоскости симметрии» (рис. 1.6). Аномалии по одну сторону хребта оказались зеркальными отражениями аномалий по другую его сторону. Возраст потухших вулканов, так же как и аномалий, в противоположные стороны от хребта увеличивается симметрично по мере удаления от него. По обе стороны хребта как бы установлены ленточные конвейеры, уносящие от его гребня материал земной коры. Такая «матрацевидная» картина магнитного поля и ее симметричность были объяснены разрастанием, *спрединг* (от англ. *spread* — разрастание, расширение) океанического дна.

После этих открытий концепция дрейфа континентов перестала казаться сомнительной и послужила основой геологических исследований

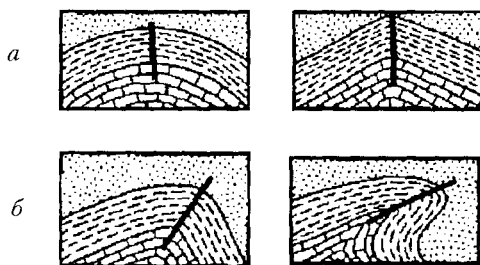


Рис. 1.5. Формы складок в поперечном разрезе: *а* — симметричные; *б* — асимметричные

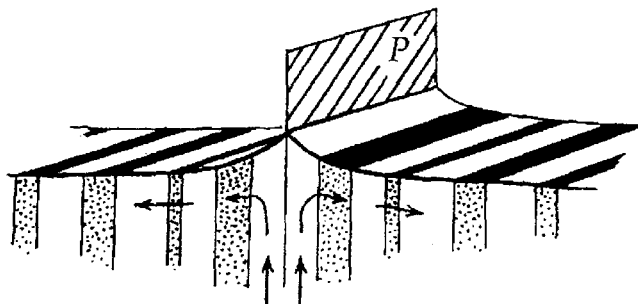


Рис. 1.6. Схема срединно-океанического хребта, через который проходит зеркальная плоскость симметрии (*P*)

в 70-х гг. XX в. Таким образом, выявление плоскости симметрии наметило целое направление в развитии науки и послужило стимулом к разветвлению работ в невиданных ранее масштабах.

Симметричные закономерности нередко скрыты от глаз наблюдателя, а это означает, что в этом случае он проходит мимо взаимосвязей, поддерживаемых «через симметрию», между геологией, химией, биологией, математикой и другими науками, описывающими явления нашего мира. Симметрия служит нитью, связывающей искусство и науку, художника и ученого. Приложения ее поистине неисчерпаемы. В круг исследований симметрии входят объекты от мельчайших атомов до ее глобальных аспектов — симметрии земного шара, его оболочек, симметрии Вселенной!

1.2. ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ КРИСТАЛЛОГРАФИИ КАК НАУКИ

Особенно ярко законы симметрии реализуются в кристаллическом веществе. А так как кристаллическое состояние — это основная форма существования твердых тел, то именно кристаллы минералов являются предметом пристального изучения кристаллографов.

Мир кристаллов поражает своим разнообразием. К настоящему времени открыто более 4 тыс. минеральных видов, поэтому, чтобы разобраться в таком многообразии, следует установить то общее, что объединяет минералы, — их кристаллическую сущность. Прежде всего необходимо понять, в чем главная специфика кристаллических веществ, чем они отличаются от некристаллических образований. И лишь зная, как устроены кристаллы, как их строение связано с химическим составом, можно объяснить и даже предсказать те удивительные свойства кристаллов минералов, которые веками вызывали интерес людей.

Законы природы, относящиеся к возникновению, существованию и разрушению кристаллов минералов, изучает минералогия — одна из

ветвей науки о твердом теле. И кристаллография выступает в качестве одной из основ, на которой базируется минералогическая наука.

В интересной и своеобразной истории развития кристаллографии, как и в развитии любой другой науки, можно выделить три основных периода:

- ◆ первый — эмпирический (или собирательный) — почти до начала XIX в. — период постепенного накопления фактического материала, выявления и осмысления особенностей кристаллов;
- ◆ второй — теоретический (или объяснительный) — XIX в. — период интенсивного теоретического исследования форм и выявления законов внутреннего строения кристаллов;
- ◆ третий (современный) — прогностический — период быстрого подъема, который можно охарактеризовать как экспериментальный с отчетливым прикладным направлением. Это стадия, раскрывающая перспективы развития данной области знаний.

Действительно, кристаллография как наука развивалась неравномерно. С кристаллическим веществом люди столкнулись в глубокой древности. Со времен палеолита они добывали камни, использовали их полезные свойства, удивлялись и поражались их необыкновенной форме, цвету. Порой кристаллам приписывали магическую силу. Еще несколько веков назад в Китае при погребении умершему на язык клали амулет из агата, считавшегося символом воскрешения мертвых. Полагали, что ношение определенного камня сделает человека приятным в обществе, а его речь — осмысленной и выразительной; что кристаллы горного хрусталя предотвращают дурные сны, помогают в ведении судебных дел, врачуют от душевного расстройства и меланхолии и т. п.

К глубокой древности относятся и первые попытки на основе идей симметрии построить идеализированную модель Земли в целом и даже связать в единую гармоническую систему всю Вселенную с мельчайшими слагающимися ее частицами (атомами — семенами). Если Анаксимандру Земля представлялась в форме цилиндра, то первым, кто высказал гипотезу о шарообразной форме Земли, исходя из самой совершенной формы — сферы, воплощения гармонии и покоя, — по-видимому, был древнегреческий философ *Парменид* из Элеи (небольшой колонии на юге Италии). Идея симметрии была использована и атомистами. Так, *Демокрит* (V в. до н. э.) считал, что мир состоит из пустоты и атомов, из которых построены все тела и души. Мир как целое шарообразен. Небесные тела — шары, и движутся они по окружности.

Уместно также вспомнить космогеническую геометрию *Платона* (428–348 до н. э.), базировавшуюся на пяти высокосимметричных правильных многогранниках — платоновых телах — с одинаковыми гранями,

ребрами и вершинами. Четыре из них символизировали элементы, из которых строится мир (рис. 1.7): тетраэдр символизировал огонь, октаэдр — воздух, икосаэдр — воду, куб — землю. Пятый многогранник — додекаэдр — как бы соответствовал очертаниям Вселенной, являясь символом небесной сферы, т. е. квинтэссенцией небесной материи. Согласно логике древнегреческих философов, чтобы уничтожить воду (икосаэдр с 20 гранями), необходимы одна часть огня (тетраэдр с четырьмя гранями) и две части воздуха (два октаэдра с восемью гранями каждый), так как число граней икосаэдра $20 = 4 + (8 \cdot 2)$.

Согласно теории Платона некоторые металлы, например золото и медь, представляют собой смесь воды и земли. Философ писал: «Из чистой земли образуются камни — более красивые и прозрачные, если они состояются из одинаковых и размерных частей, менее красивые, когда они обладают противоположными свойствами».

Много позже, почти через 20 веков, немецкий математик и астроном *И. Кеплер* (1571–1630) в своей книге «Гармония мира», опубликованной в 1597 г., попытался, исходя из единого геометрического принципа, рассчитать число орбит, их относительные размеры и характер движения планет и тем самым раскрыть замысел самого Творца. Используя платоновы тела для размещения известных к тому времени шести планет с пятью промежутками между ними, он предложил чертеж (рис. 1.8), на котором представил механизм, ведающий расположением планет. Сначала он описал вокруг Солнца самый большой шар — орбиту, по которой движется Сатурн. В шар вписал куб, а в куб — снова шар, который определяет орбиту Юпитера. В него, в свою очередь, был вписан тетраэдр, в тетраэдр — снова шар (орбита Марса), далее располагались додекаэдр и в нем шар, определяющий орбиту Земли, и т. д. Между орбитами Земли и Венеры размещался икосаэдр, между Венерой и Меркурием — октаэдр. Кеплер ничего не знал об открытых значительно позже внешних планетах — Уране (1781), Нептуне (1846) и Плутоне (1930). Однако в своих попытках отыскать причины именно такого порядка платоновых тел он проводил параллель между геометрией Солнечной

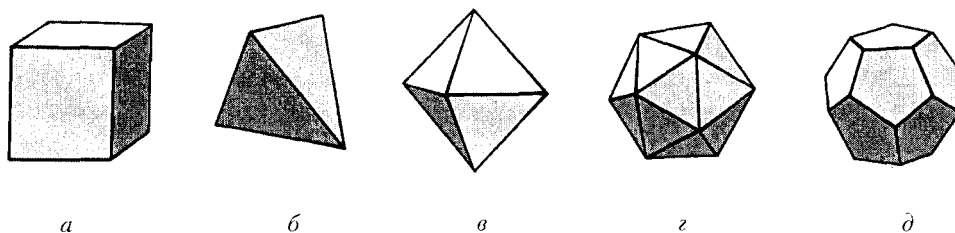


Рис. 1.7. Пять правильных многогранников — платоновых тел: *a* — гексаэдр (куб), *б* — тетраэдр, *в* — октаэдр, *z* — икосаэдр, *д* — додекаэдр

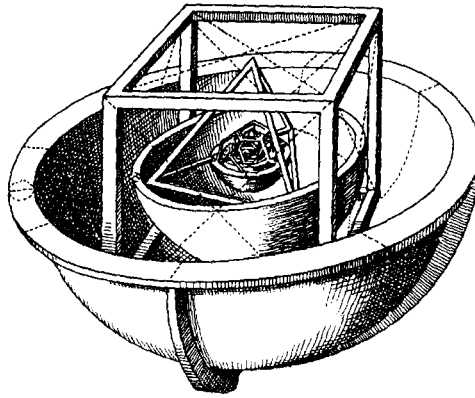


Рис. 1.8. Построение *И. Кеплера* — шесть сфер, соответствующие орбитам шести планет: Сатурна, Юпитера, Марса, Земли, Венеры и Меркурия, разделенные кубом, тетраэдром, додекаэдром, октаэдром и икосаэдром

системы и свойствами правильных тел, считая при этом геометрию «прообразом красоты мира».

Со времен древнегреческих философов правильные многогранники считались не более чем игрушкой для математиков, не имеющей никакого практического значения. Однако в свете последних научных достижений платоновский четырехэлементный мир не кажется более таким уж абсурдным. Оказалось, что экстремальные свойства правильных многогранников, т. е. их способность ограничивать собой объем больший, чем у любого другого тела с тем же числом граней, или, иными словами, иметь наименьшую поверхность среди всех тел с тем же объемом и числом сторон, сделали их «выгодными» фигурами, широко «используемыми» и живыми организмами — так, формы правильных многогранников присутствуют радиоляриям¹ (рис. 1.9), а также вирусам — мельчайшим из организмов, настолько простым, что до сих пор неясно, относить их к живой или неживой природе.

Первым шагом на пути к познанию глобальной симметрии нашей планеты следует, по-видимому, считать наблюдения Аристотеля, свидетельствующие о шарообразности Земли. Значительно позже в работах *И. Ньютона* (1643–1727) и других естествоиспытателей было отмечено постепенное снижение собственной симметрии Земли по мере уточнения ее формы: от шара — к эллипсоиду вращения, далее к трехосному эллипсоиду и в конце концов — к геоиду более сложной формы, определенной уже с помощью искусственных спутников. Перечисленные

¹ *Радиолярии* — микроскопические (размером от 40 мкм до 1 мм) морские организмы с наружным минеральным скелетом, состоящим из кремнезема.

степени приближения к реальной форме планеты имеют определенный физический смысл и отражают динамику формирования фигуры Земли, т. е. природу формирующих ее сил.

В самом деле: сферическая форма обусловлена гравитационным полем Земли. И если бы было возможно изолировать Землю от всех других воздействий космических тел, она имела бы форму идеального шара с симметрией $\infty L_{\infty} \cdot \infty P \cdot C$, обладающего бесконечным числом осей бесконечного порядка (∞L_{∞}), бесконечным количеством плоскостей симметрии (∞P) и центром симметрии (C) (обозначения элементов симметрии см. в параграфах 2.2.1 и 2.2.2).

Форма эллипсоида вращения обусловлена вращением Земли вокруг ее географической оси. Центробежные силы растягивают планету в экваториальной плоскости. Следовательно, если бы на Землю действовали только ее гравитационное поле и вращение, она имела бы форму идеального эллипсоида вращения с симметрией $L_{\infty} \cdot \infty P \cdot P' \cdot C$, где L_{∞} — единственная ось вращения (ось бесконечного порядка), P' — экваториальная плоскость симметрии.

Кроме общей формы геоида симметрии $L_{\infty} P C$ подчиняются климатическая и почвенная зональности земного шара, а также широтное распределение геотектонических явлений. Большую роль в возникновении такой симметрии играет воздействие подвижных оболочек (водной — гидросферы

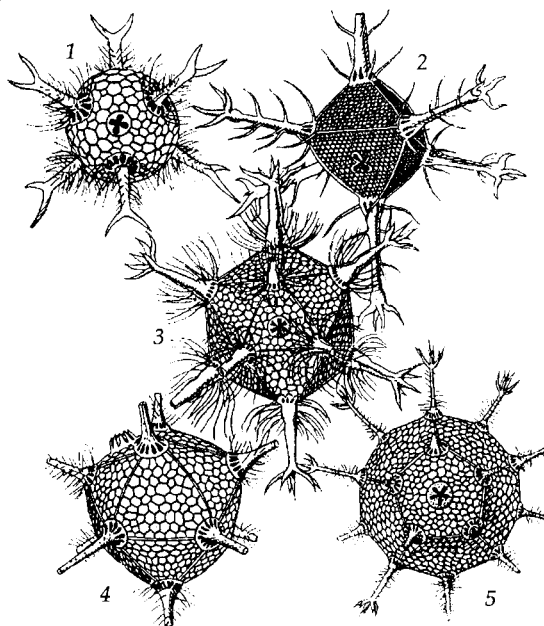


Рис. 1.9. Страница из «Челленджерской монографии» Э. Геккеля с изображением островов различных радиальностей в форме октаэдра (1, 2), икосаэдра (3, 4) и додекаэдра (5)

и воздушной — атмосферы) на каменную литосферу в условиях вращения Земли. Отсутствие меридиональных плоскостей симметрии наглядно иллюстрируется асимметричным очертанием континентов по широтным направлениям.

Искажение же формы эллипсоида вращения связано с воздействием гравитационных полей иных космических тел (наиболее значительны воздействия Солнца и Луны), а также влиянием других сил (например, электромагнитных сил взаимодействия материальных частиц и т. п.), противодействующих гравитационным силам. Изменение фигуры Земли под воздействием силовых полей, проскальзывающих по ее телу, ведет к перестройке электромагнитных связей в самом веществе Земли. Всякая же перестройка сопровождается напряжением, возникновением в веществе различных волн — звуковых, сейсмических и т. д. Интерференция этих волн может привести к некоторому приближению фигуры Земли к форме многогранника.

Недаром уже в 1829 г. французский геолог *Э. де Бомон* (1798–1874) высказал идею об икосаэдрической форме земного шара (см. рис. 1.7г). Он считал, что грани — это наиболее устойчивые области земной коры, 30 ребер совпадают с важнейшими хребтами и являются менее устойчивыми участками, вершины — наименее устойчивые участки, подвергающиеся сжатию и изломам.

В конце XIX в. *Л. Грин* и *А. Лаппарент* уподобили земной шар тетраэдру в чистом виде (рис. 1.7б), исходя из того, что тетраэдр при данном объеме имеет наибольшую поверхностную площадь и является той формой, «к которой тяготест земная кора при деформации». Гипотезы этих естествоиспытателей представляют сейчас лишь исторический интерес. Однако в 1962 г. кристаллограф *И. И. Шафрановский* (1907–1994) предложил модель Земли в виде комбинации двух тетраэдров.

Соратник и друг *В. И. Вернадского* геолог *Б. Л. Личков* в своем труде «К основам современной теории Земли» развил точку зрения космологов о том, что наша планета сформировалась из скопления астероидов и вначале напоминала не шар, а некое угловатое образование, но время и законы физики постепенно превратили ее в правильное геометрическое тело. Переходной формой к нынешнему геоиду мог быть додекаэдр, т. е. двенадцатигранник. Здесь уместно вспомнить идеи Платона. Он писал: «Земля, если взглянуть на нее сверху, похожа на мяч, сшитый из 12 кусков кожи».

Безусловно, все это не дает права считать гипотезу авторов научной теорией, ибо строгих доказательств и объяснений вышесказанному нет. Однако этот пример показывает, что мысли ученых все время возвращаются к правильным симметричным телам. Они пытаются найти те симметричные законы, которые позволяют связать в единое целое процессы,

проходящие на нашей планете, и с помощью этих законов определить место Земли во Вселенной.

Современный симметричный подход к объяснению мира и его эволюции, предложенный *А. В. Маликовым* в 1993 г., обнаруживает последовательные понижения ряда фундаментальных симметрий с возрастанием уровня организации Вселенной. Модель Маликова построена исходя из основополагающих данных теории большого взрыва и концепции структурных состояний энергии.

Перечислим основные элементы этой модели.

1. Первоначальное состояние — большой взрыв. Симметрия зарождающейся Вселенной максимальна (велика степень однородности — симметрия шара).

2. Возникновение частиц и античастиц в разной пропорции во Вселенной нарушает ее первоначальную симметрию (как равномерное распределение изюма в пудинге).

3. Глобальное понижение симметрии — возникновение асимметрии Вселенной (глобальное превышение числа частиц над античастицами).

4. Формирование сложноорганизованных космических макроструктур: иерархическое скручивание вещества. Образование морфологически разнесимметричных галактик.

5. Глобальная диссимметризация: скачкообразное понижение симметрии при возникновении органической жизни.

6. Возрастание степени организации живых форм на фоне понижения их морфологической симметрии.

Итак, налицо общекосмическая тенденция последовательного понижения фундаментальных симметрий, сопровождаемая структурным усложнением Вселенной.



Рис. 1.10. П. Кюри
(1859–1906)

В конце XIX в. (1894) *П. Кюри* (рис. 1.10) сформулировал очень важный для геологов *универсальный закон суперпозиции симметрии (диссимметрии)*, выявляющий зависимость результата воздействий на земной шар от симметрии этих воздействий: *в результате наложения нескольких явлений различной природы, каждое из которых обладает своей собственной симметрией, в одной и той же системе сохраняются лишь совпадающие элементы симметрии этих явлений*. То есть из элементов симметрии в итоге останутся только те, которые являются общими для всех явлений, взятых по отдельности.

Помимо того, что действие закона Кюри проявляется в общей форме Земли, оно также сказывается на внешней форме всех объектов, находящихся на поверхности планеты и испытывающих

воздействие земного тяготения. Поясним на примере. В природе встречаются *объекты двух типов симметрии*: о первом дает понятие древесный листок с одной плоскостью симметрии P (см. параграф 2.2.2) (рис. 1.11а), о втором — цветок ромашки с радиально-лучистой симметрией (веер плоскостей симметрии) (рис. 1.11б). Оказывается, все, что растет и движется по горизонтали или под углом к земной поверхности, характеризуется симметрией листка — листья, ветви, птицы, насекомые, животные. Все, что растет и движется по вертикали, т. е. вверх относительно земной поверхности, имеет симметрию цветка ($L_{\infty} \infty P$), где L_{∞} — поворотная ось симметрии (см. подробнее параграф 2.2.1).

Объясняется это тем, что все вокруг нас находится в поле земного тяготения и неминуемо несет отпечаток его воздействия. Сила тяжести имеет симметрию конуса — $L_{\infty} \cdot \infty P$. Следовательно, у всего, что растет вертикально, вектор роста совпадает с единственной осью симметрии конуса (L_{∞}) (рис. 1.11б); у всего, что растет горизонтально, общим элементом симметрии с вектором силы тяжести будет лишь одна вертикальная плоскость симметрии P (рис. 1.11а).

Этот принцип работает и на геологических объектах, поскольку они также подвержены земному тяготению. Например, форма вулканического конуса (рис. 1.12) полностью соответствует симметрии вектора земного тяготения; образования куполов, впадин, развивающихся по вертикали, имеют симметрию ромашки; горные валы, цепи, барханы наследуют симметрию листка. Понятие симметрии используется и при описании складок горных пород, текстур — ориентации кристаллов в горных породах.

Другим примером может служить процесс роста кристаллов. Видимая симметрия P возникает, когда кристалл растет на вертикальной стенке каменной породы, а потоки питающего раствора движутся вверх или вниз по трещине вдоль этой стенки. Здесь для отвесного потока можно найти плоскость симметрии, перпендикулярную стенке породы. Эта плоскость в случае ее совпадения с истинной (или внешней) плоскостью симметрии кристалла придает всему кристаллическому телу видимую

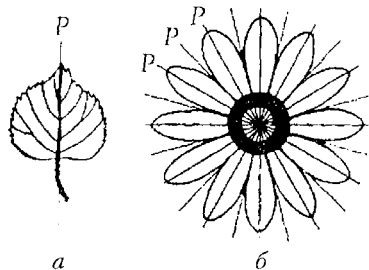


Рис. 1.11. Иллюстрация закона Кюри: лист обладает одной плоскостью симметрии — P (а), цветок — радиально-лучистой симметрией (б)

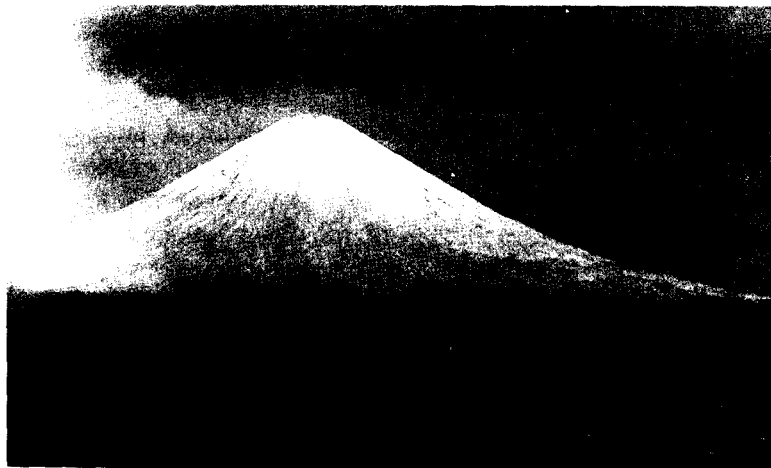


Рис. 1.12. Вулкан Ключевской. Камчатка (фото автора)

симметрию P . Именно при таких условиях образовался кварц, изображенный на рис. 1.13б. Идеальный же кристалл обладает более высокой симметрией (рис. 1.13а).

Данное явление, открытое кристаллографом *Г. Г. Леммлейном*, позволило геологу *А. А. Кораго* использовать искаженные кристаллы кварца для прогноза залегания хрусталеносных жил. Кристаллы с симметрией внешней формы P (рис. 1.13б) характеризуют круто падающие жилы, тогда как более высокая видимая симметрия (L_33P или L_66P) приурочена к полого падающим или горизонтальным гнездам (рис. 1.13а). Как видим, симметрия типа $L_n \cdot nP$ или P , столь характерная для поля земного тяготения, отчетливо проявляется и во внешней форме кристаллических тел.

Знание законов природной симметрии позволяет многое предвидеть. Например, если сила тяжести не играет главной роли в каком-то процессе (при развитии кристаллов или микроорганизмов во взвешенном состоянии — например, когда они находятся в жидкой среде), образуются шарообразные формы (к примеру, радиолярии, см. рис. 1.9). Если сила тяжести накладывает ограничения на форму тел, образуются искаженные формы. И наконец, если симметрия среды и собственная симметрия объектов различны, образуются асимметричные тела. Таким образом, форма кристаллов и организмов несет на себе следы каких-то воздействий, понижающих их симметрию. Если же кристалл выращивать в условиях, близких к идеальным, то он приобретет высокосимметричную форму¹.

¹ Следует подчеркнуть, что во всех геологических проявлениях речь идет о приближенной симметрии, или *псевдосимметрии*. Симметрия как таковая проявляется только при идеализации (схематизации) всех геологических объектов и явлений.

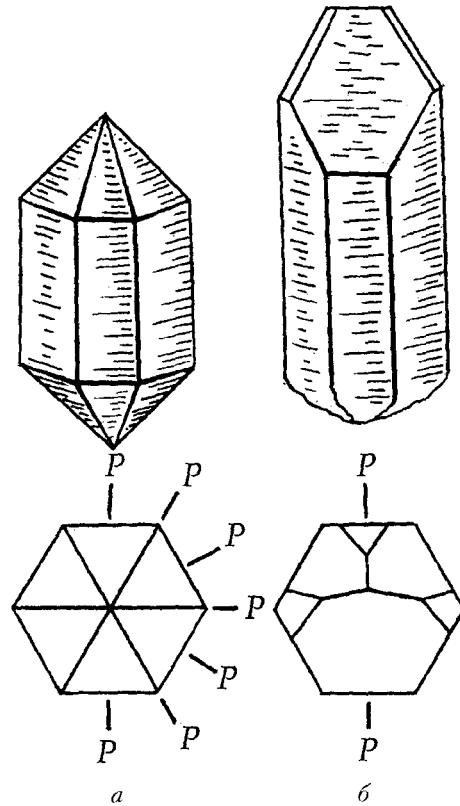


Рис. 1.13. Внешний вид и проекции сверху кристаллов кварца, выросших с вертикально (*а*) и наклонно (*б*) ориентированной главной осью. В первом случае направление роста совпадает с направлением вектора силы тяжести и кристалл приобретает радиально-лучистую симметрию; во втором — векторы роста и силы тяжести не совпадают и в кристалле реализуется лишь одна плоскость симметрии *P*

«Сотри случайные черты, и ты увидишь — мир прекрасен», — писал А. Блок. Так и в случае с кристаллом: если бы мы смогли убрать все искажения, которые он получил при внешних на него воздействиях, то увидели бы его прекрасную, удивительную, идеальную высокосимметричную форму.

Кроме закона Кюри, интересны обобщения М. В. Ломоносова (1711–1765), касающиеся неразрывной связи между положительными и отрицательными элементами земной поверхности (рельефа). М. В. Ломоносов писал: «Ибо, когда рождаются горы, должны купно происходить и доли». В этом высказывании ученого как бы предвосхищено еще одно симметричное понятие, «антисимметрия» (антиравенство), введенное

в науку *А. В. Шубниковым*. Под эту характеристику подходит такое явление, как асимметрия в фигуре Земли — «большая выпуклость Южного полушария Земли по сравнению с Северным»; предпочтительное расположение материков в Северном полушарии по сравнению с Южным; равенство площади суши (с материковым склоном) и площади Мирового океана; округлые очертания Антарктиды, окруженной морями, уравновешены океанической впадиной Северного полюса, обрамленной материками.

Интересную идею выдвинул геолог *М. А. Гончаров*, предположивший конвекцию земного вещества в Северном и Южном полушариях — восходящий поток вдоль оси Земли от Северного к Южному полюсу, объясняющий существование под Южным полюсом поднятия, под Северным — опускания (рис. 1.14).

Антисимметрия Земли подмечена и *Е. Е. Милановским*, обратившим внимание на существование четырех меридиональных поясов, расположенных через 90° — Срединно-Атлантического, Срединно-Индийского, Западно-Тихоокеанского, Восточно-Тихоокеанского. Тихий океан и окружающее его кольцо подвижного пояса делят земной шар на два полушария: Тихоокеанское, в пределах которого нет ни одного материка, и Индо-Атлантическое.

Шотландский математик и астроном *Дж. Грегори* (1638–1675) попытался проиллюстрировать подобные закономерности геометрической моделью в виде октаэдра, грани которого попеременно окрашены в два цвета (рис. 1.15). Если белые грани изображают сушу, то темные — океаны. И хотя предложенная модель, напоминающая старинные гипотезы

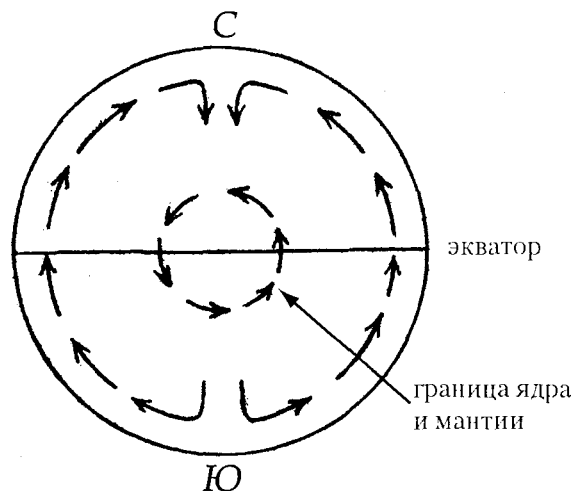


Рис. 1.14. Схема, иллюстрирующая конвекцию земного вещества в Северном и Южном полушариях

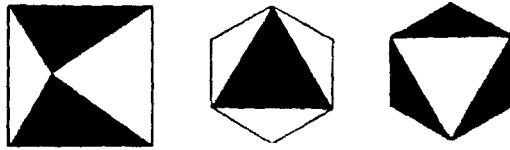


Рис. 1.15. Октаэдры с белыми и черными гранями в различных ракурсах

о полиэдричности Земли, сугубо идеализирована и упрощена, она наглядно выявляет основные закономерности в распределении воды и суши на земной поверхности.

Перечисленные симметричные подходы можно применить и к пространственному расположению месторождений полезных ископаемых, и ко многому другому, не касающемуся геологических объектов, в частности к произведениям искусства, архитектуры (рис. 1.16), музыке и т. д.



Рис. 1.16. Христианские соборы обладают зеркальной симметрией.
Церковь Новое Вознесение. Псков

Как видим, идея симметрии в науке и искусстве, выступающих в поразительном единстве, вполне сформировалась для выражения простоты, совершенства и гармонии. Однако наиболее продуктивным методом симметрии оказался при описании кристаллического вещества — кристаллов. И в этой области кристаллография выступает как одна из точных наук о вещественном составе земной коры. Поскольку земная кора на 95 % состоит из кристаллов минералов, естественно, следует изучить не только их удивительные формы, но и их строение. И тут на помощь исследователям приходит симметричный метод, ибо именно симметрия является одним из главных свойств, наиболее общей закономерностью, присущей строению и свойствам любого кристаллического вещества, включая строение основных строительных единиц кристаллических структур — атомов различных элементов.

Представления об атомах как о невидимых движущихся в пустоте мельчайших частицах, из которых состоят все материальные тела, зародились задолго до нашей эры в трудах древнегреческих мыслителей Демокрита и *Эпикура* (341–270 до н. э.). Однако, несмотря на то что первое письменное упоминание о кристаллах относится к 500–300 гг. до н. э., люди долгое время не могли объяснить причины удивительно правильной огранки природных кристаллов.

Например, долгое время кристаллы горного хрусталя принимали за устойчивую форму льда. Да и само слово «кристалл» произошло от греческого *κρῆσταλλος* (кристаллос), во времена легендарного древнегреческого поэта *Гомера* означавшего «прозрачный лед». Аристотель считал горный хрусталь новой формой льда, образовавшейся от «великой стужи». Однако после походов *Александра Македонского* (356–323 до н. э.) в Индию, страну с теплым климатом, где были найдены кристаллы других минералов, образование кристаллов стали связывать не с действием холода, а с силами божественного Солнца.

В то время кристаллами называли лишь прозрачные, хорошо ограниченные образования (кристаллы аквамарина, кварца и т. д.). Впоследствии этот термин был распространен на все остальные «угловатые» тела, даже непрозрачные, но тоже с природной многогранной формой.

Часто один и тот же исследователь, например римский естествоиспытатель *Плиний Старший* (24–79 н. э.), погибший при наблюдении извержения вулкана Везувия, с одной стороны, правильно и точно описывал форму кристаллов и свойства адамаса (алмаза), с другой — пытался объяснить их свойства потусторонней, божественной силой. Считалось, что алмаз защищает от врагов или что драконов камень — это вырезка из мозгов дракона, а рубин — это кровь дракона и т. п. Несмотря на то что Плиний отметил очень важное свойство кристаллов — их плоскогранность, науки как таковой о кристаллах еще не существовало.

В Средние века (конец V — середина XVII в.) в Европе, по многим сведениям, наблюдался застой научной мысли. Большую роль в это время сыграла религия, пытавшаяся объяснить непонятные на первый взгляд явления их божественным происхождением. Но человеческая мысль не стояла на месте. Алхимики пытались получить золото искусственным путем, не имея ни малейшего представления о процессах, происходящих в недрах Земли. Среднеазиатский ученый-энциклопедист *Бируни* (973–1050) обратил внимание на зеркально гладкие грани кристаллов, которые ни один гранильщик не в состоянии был сделать таковыми. Однако объяснил он это опять божественным происхождением.

Говоря о фантастических представлениях о кристаллах, приведем цитату из книги *Парацельса* (1493–1541) «*Meteorum*»: «Металлы происходят сверху. Их первоисточниками являются семь планет. Камни рождаются на звездах. Они выкидываются звездами, так же как выкидываются металлы. Поэтому их находят на поверхности Земли. Однако кристаллы берилла, цитрина рождаются из снежных звезд, производящих снег...»

Авиценна (*Ибн Сина*, 980–1037) в своей книге «Указания и наставления» и в многочисленных трактатах, посвященных естествознанию, уже в начале XI в. предложил классификацию минералов на основе их кристаллографических признаков. Он подразделяет минералы на камни, плавкие тела (металлы), серные (горючие), соли. Эта классификация просуществовала до конца XVIII в.

Таким образом, несмотря на то что геометрия кристаллов казалась таинственной и неразрешимой загадкой, понемногу накапливались факты о свойствах кристаллов, об их огранке. Вплоть до XVII в. дальше описания «удивительных угловатых тел» дело не шло. Лишь во времена Возрождения (XVI в.) появились первые догадки о возможных закономерностях внутреннего устройства кристаллов. Но если первоначально к кристаллическим относили только те тела, которые обнаруживали способность к самоограничению, то уже первые кристаллографы угадывали в этом признак определенного внутреннего порядка в кристаллах.

По-видимому, первым рассматривать кристалл не как что-то неизменное и неизменяющееся, а в развитии начал итальянский математик и философ *Дж. Кардано* (1501–1576). Он ввел динамический подход к кристаллам, посчитав, что они рождаются, живут, болеют, стареют и погибают. Кроме того, он первым попытался объяснить шестигранные призматические формы кристаллов горного хрусталя укладкой шарообразных частиц. Этим он предвосхитил современное представление о плотнейшей укладке атомов в структурах многих соединений.

Более смело и ярко подобную мысль высказал в 1611 г. И. Кеплер. Он развил идею изменчивости форм кристаллов, возможности сочетания в одном кристалле различных кристаллографических форм. В своем

трактате «О шестиугольных снежинках», который, к сожалению, не стал известен современникам, так как был написан в виде письма — новогоднего подарка друзьям, он подробно описал формы снежинок и, стараясь понять причины постоянства форм, высказал предположение о связи правильной шестиугольной формы снежинок с плоскостной укладкой шарообразных частиц вещества (рис. 1.17). Этим он заложил основы геометрии плотнейших шаровых упаковок. Попутно Кеплер пришел к еще одному важному заключению — отдельные лучики снежинки скрещиваются в одной центральной точке. Это указывает на то, что в центре находится формообразующая сила. Этот вывод напоминает современное представление о зарождении кристаллов. Значение работ Кеплера заключается в том, что он впервые доказал, что кристаллы подчиняются законам геометрии. Кроме того, им было введено само слово «кристалл» в современном его значении. Он также первым поставил вопрос о причинах отсутствия «запрещенных» осей в кристаллах (см. параграф 2.2.1).

Далее идеи строения кристаллов развил английский физик *Р. Гук* (1635–1703), который попытался построить все кристаллические формы соответственным расположением шарообразных частиц и даже проиллюстрировал это укладкой дробинок. Гук одним из первых наметил основы теории строения для всех кристаллических образований.

Несколько позже, в 1678 г., нидерландский ученый *Х. Гюйгенс* (1629–1695) развил эту идею. Он обратил внимание на то, что кристаллы (например, кальцита) раскалываются на мельчайшие параллелепипеды, и на основании этого предположил, что первичными частицами, слагающими кристалл, являются не параллелепипеды, а мельчайшие шарики — для кальцита, например, немного сплюснутые.

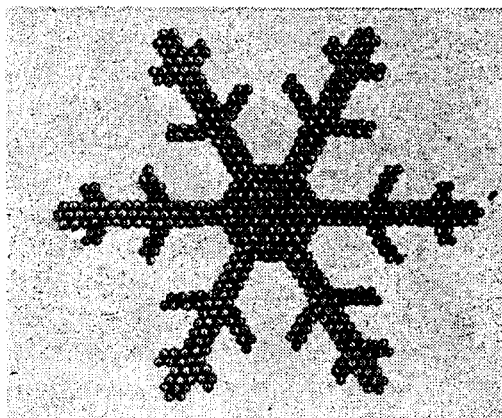


Рис. 1.17. Шариковая модель, иллюстрирующая форму снежинки — кристалла льда

Рождение же кристаллографии как науки связано с работами датского естествоиспытателя *Н. Стенона* (*Н. Стенсена*) (рис. 1.18), который в 1669 г. сформулировал основные понятия о формировании кристаллов: «Рост кристаллов происходит не изнутри, как растений, но путем наложения на внешние плоскости кристалла мельчайших частиц, приносящихся извне жидкостью...»

Эта идея послойного роста кристаллов сохранила свое значение до сих пор. Кроме того, изучая реальные кристаллы кварца, Н. Стенон обратил внимание на их отклонение от идеальных геометрических многогранников. Он не измерял углы между гранями, а обводил карандашом грани кристаллов кварца и уже на рисунках сравнивал углы между гранями. Однако это не помешало ему открыть основной закон геометрической кристаллографии — *закон постоянства углов*: «Хотя кристаллы одного и того же вещества (минерала) могут иметь разную форму, углы между их соответственными гранями остаются неизменными» (рис. 1.19). (Следует оговорить, что Кеплер отметил эту закономерность только для снежинок.)

К сожалению, закон постоянства углов был сформулирован Н. Стеноном очень кратко в пояснениях к рисункам в тезисах задуманного им большого труда, и при переводе его с латинского на английский, французский и голландский языки переводчики, не обратив внимание на открытие, попросту выкинули эту часть текста. Эти тезисы оказались лебединой песней ученого, который неожиданно перешел из лютеранства в католичество, стал монахом и отошел от научной деятельности.

В последующие годы закон постоянства углов подтверждали независимо друг от друга многие авторы, в том числе М. В. Ломоносов, который в 1749 г. в своей диссертационной работе «О рождении и природе селитры» объяснил этот закон плотнейшей укладкой шарообразных частиц — корпускул (рис. 1.20). В дальнейшем этот труд был предан забвению, так как был написан на немецком языке. Сочинения Ломоносова увидели свет лишь в 1936 г. после перевода на русский язык.

Окончательно закон постоянства углов утвердился в науке более чем через 100 лет после первого открытия — в 1783 г., после выхода в свет книги французского минералога *Ж.-Б.-Л. Роме де Лиля* (рис. 1.21) «Кристаллография, или Описание форм, присущих всем телам минерального царства», в которой он писал: «Грани кристалла могут изменяться по своей форме и относительным размерам, но их взаимные наклонны постоянны и неизменны для каждого рода кристаллов» (рис. 1.22).



Рис. 1.18. Н. Стенон (1638–1686)

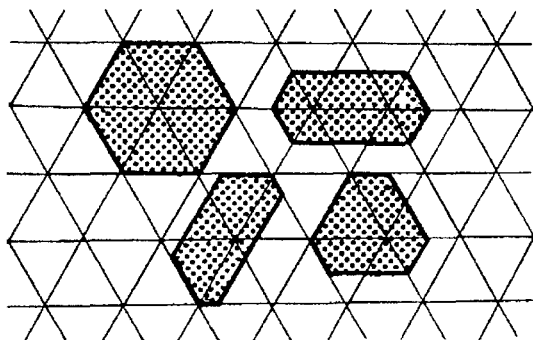


Рис. 1.19. Схема, иллюстрирующая закон постоянства углов между соответствующими гранями кристаллов одного и того же вещества

Необходимость измерения углов привела к изобретению *М. Каранжо* (сотрудником *Роме де Лиля*) специального прибора — *прикладного гониометра* (рис. 1.23) и зарождению первого кристаллографического метода, позволяющего определять симметрию и идентифицировать вещества, — метода *гониометрии*.

Закон постоянства углов, часто называемый *законом Стенона–Роме де Лиля*, явился надежным фундаментом для развития геометрической кристаллографии и дал богатейший материал для установления истинной симметрии кристаллических тел. Однако *Роме де Лиль*, измеряя углы кристаллов, не углублялся в их внутреннее строение. Его интересовала главным образом геометрическая форма кристаллов, которая и являлась, по его мнению, предметом кристаллографии. Правильную форму кристаллов он объяснял тем, что они состоят из частичек (молекул) правильной полиэдрической формы, которые соединены между собой в симметричном порядке. Объясняя существованием такого порядка внешнюю форму, ученый невольно подошел к объяснению внутреннего строения кристаллов, состоящих из симметрично расположенных молекул.

Гораздо смелее в этом отношении был его современник, французский аббат, профессор минералогии и кристаллографии, почетный член Петербургской академии наук *Р. Ж. Гаюи* (рис. 1.24), поставивший перед со-

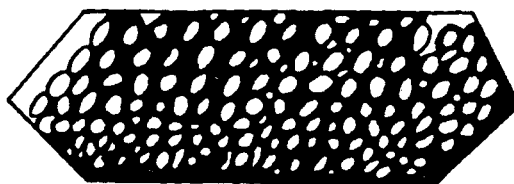


Рис. 1.20. Расположение шарообразных частиц (корпускул) в кристалле селитры (по *М. В. Ломоносову*)

бой задачу выяснить причину образования правильной геометрической формы кристаллов. Выронив из рук большой ромбоэдрической формы кристалл кальцита и увидев множество осколков (маленьких параллелепипедов такой же формы), на которые кристалл раскололся благодаря спайности (т. е. способности раскалываться по определенным направлениям), Гаюи воскликнул: «Все найдено!» И в этот момент в его уме зародилась новая теория строения кристаллов. Он предположил, что кристалл построен не из мельчайших шариков, как думали до него Кеплер, Гук, Ломоносов, а из параллелепипедов — молекул, т. е. кристалл представляет собой как бы кладку из молекулярных кирпичиков (ядер) (рис. 1.25).

Разнообразие граней Гаюи объяснил результатом различных способов завершения кладки этих кирпичиков. Он считал, что у каждого вещества форма молекул-кирпичиков разная: у NaCl — куб, у кальцита — ромбоэдр (см. параграф 4.2.4), а у флюорита в таком случае должен был быть октаэдр. Однако заполнить все кристаллическое пространство без промежутков



Рис. 1.21. Ж.-Б.-Л. Роме де Лиль (1736–1790)

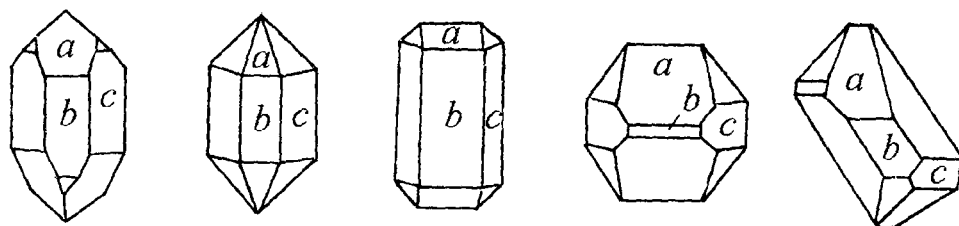


Рис. 1.22. Кристаллы кварца, иллюстрирующие закон постоянства углов (из кн.: Роме де Лиль Ж.-Б.-Л. «Кристаллография»)

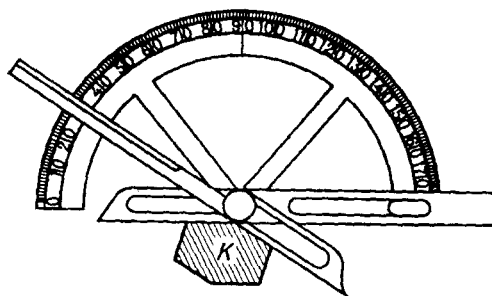


Рис. 1.23. Прикладной гониометр М. Каранжо (K — кристалл)



Рис. 1.24. Р. Ж. Гаюи
(1743–1822)

октаэдрами оказалось невозможным. Тем не менее, несмотря на свою наивность, эта теория сыграла большую историческую роль, дав толчок зарождению *теории решетчатого строения кристаллов*.

Таким образом, если первая половина XIX в. характеризовалась усиленным изучением внешних форм кристаллов, то во второй его половине были заложены основы познания их внутреннего строения — начался второй период развития кристаллографии как науки.

Заслугой Гаюи является и то, что он одним из первых уловил симметричное строение многих кристаллических тел. Ему принадлежит способ математической характеристики кристаллических граней, с помощью которого можно предсказать, какие именно грани возможны в данном кристалле. Это так называемый *второй закон кристаллографии — закон рациональных отношений параметров граней кристаллов* (см. параграф 3.1). Кроме того, Гаюи применил идею симметрии и к физическим свойствам кристаллов.

К этому же времени относится разработка немецким кристаллографом и минералогом *К. С. Вейссом* (1780–1856) *третьего основного закона кристаллографии — закона зон*, устанавливающего зависимость между положением граней и ребер кристалла. Кроме того, в своей диссертации

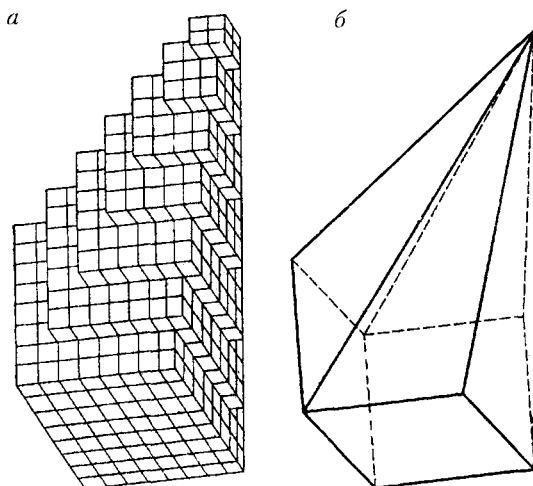


Рис. 1.25. Строение кристалла кальцита из «параллелепипедальных молекул» (а) и образование некоторых граней (б) по Гаюи

«О способе определения основного геометрического характера кристаллических форм» Вейсс указывает на важную роль осей при изучении симметрии кристаллов.

Через 15 лет после Гаюи, в 1830 г., немецкий профессор минералогии *И. Ф. Гессель* (1796–1872) пишет трехсотстраничный трактат «Кристаллометрия» с выводом 32 классов симметрии (причем слово «симметрия» им не упоминается). К сожалению, труд Гесселя остался незамеченным. Причина этого кроется, как объяснил *Е. С. Федоров*, в поразительной неподготовленности большинства минералогов к восприятию идей, имеющих математическую природу.

Прямым продолжателем идей Гаюи явился французский кристаллограф, астроном, морской офицер *О. Браве*. Он отказался от многогранной формы молекул (кирпичиков) Гаюи и заменил их точками — центрами их тяжести. Действительно, если мы абстрагируемся от конкретной химической и физической природы молекул и, обозначив в условной кирпичной кладке центры тяжести всех кирпичей, мысленно соединим их прямыми линиями, то получим пространственную параллелепipedальную решетку (рис. 1.26).

Таким образом *О. Браве*, исходя из однородности кристалла, пришел к выводу, что центры тяжести кирпичиков — молекул — располагаются в кристалле по закону трехмерной периодичности в виде узлов пространственной решетки. В 1855 г. Браве вывел *14 типов пространственных решеток*, отличающихся друг от друга формой и симметрией (см. параграф 6.2.3). Этим он заложил основу современной *структурной кристаллографии*. Позднее, исходя из его гипотезы, было доказано, что для кристаллов возможны лишь оси симметрии первого, второго, третьего, четвертого и шестого порядков и никогда не бывает осей пятого и выше

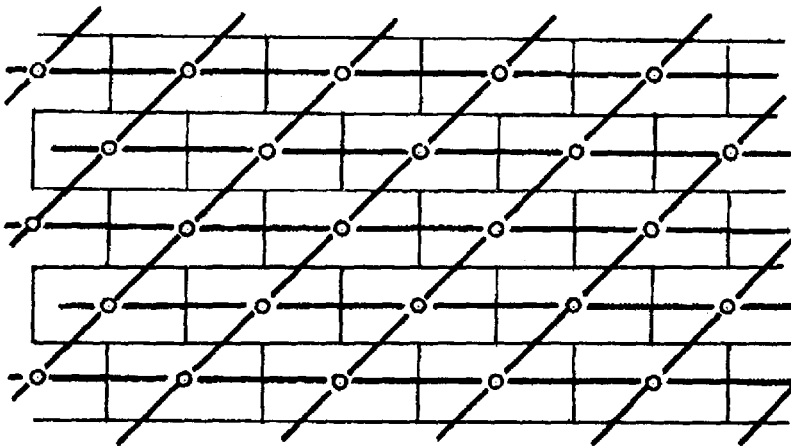


Рис. 1.26. Параллелепipedальная решетка, которой подчиняется кирпичная кладка

шестого порядков, ибо они невозможны в кристаллических решетках (см. параграф 2.2.1).

Так был найден важнейший закон, проводящий границу между симметрией кристаллов и симметрией органических образований — растений и животных. Для кристаллов пятерные оси и оси порядка выше шести запрещены, для органического вещества таких ограничений нет.

Кроме осей симметрии O . Браве ввел еще два геометрических образа — элемента симметрии, с помощью которых выявляется симметрия кристаллов: *центр симметрии* (или центр инверсии) и *плоскость симметрии* (см. параграф 2.2.2), и впервые дал определение симметричной фигуры: «Симметричный многогранник... обладает центром симметрии, или одной или несколькими осями симметрии, или одной или несколькими плоскостями симметрии. Многогранник, не обладающий ни центром, ни осями, ни плоскостями симметрии, будет называться асимметричным». O . Браве принадлежат и общепринятые сейчас и используемые в основном в качестве учебных обозначения элементов симметрии: L_n — поворотные оси, P — зеркальные плоскости и C — точка инверсии.



Рис. 1.27. А. В. Гадолин
(1828–1892)

В 1867 г. в Петербурге профессор Артиллерийской академии, генерал *А. В. Гадолин* (рис. 1.27) в своей работе «Вывод всех кристаллографических систем и их подразделений из одного общего начала» вводит новые элементы симметрии — сложные оси, сочетающие в себе повороты и отражения в центре инверсии, так называемые инверсионные оси (см. параграф 2.2.2), строго выводит 32 группы — совокупности элементов симметрии, которые могут существовать в кристаллических многогранниках, и разбивает их на шесть кристаллографических систем: триклинную, моноклинную, ромбическую, тетрагональную, гексагональную и кубическую (см. параграф 2.8.2).

Справедливости ради следует еще раз отметить, что за 40 лет до Гадолина, в 1830 г., к такому же выводу пришел немецкий математик *И. Ф. Гессель*, а еще четырьмя годами раньше, в 1826 г., — немецкий кристаллограф *М. Л. Франкенгейм* (1801–1869), работы которого были забыты современниками, а работы Гесселя вообще ими не поняты.

После Гадолина выводом кристаллографических групп занимались многие ученые, и среди них *П. Кюри*, который, изучая вопросы симметрии конечных фигур, вывел семь предельных групп симметрии, содержащих оси бесконечных порядков (см. рис. 7.1). Кроме того, он показал,

что сложные оси симметрии можно получить, комбинируя повороты и отражения в плоскости симметрии. Кюри назвал их зеркальными осями симметрии.

В итоге было доказано, что симметрия кристалла строго определяет его внешнюю форму, так как существуют только девять элементов симметрии, с помощью которых можно описать симметрию любого кристаллического многогранника

Дальнейшим шагом в развитии учения о симметрии кристаллов явились труды великого русского кристаллографа Е. С. Федорова (рис. 1.28), который, будучи еще студентом и не зная работ Гесселя, Франкенгейма и Гадолина, уже в 1855 г. в своей первой работе «Начала учения о фигурах» заново дал оригинальный вывод 32 классов симметрии, которым подчиняется внешняя огранка кристаллов. Федоров был первым, кто занялся выяснением геометрических законов, управляющих расположением в кристаллах атомов, молекул и ионов, и в 1890 г. вывел 230 классов — способов размещения материальных частиц в кристаллическом пространстве — 230 *пространственных (федоровских) групп симметрии*.



Рис. 1.28. Е. С. Федоров
(1853–1919)

К этому времени были выведены новые — трансляционные — элементы симметрии, такие как плоскости скользящего отражения и винтовые оси. Знание сочетаний элементов симметрии дало ответ на вопрос, что же определяет расположение частиц (атомов, ионов, молекул) в кристаллическом пространстве. Действительно, частицы, составляющие кристалл, не могут располагаться в пространстве где угодно, а только в тех позициях, которые им разрешены элементами симметрии данной пространственной группы.

Федоров считал кристалл состоящим из параллелоэдров — многогранников, расположенных в параллельном положении друг относительно друга. Каждый параллелоэдр — это молекула! Таким образом, решетчатое строение по Федорову — это совокупность кристаллических молекул.

Практически одновременно с Федоровым, в 1891 г., независимо от него со своим выводом пространственных групп выступил немецкий математик А. Шенфлис (рис. 1.29). Минералогическое общество не оценило эти результаты. Даже сам Федоров считал, что 230 групп пригодятся лет



Рис. 1.29. А. Шенфлис
(1853–1928)

через 100 (!). В. И. Вернадский в 1908 г. писал, что вполне можно обойтись без пространственных групп, достаточно 32 классов кристаллического вещества. И лишь значительно позже он поставил имена Е. С. Федорова и А. Шенфлиса в один ряд с именами *Д. И. Менделеева* и *И. П. Павлова*.

В действительности, хотя эти работы и были гениальным предвидением исследователей — вершиной учения о симметрии кристаллов (так как в то время ничего не было известно о конкретном расположении частиц в структуре кристаллов), они оставались почти незамеченными современниками до тех пор, пока в 1912 г. немецким физиком *М. Лауэ* (рис. 1.30) не было обнаружено явление дифракции рентгеновских X-лучей на кристаллах. Существование рентгеновских X-лучей было открыто в 1895 г. немецким физиком *В. К. Рентгеном* (1845–1923). Работами Лауэ была доказана, с одной стороны, волновая природа X-лучей, а с другой — соизмеримость длин волн X-лучей с расстояниями между атомными плоскостями в кристаллах, т. е. доказана трехмерная периодичность распределения атомов в структурах кристаллов. Благодаря этому замечательному открытию появилась возможность посредством рентгеновских лучей исследовать внутреннее строение кристаллов, т. е. начался новый, современный этап интенсивной расшифровки кристаллических структур разных веществ, заложивший прочные основы для развития нового раздела кристаллографической науки — кристаллохимии.

Уже через несколько месяцев после открытия Лауэ было положено начало рентгеноструктурному анализу кристаллов работами английского физика *У. Л. Брэгга* (1890–1971) и русского кристаллографа *Г. В. Вульффа* (1863–1925), истолковавшими независимо друг от друга явление дифракции рентгеновских лучей в кристаллах и предложившими формулу, названную их именами и связавшую длины рентгеновских лучей (λ) с межплоскостными расстояниями (d):

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

где n — порядок отражения, равный 1, 2, 3 ..., θ — угол, при котором X-лучи данной длины λ дифрагируют от определенной системы атомных сеток кристаллической структуры, отстоящих друг от друга на расстоянии d (см. параграф 8.2.1).

Вслед за открытием дифракции рентгеновских лучей на кристаллах теория пространственной симметрии кристаллов получила бле-

стящее подтверждение в первых структурных работах отца *У. Г. Брэгга* (1862–1942) и сына *У. Л. Брэгга*, которые на основании своих опытов расшифровали структуры ряда кристаллических веществ. Одной из первых расшифровок была структура меди. Вслед за ней — структуры таких простых соединений, как поваренная соль (NaCl), пирит (FeS_2), алмаз (C), цинковая обманка (ZnS) и т. д. К середине 1920-х гг. были расшифрованы структуры более сложных соединений — силикатов. Благодаря работам Брэггов было определено расположение атомов в пространстве, межатомные расстояния. Это позволило Брэггу-сыну предложить первую систему эффективных радиусов атомов почти для половины известных к тому времени химических элементов.



Рис. 1.30. М. Лауэ
(1879–1960)

В 1920 г. *А. Лауде* удалось найти геометрический способ определения радиусов ионов, основанный на предположении, что размеры анионов значительно превышают размеры катионов (см. параграф 6.8.2) и в некоторых ионных кристаллах первые непосредственно контактируют друг с другом. Таким образом, работы Брэггов положили непосредственное начало развитию кристаллохимии.

Почти за 100 лет, прошедшие после 1912 г., в мире расшифрованы сотни тысяч кристаллических структур природных, синтетических, в том числе органических, соединений. Это, безусловно, триумф кристаллографии! И если первоначально кристаллография занимала скромное место среди фундаментальных наук, изучая и описывая главным образом внешнюю форму исключительно кристаллов минералов, являясь как бы служанкой минералогии, то в дальнейшем ее роль возросла, поскольку объектом ее исследований стали не только природные, но и искусственные кристаллы, их внутреннее строение, способы выращивания.

Современная кристаллография — это самостоятельная наука, занимающая почетное место среди других родственных наук, в частности наук о Земле, и включающая помимо геометрической кристаллографии (учения о внешней форме кристаллов) и физической кристаллографии (учения об их физических свойствах) кристаллохимию — учение о внутреннем строении и составе кристаллических веществ и кристаллогенезис — теорию образования кристаллов.

Кристаллография находится на стыке таких наук, как математика, геология, минералогия, химия, физика и биология. На пересечении кристаллографии с этими науками возникли промежуточные области знаний.

Однако резких границ между ними нет — это система взаимопроникающих и обогащающих друг друга разделов науки.

Математическая кристаллография, возникшая на стыке кристаллографии и математики, создана математиками и кристаллографами-теоретиками. Сюда входит и геометрическая кристаллография. Это теоретическая основа кристаллографии, включающая эмпирические данные о форме кристаллических тел, учение о внешней и внутренней симметрии, геометрическую теорию кристаллических многогранников, а также математический аппарат тензорной кристаллофизики и дифракционных методов исследования вещества.

Кристаллохимия изучает связь между кристаллическими структурами разных веществ, т. е. расположением атомов в структурах кристаллов, химическим составом кристаллов, характером химической связи, свойствами этих веществ. Накопление и обобщение знаний о кристаллах позволяет проследить отдельные принципы их устройства, увидеть, как некоторые типы атомных построек оказываются результатом определенных соотношений размеров атомов и сил их взаимодействия. В этом направлении углубленно развивалась и во многом была заново переосмыслена наука минералогия. Стали понятны причины многих усложнений состава, казавшихся ранее капризом природы. Выяснилось, что в их основе заложены помимо химического еще и геометрический принцип.

Надежность, с которой сейчас устанавливаются положения атомов (точность определения координат атомов составляет тысячные доли ангстрема), позволяет точнее определять расстояния между химически связанными атомами и углы между связями. Кристаллохимия начинает играть все более важную роль в развитии теории химической связи. Методы исследования сложнейших структур, автоматизация измерений, широкое использование ЭВМ и компьютерной графики позволяют решать структуры соединений, химический состав которых не установлен, т. е. в ходе структурного анализа определяется (и уточняется) химическая формула исследуемого вещества.

Особенно ярко проявила себя кристаллохимия при исследовании силикатов — соединений, содержащих атомы кремния (Si), чрезвычайно широко распространенных в природе и составляющих около 90 % объема земной коры. При этом в исследовании строения кристаллов силикатов наиболее эффективными оказались методы рентгеноструктурного анализа.

Ведущая роль в разработке структурной теории силикатов принадлежит *Н. В. Белову* (рис. 1.31) и его ученикам. Принцип определяющей роли катионов в силикатных структурах, сформулированный *Н. В. Беловым*, оказался весьма полезным при интерпретации структурных изменений, происходящих при высоких давлениях и температурах в ходе магматических реакций.

Хотя основу кристаллохимии составляет анализ результатов структурных исследований — интерпретация, сопоставление и систематизация кристаллических структур, структурная кристаллография все более пристальное внимание уделяет анализу распределения электронной плотности, связи между атомами, изучению динамики решетки кристаллов, исследованию кристаллов с особыми физическими свойствами и в экстремальных термодинамических условиях. Это позволяет по-новому подойти к таким проблемам кристаллохимии, как изоморфизм (замещение одних атомов другими в структурах соединений) (см. параграф 6.9.4), полиморфизм (существование различных форм одного и того же соединения) (см. параграф 6.9.3) и энергия кристаллической решетки, а также к проблемам внутреннего строения Земли, проблемам превращений и эволюции минералов земной коры.

Сама по себе минералогия, в прошлом описательная наука, с появлением методов рентгеноструктурного анализа получила возможность заглянуть внутрь кристаллов, увидеть их атомное строение. На основе результатов многих структурных расшифровок строятся систематики — классификации минералов, многие свойства минералов были поняты уже после расшифровки их кристаллических структур. Таким образом возникла еще одна ветвь кристаллографии — *минералогическая кристаллография* и новый раздел минералогии — *структурная минералогия*.

Огранка кристаллов минералов и особенности их строения зависят от температуры, давления, концентрации питающей среды, скоростей роста. Существует ряд минералов, для которых эта зависимость выражена весьма четко. Кристаллы таких минералов несут в себе информацию об условиях их образования и поэтому могут служить своеобразными геотермометрами, геобарометрами и даже геоспидометрами. Важнейшей задачей кристаллохимии и, в частности, минералогической кристаллографии является не только выявление *типomorphicных признаков* структур минералов, т. е. особенностей, указывающих на определенные условия образования кристаллов, но и исследование того, каким образом условия образования кристаллов сказываются на особенностях их внешней формы и структуры.

Несколько десятков лет назад было установлено, что форма кристаллов является поисковым признаком, показывающим, на каком уровне (глубине) находится руда. Например, кристаллы касситерита (SnO_2) имеют разные преимущественные формы в различных частях гранитного

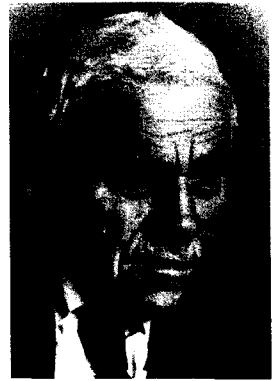


Рис. 1.31. Н. В. Белов
(1891–1982)

батолита — рудного тела. Таким образом, изучение только лишь формы кристаллов касситерита позволило исследователям определить место нахождения конкретного участка и связать форму кристаллов с условиями их образования (температурой, давлением, примесями и т. д.).

Органическая кристаллохимия. Специфика этого раздела науки о кристаллах состоит в том, что объектами исследования здесь служат зачастую сложнейшие по структуре органические соединения, т. е. кристаллы, имеющие самое непосредственное отношение к животному и растительному миру.

Методами кристаллохимии к настоящему времени решены модели кристаллических структур ДНК, гигантских молекул белков и других органических соединений, состоящих из тысяч и сотен тысяч атомов (в молекуле миоглобина содержится 25 тыс. атомов, гемоглобина — 10 тыс. атомов), проводится расшифровка генома человека. Прекрасным примером является определение структур пенициллина, витамина B_{12} , белков (Д. Хочкин с сотрудниками). Молекула пенициллина относится к весьма необычному химическому типу. Хотя большинство межатомных связей в ней были установлены методами органической химии, оставался сомнительным тип связи на одном из участков молекулы этого соединения. Проблему решили, расшифровав структуры кристаллов двух солей пенициллина, сравнение которых привело к успеху: удалось найти общую схему молекулы, которая оказалась совсем иной, нежели представлялась ранее.

Содержащийся в печени витамин B_{12} имеет состав еще более сложный, чем пенициллин. Его молекула содержит более 100 атомов. Химическими методами были выявлены различные атомные группировки. Но о структуре вещества в целом ничего не было известно. К числу особенностей кристаллов витамина B_{12} относится присутствие в них атома Со. Это дало в руки исследователей ряд нитей, следуя которым ценою тяжелого труда, занявшего восемь лет, руководствуясь иногда удачными догадками, основанными на эксперименте, Д. Хочкин и ее сотрудникам из Оксфордского университета удалось воссоздать детали очень сложной структуры молекулы витамина B_{12} .

Таким образом, можно с уверенностью сказать, что кристаллохимия внесла неоценимый вклад в развитие молекулярной биологии.

Кристаллофизика рассматривает электрические, оптические, механические и другие свойства кристаллов и их зависимость от симметрии и состава. Эта ветвь кристаллографии непосредственно примыкает к физике твердого тела, которая, в свою очередь, сосредоточивает внимание на анализе общих закономерностей физических свойств и энергетического спектра решетки кристалла. Кристаллофизика рассматривает корреляцию между физическими свойствами и атомной структурой кристаллов.

Например, для производства кристаллических резонаторов (фильтров и стабилизаторов частоты) необходимы точные исследования тепловых, диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих свойств кристаллов. Таким образом, кристаллофизика является теоретической основой новых областей техники, таких как полупроводниковая электроника, пьезотехника, квантовая радиофизика и нелинейная оптика.

Отцом современной кристаллофизики по праву считается академик *А. В. Шубников* (рис. 1.32). 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 явилось введение понятия «антисимметрия» и его применение в кристаллофизике.

Рост кристаллов — еще одно направление кристаллографии. Это прикладная область, исследующая процессы образования и роста кристаллов. Круг вопросов этой науки включает:

- ◆ термодинамику зарождения кристаллов;
- ◆ молекулярные и макроскопические процессы кристаллизации;
- ◆ процессы эпитаксии — закономерного ориентированного нарастания одного минерала на другой;
- ◆ специфические явления образования кристаллов в растворах, расплавах, газовой среде, твердой фазе при химической кристаллизации;
- ◆ влияние на рост кристаллов электромагнитных и других воздействий, процессы массовой кристаллизации;
- ◆ образование дефектов кристаллов в процессе роста и многое другое.

Быстрое развитие техники обусловило возникновение потребности в большом количестве различных кристаллов: для обработки сверхтвердых материалов требуется алмаз, для изготовления полупроводников — сверхчистый германий, для лазерных установок — рубин, а микроэлектронике нужны тонкие высокочистые кристаллы. Широкое использование кристаллов в народном хозяйстве — в качестве люминофоров, проводящих, магнитных кристаллов (в ЭВМ используются кристаллы с магнитной памятью), оптических кристаллов (CaF_2 , NaCl), световодов, волноводов (KCl), кристаллов для квантовой электроники, сегнетоэлектриков, абразивов и, наконец, ювелирных кристаллов — потребовало создания новой



Рис. 1.32. А. В. Шубников (1887–1970)

отрасли — промышленного выращивания кристаллов. Еще в начале XX в. В. И. Вернадский подметил, что «монокристаллы в наше время занимают столь важное место, что наш век можно было бы назвать веком монокристаллов».

Применение автоматизации позволило сделать качественно новый шаг в создании высокосовершенных кристаллов полупроводников, тугоплавких соединений, лазерных кристаллов. Разработаны методы синтеза технического алмаза, рубина, сапфира, малахита, александрита, изумруда, германия, кремния и т. д. Ежегодно производятся десятки тонн искусственных кристаллов. Основной задачей — проблемой номер один — в настоящее время является создание кристаллов с заранее заданными свойствами! А так как многие свойства кристаллов обусловлены их дефектами, то основной задачей исследователей является создание кристаллов с контролируемой дефектностью.

1.3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, кристаллография в узком смысле слова — это наука о форме кристаллов, их симметрии и внутреннем строении, в широком — наука о взаимосвязи структуры, условий образования и свойств кристаллов.

Кристаллографию по праву можно считать фундаментальной наукой. Это понятие 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 исследования вещества. Но в то же время нужно отметить, что прикладная кристаллография использует фундаментальные основы этой науки для решения конкретных задач — создания новых приборов, материалов, освоения новых производственных процессов, технологий, совершенствования методов измерений и т. д. Ее конечная фаза уже как бы срастается с техникой. Говоря о роли кристаллографии в современном естествознании, нельзя не упомянуть о воздействии ее идей (упорядоченности, симметрии и т. д.) на самые общие концепции познания природы — фундаментальные физические теории, законы сохранения, теории элементарных частиц, основанные на использовании идей симметрии. И наконец, в гуманитарных науках, даже в искусстве, идеи упорядоченности, симметрии, ритма также играют важную роль.

Перефразируя высказывание о математике *К. Левитина* — заведующего отделом журнала «Знание — сила», можно сказать: «Если вы услышите, что кто-то не любит кристаллографию, не верьте. Ее нельзя не любить. Она и вовне, и внутри нас. Ее можно только знать — или не знать».

Глава 2

СИММЕТРИЯ КРИСТАЛЛОВ

2.1. КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО

При первом знакомстве с кристаллами прежде всего бросается в глаза их правильная многогранная форма. Е. С. Федоров писал: *«Кристаллы блещут своей симметрией»*. Однако огранение, как и большинство других свойств кристалла, является проявлением правильного внутреннего строения кристаллического вещества. Поэтому прежде попробуем разобратся в первооснове — в структуре кристаллов.

Что же такое кристалл? Это огромная совокупность одинаковых атомов, ионов или молекул, которые во всех трех измерениях расположены в строгом порядке. Таким образом, *кристаллами называются твердые тела с упорядоченным внутренним строением на уровне атомов и молекул, т. е. тела, обладающие трехмерно-периодической пространственной атомной структурой и имеющие вследствие этого при определенных условиях образования форму многогранников*.

Классическое определение кристалла — *однородное твердое тело, способное в определенных условиях самоограняться*. Это определение сформулировано еще в те времена, когда о внутреннем строении этих удивительных природных многогранников строились лишь гипотезы.

Наиболее общими макроскопическими свойствами кристаллов являются *однородность, анизотропия и симметрия кристаллического пространства*. Разберем каждое из этих свойств.

Самой важной характеристикой кристалла является наличие в кристалле порядка — **однородности** — важного следствия, вытекающего из взаимодействия слагающих его структуру атомов. Расстояние между двумя атомами в кристалле при определенной температуре имеет вполне определенную величину¹. Это значит, что, если мы попытаемся его искусственно увеличить, атомы, противясь этому, будут притягиваться, если же уменьшить — атомы будут отталкиваться, стремясь восстановить определенное расстояние, при котором силы отталкивания и притяжения уравновесят друг друга.

¹ Речь, разумеется, идет о расстоянии между положениями, около которых атомы совершают колебания.

Если бы можно было рассмотреть кристаллическое вещество при сверхувеличении в миллиарды раз, то мы бы увидели, что одинаковые атомы (или частицы) регулярно повторяются с одинаковым шагом в параллельных рядах и плоских параллельных слоях (см. структуру NaCl, параграф 6.6.8). Такой подход к понятию однородности позволяет рассматривать кристаллическое вещество как *дискретное* (т. е. с конечным расстоянием между атомами). В современном понимании *однородное тело* — это такое *тело, каждой точке которого соответствует бесчисленное множество эквивалентных точек*. При этом на конечных расстояниях от любой его точки найдутся другие, эквивалентные исходной не только в физическом, но и в геометрическом смысле, т. е. находящиеся в таком же окружении, как и исходная.

Остановим на одной из точек свое внимание, назвав ее нулевой (рис. 2.1а). Найдем на кратчайшем расстоянии $a = a_{\min}$ от нее 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 $\vec{T}_a = 0-1$ должна находиться точка 2, неотличимая от первых двух. Продолжая таким образом рассуждения (0 – 1 – 2 – 3...), придем к прямолинейному ряду эквивалентных точек (узлов), находящихся на одинаковом расстоянии одна от другой, — *узловому ряду*. Причем из построения ($a = a_{\min}$) следует, что между членами этого ряда невозможна аналогичная точка. В некотором другом направлении, \vec{T}_b (рис. 2.1б), не параллельном вектору \vec{T}_a , эквивалентные точки также выстроятся в ряд с узловыми расстояниями $b \geq a$. Эти два пересекающихся узловых ряда определяют собой плоскую бесконечную сетку — *узловую сетку*.

Легко доказать, что внутри петли сетки невозможна еще одна эквивалентная точка. Приняв во внимание и третье некомпланарное 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. 2.1в). Полученная таким образом *пространственная решетка* — это *геометрический образ, отражающий трехмерную периодичность распределения атомов в структуре кристалла*. (Поэтому не следует путать термины «решетка» и «структура».)

Поскольку размещением материальных частиц в кристаллическом пространстве «управляет» пространственная решетка, можно считать, что *грань кристалла* — это *материализованная плоская сетка*, а его *ребро* — *материализованный узловой ряд*. Как правило, хорошо развитые грани кристалла определяются узловыми сетками с наибольшей плотностью (*ретикулярной плотностью*) расположения в них узлов; следовательно, ребра кристаллов соответствуют наиболее плотным узловым рядам решетки (см. закон Браве, параграф 5.4). Взаимное расположение граней и ребер кристалла, таким образом, соответствует взаимному

расположению узловых сеток и рядов пространственной решетки, а значит постоянно для данного вещества. Поэтому углы между гранями и ребрами кристаллов не зависят от случайных изменений условий кристаллизации (см. рис. 1.22), приводящих к изменению относительных размеров граней (и ребер), т. е. к искажению облика кристаллов. В этом суть закона постоянства углов Н. Стенона — первого закона кристаллографии (см. параграф 1.2).

Решетчатое строение кристаллов объясняет и остальные характеристики кристаллического вещества — *твердость*, *анизотропность*, *способность самоограняться*, *симметрию* и др.

Анизотропия — это способность кристаллов проявлять различные свойства в разных направлениях. Такие свойства, как твердость, теплопроводность, показатели преломления, спайность и др., зависят от направления, по отношению к которому они определены. Если же свойство

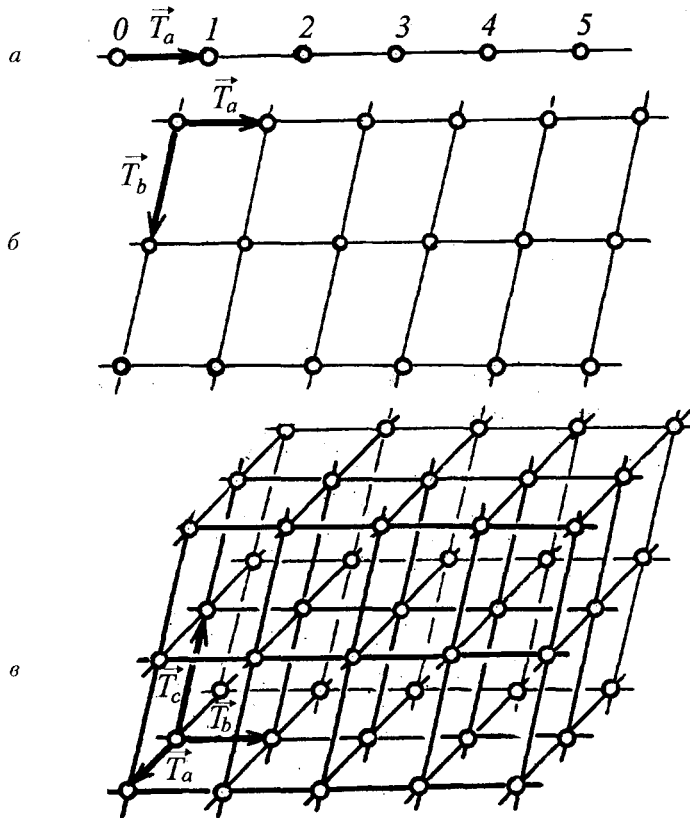


Рис. 2.1. Узловой ряд (а); узловая сетка (б); пространственная решетка и ее ячейка (в), построенная на трех некопланарных векторах \vec{T}_a , \vec{T}_b , \vec{T}_c

одинаково в разных направлениях, то говорят, что вещество изотропно в отношении этого свойства (например, жидкости и газы изотропны относительно всех своих свойств). Анизотропия тесно связана с атомным строением кристаллов, в структурах которых в разных направлениях наблюдаются различные расстояния между атомами и, следовательно, разные по силе связи между ними. Этим и обусловлено проявление разных свойств по разным направлениям. Например, аморфное стекло характеризуется одинаковыми свойствами во всех направлениях, кристаллы же диистена (Al_2SiO_5) обладают разной твердостью по разным направлениям.

Способность кристаллов самоограняться, т. е. способность при определенных условиях принимать естественную многогранную форму, издавна поражала людей. Шарик, вырезанный из кристалла кварца или квасцов, в растворе этого же соединения покрывается гранями, в то время как шарик из кварцевого стекла остается неизменным. То же самое произойдет и с обломками этих веществ. Этот пример иллюстрирует не только способность кристаллов самоограняться, но и их анизотропию, проявляющуюся в различии скоростей роста по разным направлениям, а также симметрию. Процесс огранения — результат правильного внутреннего строения кристаллического вещества.

Еще одним свойством кристаллов является их симметрия — **симметрия кристаллического пространства**. Симметрия — наиболее общая закономерность, присущая строению и свойствам кристаллического вещества, — является одним из фундаментальных понятий физики и естествознания, лежащих в основе всей кристаллографии.

2.2. ОПЕРАЦИИ И ЭЛЕМЕНТЫ СИММЕТРИИ КРИСТАЛЛОВ

Изучение кристаллов естественно начать с рассмотрения симметрии 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, выяснить условия образования кристаллов. Огранка кристаллов может быть успешно использована также для направленных поисков и оценки 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, а образованные в условиях, близких к идеальным, т. е. представляющие собой

идеальные по форме многогранники. А поскольку в природе идеальные по форме кристаллы встречаются редко, законы симметрии удобно изучать на их идеализированных моделях.

Вначале выясним, что же такое симметричный объект (кристалл). Симметричным объект можно назвать лишь в том случае, если он может быть совмещен сам с собой поворотами или (и) отражениями. Если в результате таких преобразований объект (или его части) совместится сам с собой, то он является симметричным, а преобразование, с помощью которого достигнуто это совмещение, называется *симметрическим преобразованием*. Например, кристалл кварца может быть совмещен сам с собой поворотами вокруг вертикальной оси. *Суть симметрии заключается в возможности произвести преобразование объекта, совмещающее его с самим собой в новом положении, т. е. симметричный объект инвариантен относительно этого преобразования.*

Геометрические образы (плоскости, прямые линии или точки), с помощью которых задаются или осуществляются симметрические преобразования (операции), называются элементами симметрии. При этом элементы симметрии оказываются не чем иным, как геометрическим местом инвариантных точек, т. е. точек, остающихся неподвижными при заданной симметрической операции.

Рассмотрим подробно, какие могут быть симметрические преобразования и, соответственно, элементы симметрии. В зависимости от характера преобразования различают *элементы симметрии I и II родов*. *Элементы симметрии I рода связывают друг с другом конгруэнтно равные фигуры (или их части)* (греч. *congruens* — совмещающийся), т. е. фигуры, совмещающиеся при наложении (вложении): правые (П) — с правыми, левые (Л) — с левыми. *Элементы симметрии II рода связывают друг с другом энантиоморфные* (греч. *enantios* — противоположный, *morphe* — форма), т. е. *зеркально равные, фигуры или их части* — П с Л. Условно назвав фигуру (или ее часть) по какому-нибудь признаку правой, очевидно, следует правыми называть все формы, конгруэнтно равные, а левыми — энантиоморфно равные ей (рис. 2.2).

2.2.1. Элементы симметрии I рода

Элементами симметрии I рода являются **поворотные оси симметрии** — прямые, при повороте вокруг которых на определенный угол фигура (или кристалл) совмещается сама с собой. Наименьший угол поворота вокруг такой оси, приводящий фигуру к самосовмещению, называется *элементарным углом поворота оси симметрии* и обозначается как α . Величина угла поворота определяет *порядок оси симметрии* — n , равный числу самосовмещений при полном повороте на 360° ($n = 360^\circ : \alpha$) (рис. 2.3а, б). Заметим, что фигура, обладающая осью симметрии n -го порядка, может

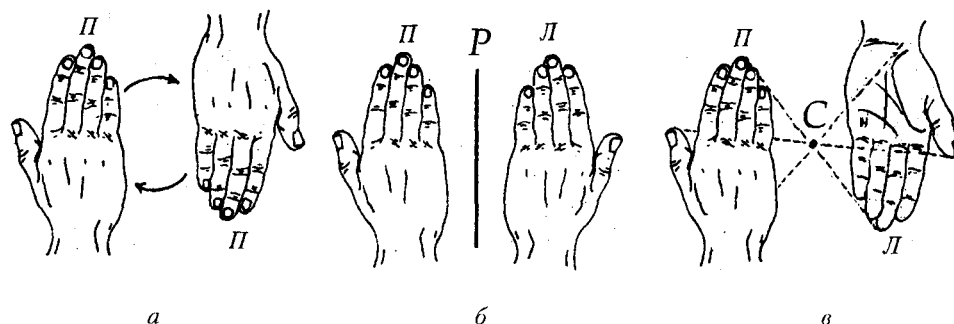


Рис. 2.2. Примеры конгруэнтного (а) и зеркального (энантиоморфного) (б, в) равенства фигур

быть рассечена на n конгруэнтно равных частей бесконечным числом способов (рис. 2.4).

В учебной символике — *символике Браве* — оси симметрии обозначаются как L_n , где подстрочный цифровой индекс n указывает на порядок оси¹. Графически оси симметрии обозначаются многоугольниками:

L_6 — \blacklozenge , L_4 — \blacksquare , L_3 — \blacktriangle , L_2 — \blacklozenge (сферический двуугольник (фюзон)).
Ось 1-го порядка L_1 графического значка не имеет.

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

Доказательством этого закона может служить то, что любая узловая сетка всякой пространственной решетки, представляющая собой параллелограмматическую систему, не может обладать осью 5-го или больше 6-го порядка, ибо нельзя правильными пяти- или n -угольниками (где $n > 6$) выполнить все пространство без остатка. Таким образом, пространственная решетка кристалла может быть инвариантна только относительно поворотов вокруг осей кристаллографических порядков, т. е. допускает оси симметрии лишь 1, 2, 3, 4 и 6-го порядков. В этом состоит основное отличие симметрии кристаллических веществ от симметрии живых организмов, в которых возможны оси 5-го порядка.

Н. В. Белов предложил иное, выгодно отличающееся от других доказательство основного закона, базирующееся на некоторых интересных и важных особенностях кристаллической пространственной решетки.

¹ В старых учебниках поворотные оси симметрии обозначены буквой G — от введенного П. Нюзли термина *Gyre* — поворотная ось (от греч. γυρός — круг).

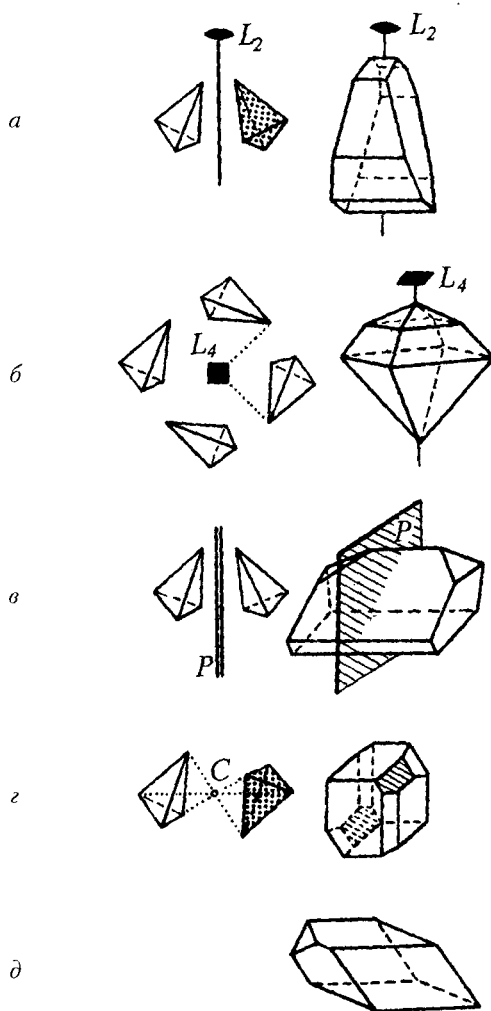


Рис. 2.3. Иллюстрация действия элементов симметрии I (*a, б*) и II (*в, д*) родов и их реализация в кристаллах: *a* – поворотной оси симметрии 2-го порядка – L_2 (лактоза $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$); *б* – поворотной оси симметрии 4-го порядка – L_4 (фтористое серебро $AgF \cdot H_2O$); *в* – зеркальной плоскости симметрии – P (паратолудоизомаляно-кислый эфир $CH_3 \cdot C_6H_4NH \cdot C_3H_6 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$); *д* – центра инверсии – C (аксинит $Ca_2(Fe, Mn)Al_2BSi_4O_{15}(OH)$); *д* – гипотетический кристалл без каких-либо элементов симметрии (в кристалле есть только оси 1-го порядка – L_1)

Сначала доказывается минимально возможный угол между эквивалентными узловыми рядами и, следовательно, максимальный порядок оси симметрии, перпендикулярной узловой сетке. Пусть два пересекающихся в точке *A* узловых ряда (рис. 2.5) определяются одним и тем же

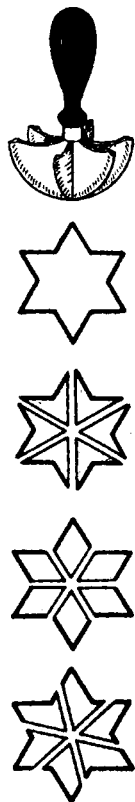


Рис. 2.4. Примеры разбиения фигуры, обладающей осью 6-го порядка, резаком, ось которого совмещена с осью симметрии фигуры

межузловым расстоянием, минимальным для данной пространственной решетки ($a = a_{\min}$). Тогда в треугольнике AA_1A_2 сторона A_1A_2 должна быть равна a либо больше a ($A_1A_2 \geq a$), следовательно, $\alpha \geq 60^\circ$. Значит, если узел 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 ($n \leq 6$).

Далее следует решить вопрос, все ли оси порядков ниже шести возможны в кристаллах. Любая параллелограмматическая сетка (см. рис. 2.1б) обладает расположенной перпендикулярно к ней осью симметрии 2-го порядка. Если же в кристалле есть ось нечетного порядка, то результат ее взаимодействия с параллельной ей осью 2-го порядка, присущей каждой сетке, обусловит появление четной оси вдвое большего порядка. Следовательно, если предположить возможность присутствия в кристалле оси 5-го порядка, то окажется, что перпендикулярно узловой сетке должна возникнуть ось вдвое большего — 10-го порядка, что противоречит доказанному выше ($n \geq 6$).

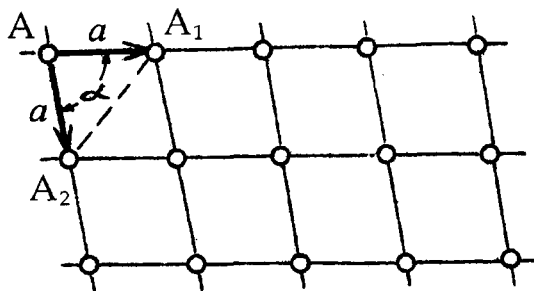


Рис. 2.5. К доказательству невозможности наличия в пространственной решетке кристаллов осей симметрии 5-го и выше 6-го порядков

Таким образом, пространственная решетка кристалла, а следовательно, и кристаллический многогранник допускают оси симметрии лишь следующих порядков: $n = 1, 2, 3, 4$ и 6^1 , при этом оси 1-го и 2-го порядков принято считать *осями низшего порядка* (ось 1-го порядка задает поворот на 360° , т. е. *операцию идентичности*, или *тождественности*), оси порядка выше 2-го — *осями высшего порядка*.

При описании операций симметрии к обозначениям осей симметрии часто добавляют показатель степени, указывающий на число проведенных операций — в данном случае на число элементарных поворотов в направлении против часовой стрелки. Знак «минус» при показателе степени указывает на поворот в противоположном направлении — по часовой стрелке. Например, если L_6^1 — один поворот на 60° против часовой стрелки вокруг оси 6-го порядка, L_6^2 — два таких поворота, то L_6^{-1} — один поворот на 60° по часовой стрелке, результат которого соответствует пяти поворотам ($60 \cdot 5 = 300^\circ$) в обратную сторону — $L_6^{-1} = L_6^5$. Таким образом, $L_6^2 = L_3^1 = L_6^{-4} = L_3^{-2}$, а $L_6^6 = L_1$ — операция идентичности или тождественности (фигура остается на месте).

2.2.2. Элементы симметрии II рода

К элементам симметрии II рода относятся: зеркальная плоскость, центр инверсии и сложные элементы симметрии — зеркально-поворотные и инверсионные оси.

Зеркальная плоскость симметрии. Представление о *зеркальной плоскости* как элементе симметрии сложилось с незапамятных времен. Он задает операцию отражения, при которой правая часть фигуры (или

¹ В отличие от кристаллов живые организмы обладают осями некристаллографических порядков. Н. В. Белов писал: «Можно думать, что пятерная ось является у мелких организмов своеобразным инструментом борьбы за существование, страховкой против окаменения, против кристаллизации, первым шагом которой была бы их «поимка» решеткой».

фигура), отражаясь в плоскости как в «двухстороннем зеркале», совмещается с левой ее частью (фигурой). В результате этот элемент симметрии связывает *энантиоморфные фигуры*, т. е. какую-либо фигуру (или ее часть) с ее зеркальным отражением (рис. 2.2б; 2.3в и 2.6а). В символе Браве зеркальная плоскость симметрии (и операция отражения в плоскости) обозначается буквой *P*, графически — двойной (или иногда жирной) линией.

Энантиоморфные фигуры могут быть связаны и другим элементом симметрии — **центром инверсии** (или *точкой симметрии*), как бы «зеркальной точкой», «отражаясь» (инвертируясь) в которой правая фигура не только переходит в левую, но и как бы переворачивается. Точка инверсии при этом играет роль фокуса линзы фотоаппарата, и связанные ею фигуры соотносятся как предмет и его изображение на фотошленке (рис. 2.2в; 2.3г; 2.6б).

Любой точке фигуры, обладающей центром инверсии, соответствует эквивалентная точка на продолжении прямой, соединяющей первую точку с центром, при этом расстояния от центра до обеих точек равны между собой (рис. 2.6б). Поэтому каждой вершине centrosимметричного многогранника соответствует равноудаленная от центра (совпадающего с центром тяжести этого многогранника) эквивалентная вершина, каждому ребру — равноудаленное, равное, но противоположно направленное (антипараллельное) ребро, а каждой грани — равноудаленная, равная, но антипараллельная грань (см. рис. 2.3г). На рис. 2.6 хорошо видно, что при повороте нижней запятой на 180° зеркальная плоскость, расположенная

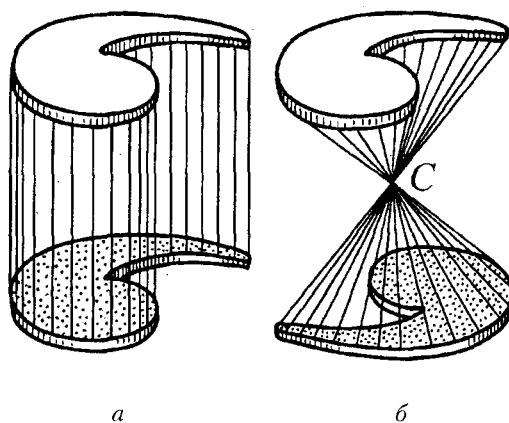


Рис. 2.6. Иллюстрация операций (элементов) симметрии II рода: *a* — отражения в зеркальной плоскости симметрии, расположенной между фигурами; *б* — инверсии («отражения») в точке *C* — плоскость симметрии «свернула» в точку

между параллельными фигурами (рис. 2.6а), как бы «свертывается» в «зеркальную» точку, сами же фигуры при этом становятся антипараллельными.

Обозначается центр инверсии в символике Браве буквой C (фр. *centre* — центр), графически — точкой, маленьким кружком (о) или также буквой C . Для обозначения операции инверсии в точке служит буква i (от фр. *inverse* — обратный).

Рассмотренные выше элементы симметрии — поворотные оси, зеркальная плоскость и центр инверсии — часто называют **простыми**, так как каждый из них задает лишь одну симметрическую операцию: поворот, отражение или инверсию в точке соответственно. Для описания же симметрии некоторых кристаллов простых элементов симметрии оказывается явно недостаточно, так как в них могут присутствовать **сложные элементы симметрии**, позволяющие совмещать равные фигуры (или их части) путем двойной операции — поворота (операции I рода) и отражения (операции II рода).

Если поворот вокруг некоторой оси сопровождается отражением в перпендикулярной к ней плоскости, то такую сложную ось называют **зеркально-поворотной** (или просто зеркальной) осью симметрии. Если же за поворотом следует отражение в точке симметрии, расположенной на этой оси, т. е. инверсия, то такую, тоже сложную, ось называют **инверсионной**.

В общем случае каждое из совместных действий — поворот и отражение — мнимое (рис. 2.7 и 2.8). Поэтому и последовательность, в которой проводятся эти операции, безразлична; иными словами, операции коммутируют.

В символике Браве зеркальные оси обозначаются \mathcal{L}_n , инверсионные — \mathcal{I}_n .

Рассмотрев действия сложных осей симметрии всех кристаллографических порядков, убеждаемся в том, что не все из них оказываются оригинальными. Так, в сложных осях 1-го порядка (\mathcal{L}_1 и \mathcal{I}_1) поворотная компонента равна нулю, поэтому вторая операция симметрии — отражение в точке или плоскости — оказывается единственной и не мнимой, а действительной. Таким образом, действие инверсионной оси 1-го порядка аналогично действию простого элемента симметрии — центра инверсии — $\mathcal{I}_1 = C$, так же как действие зеркальной оси 1-го порядка можно заменить отражением в зеркальной плоскости, перпендикулярной этой оси, — $\mathcal{L}_1 = P$ (т. е. \mathcal{L}_1 — это нормаль к P). Действие сложных осей 2-го порядка \mathcal{L}_2 и \mathcal{I}_2 также можно заменить действием простых симметрических операций — отражением в реальной плоскости симметрии P , перпендикулярной оси, или инверсией в точке C соответственно. Обратившись к рис. 2.8, видим, что две мнимые операции — отражение в плоскости и поворот на 180°

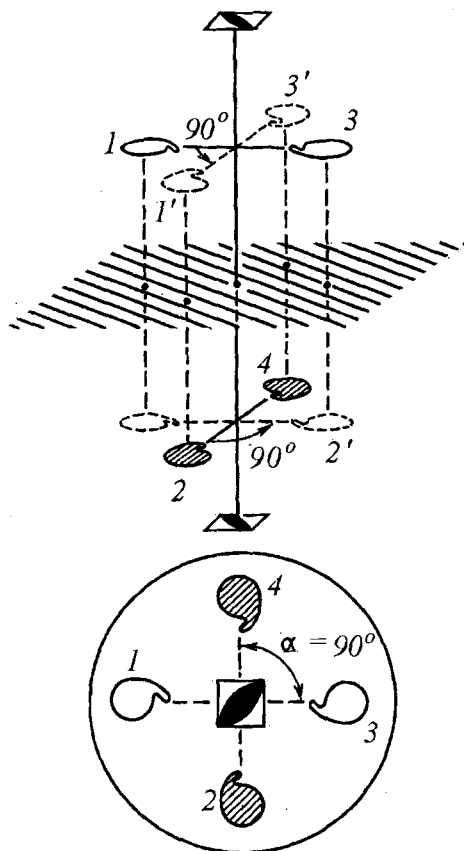


Рис. 2.7. Иллюстрация действия зеркально-поворотной оси 4-го порядка

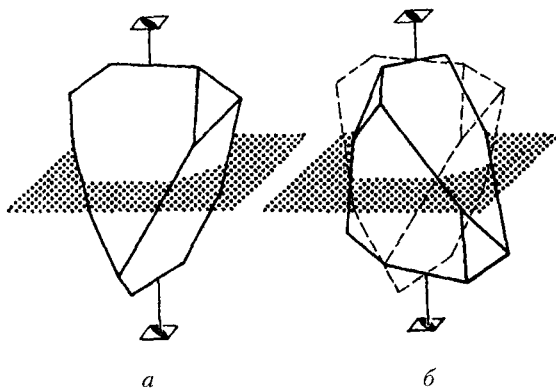


Рис. 2.8. Многогранник с единственным элементом симметрии — зеркально-поворотной осью 4-го порядка (а); иллюстрация мнимых операций симметрии 4-го порядка — поворота на 90° и отражения в зеркальной плоскости симметрии (б)

вокруг оси 2-го порядка — эквивалентны отражению в точке симметрии (инверсии в точке), а мнимый поворот на 180° , сопровождаемый мнимым отражением в точке симметрии, можно заменить отражением в реальной плоскости симметрии, перпендикулярной этой оси. Отсюда убеждаемся в том, что действие инверсионной оси \mathcal{I}_1 аналогично действию зеркально-поворотной оси \mathcal{I}_2 , так же как действие оси \mathcal{I}_1 можно заменить действием оси \mathcal{I}_2 , т. е. $\mathcal{I}_1 = \mathcal{I}_2 = C$, $\mathcal{I}_1 = \mathcal{I}_2 = P$.

Размножив асимметричную фигурку (запятую) сложными осями 3-го и 6-го порядков (рис. 2.9), нетрудно убедиться в том, что и они не являются оригинальными, т. е. их действия можно представить сочетаниями простых действительных операций (и, соответственно, элементов) симметрии:

$$\mathcal{I}_3 = \mathcal{I}_6 = L_3P,$$

где $P \perp L_3$, и

$$\mathcal{I}_3 = \mathcal{I}_6 = L_3C$$

(где C расположен на оси 3-го порядка). Оригинальной (незаменимой простыми элементами симметрии) оказывается в кристаллах лишь ось 4-го порядка (см. рис. 2.7), причем результат действия инверсионной и зеркально-поворотной осей 4-го порядка одинаков, т. е. $\mathcal{I}_4 = \mathcal{I}_4'$, поэтому лишь эти оси имеют свое графическое обозначение — \blacklozenge ¹.

Проанализировав действия зеркально-поворотных и инверсионных осей кристаллографических порядков, убеждаемся в том, что каждой зеркально-поворотной оси можно поставить в соответствие действие соответствующей инверсионной оси симметрии:

$$\mathcal{I}_1 = \mathcal{I}_2, \mathcal{I}_2 = \mathcal{I}_1, \mathcal{I}_3 = \mathcal{I}_6, \mathcal{I}_6 = \mathcal{I}_3, \mathcal{I}_4 = \mathcal{I}_4'.$$

Лишь в случае со сложными осями 4-го порядка результат будет одним и тем же, но последовательность получения точек будет иная. Представляя в общем виде действия зеркально-поворотной и инверсионной осей, можно продемонстрировать на рис. 2.10, что операция каждой зеркальной оси с элементарным углом поворота α может быть заменена операцией инверсионной оси с элементарным углом поворота $\alpha' = 180^\circ - \alpha$:

¹ В кристаллографической литературе для инверсионных осей 6-го порядка часто используется знак \blacklozenge . Однако, поскольку $\mathcal{I}_6 = L_3P_\perp$, т. е. ось \mathcal{I}_6 можно заменить реальными (а не мнимыми) элементами симметрии — поворотной осью 3-го порядка и перпендикулярной к ней зеркальной плоскостью, имеющими свои условные обозначения на графиках, этот значок нет смысла использовать, так как он фактически дублирует их обозначения.

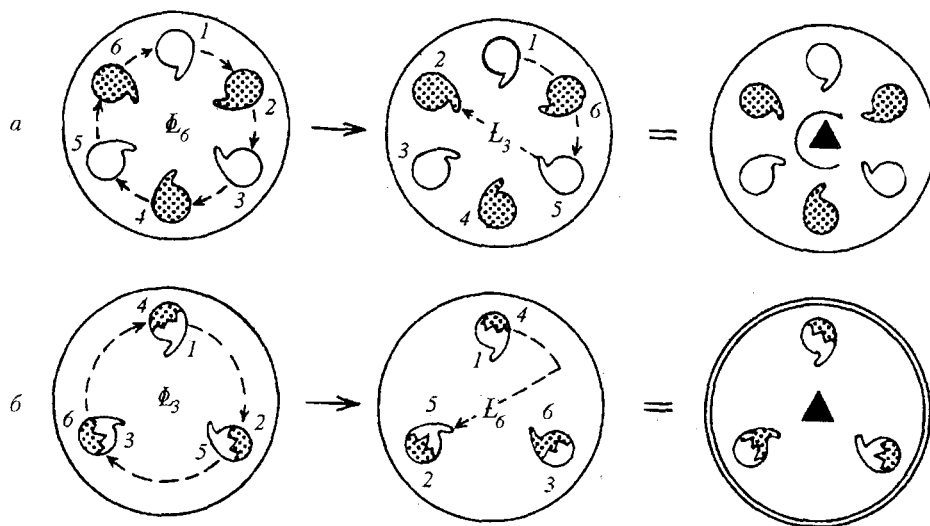


Рис. 2.9. Иллюстрация замены некоторых сложных осей простыми элементами симметрии: $a - \bar{L}_6 = \bar{L}_3 = L_3C$; $b - \bar{L}_3 = \bar{L}_6 = L_3P$

$$\bar{L}_{n=\frac{360^\circ}{\alpha}} = \bar{L}_{n'=\frac{360^\circ}{180^\circ-\alpha}}^{-1}; \quad (2.2.1)$$

поэтому при описании симметрии кристаллов пользуются каким-либо одним видом осей: простыми либо сложными — инверсионными или зеркальными:

$$\begin{aligned} L_3 3L_2 3PC &= \bar{L}_3 3L_2 3P = \bar{L}_6 3L_2 3P, \\ L_3 3L_3 3P^1 P^2 &= \bar{L}_6 3L_2 3P = \bar{L}_3 3L_2 3P, \\ \bar{L}_4 2L_2 2P &= \bar{L}_4 2L_2 2P^1. \end{aligned}$$

Обратим внимание на то, что, записав в символе сложную ось, заменяющие ее простые элементы симметрии уже не учитывают.

Для осей некристаллографических порядков в приведенную формулу (2.2.1) вводится коэффициент q — наименьшее целое число, приводящее к целочисленному значению n' :

$$\bar{L}_{n=\frac{360^\circ}{\alpha}} = \bar{L}_{n'=\frac{360^\circ}{180^\circ-\alpha}}^{-1} \cdot q$$

¹ Обратим внимание на то, что при записи комплекса элементов симметрии кристалла (группы симметрии, см. параграф 2.5) сначала фиксируются оси высших порядков, далее — плоскости симметрии и центр инверсии (например, $3L_4 4L_3 6L_2 9PC$, $L_6 6L_2 7PC$).

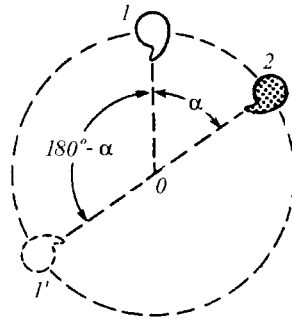


Рис. 2.10. Зависимость между зеркальным (угол поворота α) и инверсионным (угол поворота $\alpha' = 180^\circ - \alpha$) поворотами

Записывая в виде формулы комплекс элементов симметрии кристалла, одноименные элементы симметрии (оси одинаковых порядков или плоскости симметрии) объединяют коэффициентами (например: $3L_2$, $6P$ и т. д.). Однако целесообразно различать неэквивалентные и эквивалентные одноименные элементы симметрии, понимая под последними элементы, связанные какими-либо операциями симметрии данного кристалла, и группируя их посредством соответствующих коэффициентов. Например, вместо $L_2 2P$ можно записать $L_2 P P'$, вместо $L_4 4P - L_4 2P' 2P''$. Без изменений остается лишь запись $L_3 3P$, где все плоскости симметрии оказываются эквивалентными, т. е. связанными поворотами на 120° вокруг оси 3-го порядка (рис. 2.11).

2.3. МЕТОДЫ ПРОЕЦИРОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ

Рассмотрим в качестве примера (рис. 2.12) многогранник в виде кирпича (*a*) и кристалл серы (*b*), обладающие одинаковым набором элементов симметрии — $3L_2 3PC = L_2' L_2'' L_2''' P P' P'' C$. Их различие заключается в количестве и расположении граней относительно указанных элементов симметрии. Поэтому для того, чтобы получить полную информацию об огранке кристалла, необходимо не только найти и зафиксировать в пространстве элементы его симметрии, но и, используя основной закон постоянства углов, зафиксировать грани данного кристалла относительно его элементов симметрии. Наибольшее распространение в кристаллографической практике получили **сферическая, стереографическая и гномостереографическая проекции кристаллов**. Познакомимся подробнее с сущностью построения указанных проекций.

2.3.1. Сферические проекции

Главное достоинство метода сферических проекций — метода изображения элементов симметрии, а также граней и ребер кристаллов —

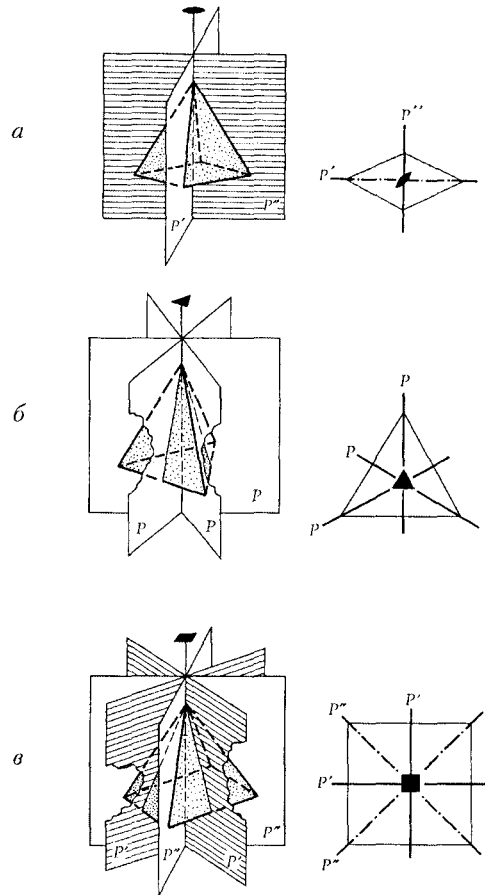


Рис. 2.11. Иллюстрация неэквивалентных и эквивалентных элементов симметрии:
 $a - L_2 2P = L_2 P' P''$; $б - L_3 3P$; $в - L_4 4P = L_4 2P' 2P''$

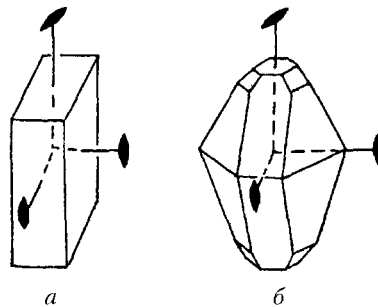


Рис. 2.12. Многогранник в виде кирпича (а) и кристалл серы (б) имеют одинаковую симметрию $- 3L_2 3PC$, но разное расположение граней относительно элементов симметрии

состоит в том, что угловые величины — основная морфологическая характеристика кристалла — выступают в неискаженном виде.

Для получения сферической проекции кристалла вокруг его центра тяжести (O) описывают сферу произвольного радиуса — *сферу проекций* (рис. 2.13). В этом случае любое направление, идущее из центра сферы, — например, вектор OA — пересечет ее в точке (A), называемой *полюсом направления* или *сферической проекцией вектора* (рис. 2.13а). Полученная сферическая проекция позволяет зафиксировать направление — точку на сфере — с помощью двух *сферических координат* ϕ и ρ , как это делается в географии с помощью координат: долготы и широты. Для этого, приняв определенную точку сферы за полюс (N), следует проградуйровать шар системой параллелей и меридианов (подобно градусной сетке на глобусе), посчитав один из меридианов нулевым.

Долгота — *координата* ϕ — соответствует углу, измеряемому по часовой стрелке в градусах величиной экваториальной дуги между нулевым меридианом ($\phi = 0$) и меридианом, проходящим через сферическую проекцию вектора — точку A (рис. 2.13а, б).

Широта — *координата* ρ , называемая *полярным расстоянием*, отсчитывается от «северного полюса» сферы проекций N по меридиану, проходящему через точку A , в направлении к «южному полюсу» S . Очевидно, что координата ϕ изменяется в пределах $0^\circ \leq \phi \leq 360^\circ$, а координата ρ — в пределах $0^\circ \leq \rho \leq 180^\circ$. При этом на «северном полюсе» $\rho = 0^\circ$, на экваторе $\rho = 90^\circ$, на «южном полюсе» $\rho = 180^\circ$ (рис. 2.13а, б).

Сферической проекцией плоскости, проходящей через центр сферы проекций O , будет окружность (дуга большого круга — $ACBC'$), образованная пересечением сферы и данной плоскости (рис. 2.13в). *Центр инверсии* при таком проецировании совпадет с центром сферы — точкой O . Работа со сферической (объемной) проекцией на практике неудобна. Поэтому прибегают к методу проецирования кристалла (его элементов симметрии и граней) на экваториальную плоскость — плоскость чертежа. В кристаллографии наиболее распространен *стереографический метод* проецирования.






2.3.2. Стереографические проекции

Для построения стереографической проекции направления (например, вектора OA , рис. 2.13а) точку зрения располагают на одном из полюсов сферы проекций: на «южном полюсе» S , если сферическая проекция направления находится в северном полушарии, т. е. его $0^\circ < \rho < 90^\circ$, и на «северном полюсе» N , если направление (например, вектор OB) проецируется в южном полушарии, т. е. $90^\circ < \rho < 180^\circ$. Выбранный полюс (например, точку S) соединяют лучом SA со сферической проекцией

направления — точкой A . Тогда точка пересечения луча SA с экваториальной плоскостью (плоскостью проекций) — точка a — будет *стереографической проекцией данного направления* (вектора).

Для точного получения на стереограмме положения вектора OA координату ϕ_A отсчитывают по экватору — окружности круга проекций по часовой стрелке от нулевого меридиана ($\phi = 0^\circ$), а координату ρ_A — по радиусу от центра круга проекций — полюса N ($\rho = 0^\circ$). Нетрудно убедиться в том, что вертикальный вектор SON попадет при стереографическом проецировании в центр круга проекций, горизонтальные векторы будут лежать в плоскости чертежа, т. е. являться диаметрами круга, а наклонные (например, вектор OA) — окажутся внутри него.

Готовая стереограмма направлений OA и OB показана на рис. 2.13б, где стереографическая проекция вектора OA (точка a), выходящего в верхней полусфере, отмечена кружком (\circ), а вектора OB нижней полусферы — крестиком (\times).

Поскольку векторы — это кристаллографические оси симметрии разных порядков, то их выходы на проекции обозначаются соответствующими многоугольниками: L_2 — сферическим двуугольником (фюзон) — , L_3 — , L_4 — , L_6 — , $L_4 = L_4$ — .

Горизонтальные оси обозначаются прямыми линиями с соответствующими их порядку значками на окружности. Наклонные же оси симметрии регистрируются только своим верхним выходом (в северной полусфере) (рис. 2.14а).

Для построения *стереографической проекции плоскости* все точки ее сферической проекции (окружности $ACB'C'$) соединяют лучами зрения с полюсами S (для дуги ACB) (рис. 2.13в) и N (для дуги $AC'B'$) соответственно. Результатом пересечения этих лучей с экваториальной плоскостью (плоскостью проекций) будут две симметричные дуги больших кругов, т. е. дуги, опирающиеся на диаметр (рис. 2.13в). На стереограмме оставляется лишь одна дуга большого круга, соответствующая полуокружности верхней полусферы. Таким образом, стереографической проекцией плоскости, проходящей через центр сферы проекций (O), будет дуга большого круга. Стереографическая проекция горизонтальной плоскости совпадет с окружностью основного круга проекций. По мере увеличения угла наклона плоскости крутизна дуг будет уменьшаться, и в пределе в случае с вертикальной плоскостью ($ANBS$) получим диаметр круга проекций (рис. 2.13г и 2.14б).

Для того чтобы проекции зеркальных плоскостей симметрии графически отличались на стереограмме от проекций осей, плоскости обозначаются двойными (или жирными) линиями.

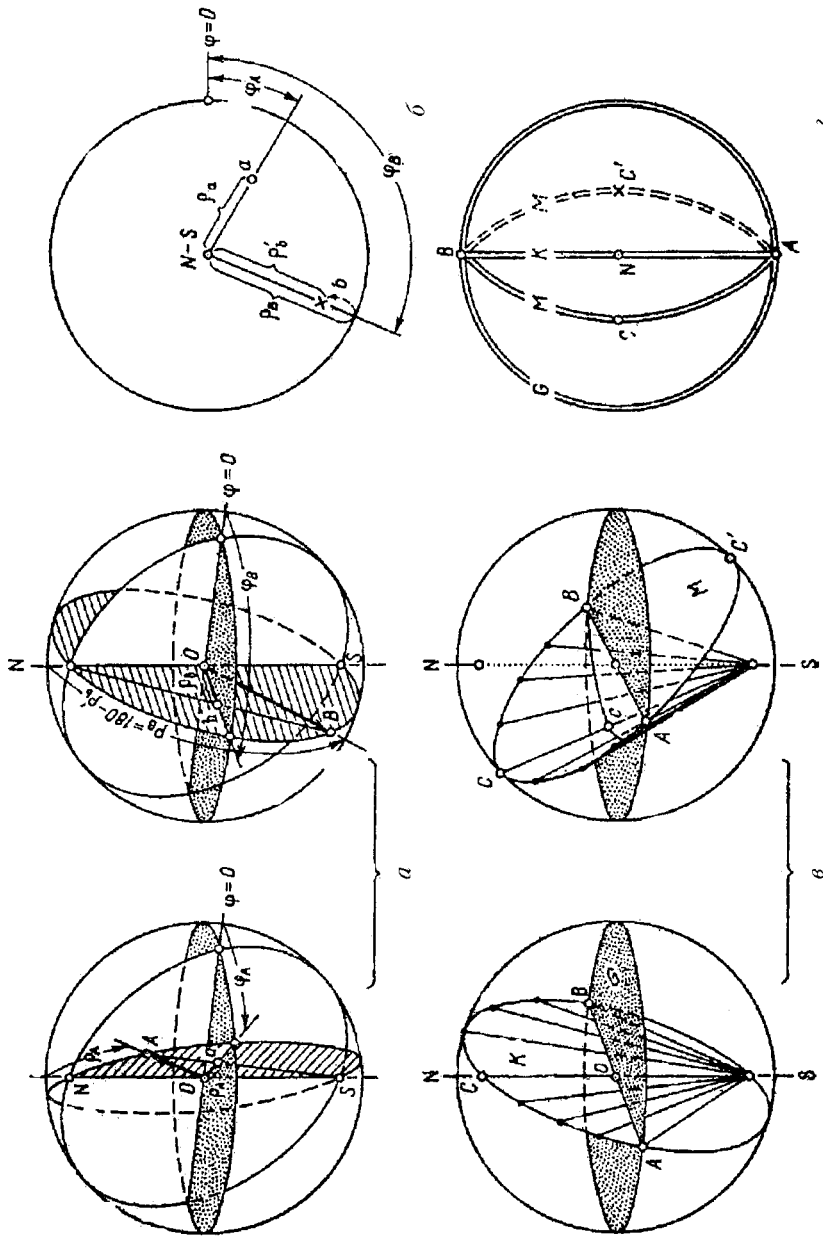


Рис. 2.13. К методу стереографического проецирования: *a* — построение сферической и стереографической проекций направлений $\rho < 90^\circ$ (вектор *A*) и $\rho > 90^\circ$ (вектор *B*); *б* — стереограмма направлений *A* и *B*; *в* — построение сферической и стереографической проекций плоскости, проходящей через центр сферы проециций; *з* — стереограмма таких плоскостей (но не граней!)

Точка симметрии на проекции фиксируется большой буквой C вокруг центра круга проекций (рис. 2.14б).

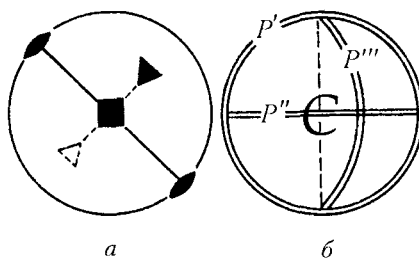


Рис. 2.14. Стереографические проекции: a — поворотных осей симметрии — вертикальной L_1 , горизонтальной L_2 , наклонной L_3 ; b — зеркальных плоскостей симметрии — горизонтальной P' , вертикальной P'' , наклонной P''' и центра инверсии C

Как видим, стереографические проекции используются для проецирования элементов симметрии исследуемого кристалла. Для проецирования граней кристалла используются гномостереографические проекции.

2.3.3. Гномостереографические проекции

Проецировать грани кристалла, т. е. плоскости, в виде дуг больших кругов неудобно, так как стереограмма окажется в этом случае перегруженной, особенно для многогранных кристаллов, и недостаточно информативной за счет перекрывания дуг верхних и нижних граней и элементов симметрии кристалла. Поэтому грани кристалла при его проецировании обычно заменяют нормальми, опущенными на них из центра тяжести кристалла. Проекция граней в этом случае носят название *гномостереографических проекций* (от греч. γνομων (*гномон*) — перпендикуляр), которые накладываются на стереографические проекции элементов симметрии кристаллов.

Такое проецирование граней, основанное на законе постоянства углов, позволяет зафиксировать не только положение каждой грани (ее нормали) сферическими координатами ϕ и ρ , но и расположение граней кристалла относительно его элементов симметрии. Действительно, при росте кристалла грани передвигаются параллельно самим себе. При этом меняется размер растущей грани. Постоянным при росте остается лишь направление ее роста, т. е. направление нормали к грани. Нормаль к грани и фиксирует ее при построении гномостереографической проекции.

В итоге гномостереографической проекцией каждой грани окажется точка. Однако для того чтобы отличить грани верхней полусферы от граней нижней полусферы, верхние грани, для которых $\rho \leq 90^\circ$, принято изображать кружками (\circ), нижние же, с $\rho > 90^\circ$, — соответственно крестиками (\times).

При этом горизонтальные грани (нормали к ним вертикальны!) проецируются в центр круга проекций ($\rho = 0^\circ$ и 180°), вертикальные грани (нормали к ним горизонтальны!) — на окружность, проекции наклонных граней располагаются внутри круга. Нетрудно понять, что чем грань ближе к вертикальной ($\rho \rightarrow 90^\circ$), тем точка (проекция грани) оказывается ближе к окружности; и наоборот, чем грань более полого ($\rho \rightarrow 0^\circ$), тем ее проекция окажется ближе к центру круга.

Следует также отметить, что вертикальные грани (они ни верхние, ни нижние!) обозначаются только кружками. Кроме того, если проекции верхней и нижней граней оказываются в одной точке, то каждая из них обозначается соответствующим значком: верхняя — кружком, нижняя — крестиком.

Таким образом, проецирование кристаллов проводится в два этапа: сначала строится стереографическая проекция его элементов симметрии, а затем на нее наносятся гномостереографические проекции граней.

Из рис. 2.15, на котором приведена в качестве примера стереограмма кристалла с симметрией $L_4 4P = L_4 2P' 2P''$, видно, что:

- ♦ гномостереографическая проекция горизонтальной грани (1), нормаль к которой совпадает с осью L_4 , попадает в центр круга проекций ($\rho = 180^\circ$); но, поскольку сферическая проекция этой грани располагается в нижней полусфере (нижняя грань), на стереограмме она обозначается крестиком;
- ♦ гномостереографические проекции четырех вертикальных граней (2) — нормали к ним горизонтальны — попадают на окружность и обозначаются кружками;

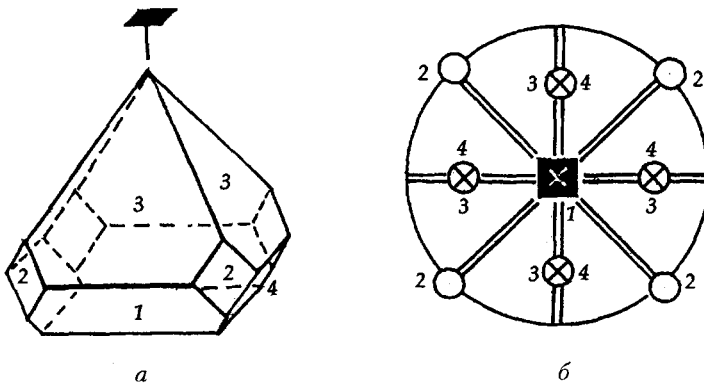


Рис. 2.15. Построение гномостереографических проекций граней кристалла с симметрией $L_4 2P' 2P''$: *a* — общий вид кристалла; *б* — стереографическая проекция элементов симметрии кристалла с нанесенными на нее гномостереографическими проекциями граней: 1 — горизонтальная нижняя грань, 2 — вертикальные грани, 3 — наклонные грани верхней полусферы (кружки), 4 — наклонные нижние грани (крестики)

- ♦ четверки наклонных граней (3 и 4) проецируются внутри круга проекций, но, поскольку наклон граней — верхней (3) и нижней (4) — по отношению к оси L_4 одинаков ($\rho_4 = 180^\circ - \rho_3$), их проекции оказываются в одной точке; каждая грань при этом обозначается своим значком: кружком — грань верхней полусферы (3) и крестиком — грань нижней полусферы (4). Разные цифры около значков показывают на то, что грани, обозначенные цифрой 3, не связаны симметрическими операциями с гранями, обозначенными цифрами 4, т. е. четверки граней относятся к разным простым формам (см. гл. 4).

2.3.4. Таутозональные грани. Понятие зон (поясов)

При проецировании граней кристаллов следует использовать следующую особенность их расположения: нормали к граням, пересекающимся по параллельным ребрам, располагаются в одной плоскости, перпендикулярной этим ребрам. Такие грани называются *таутозональными* (от греч. *tautos* — тот же самый), а их совокупность называется *зоной* или *поясом*. Особенность проецирования таутозональных граней состоит в том, что их гномостереографические проекции располагаются также на одной дуге большого круга (если плоскость, в которой лежат нормали, наклонна), на одном диаметре круга (если ребра, по которым они пересекаются, горизонтальны) или на окружности (в случае, если все таутозональные грани вертикальны).

Рассмотрим в качестве примера кристалл в виде *шестигранной призмы* (рис. 2.16):

- ♦ *a* — если все грани призмы вертикальны, то нормали к ним будут лежать в плоскости чертежа, а их проекции окажутся на окружности, т. е. будут принадлежать одной зоне;
- ♦ *б* — если все ребра, по которым пересекаются таутозональные грани, расположить горизонтально (например, параллельно координатной оси Y), то гномостереографические проекции всех шести граней призмы окажутся расположенными на диаметре круга, совпадающего с координатной осью X ;
- ♦ *в* — если призму наклонить относительно вертикального направления, то все грани призмы проецируются на две симметричные дуги большого круга, т. е. окажутся на одной зоне.

Во всех рассмотренных случаях (рис. 2.16) направление, параллельное ребрам, проходит через центр тяжести кристалла и совпадает с осью L_6 . Каждое такое направление оказывается полюсом к соответствующей зоне (дуге большого круга), на которой располагаются гномостереографические проекции таутозональных граней, и называется *осью зоны*.

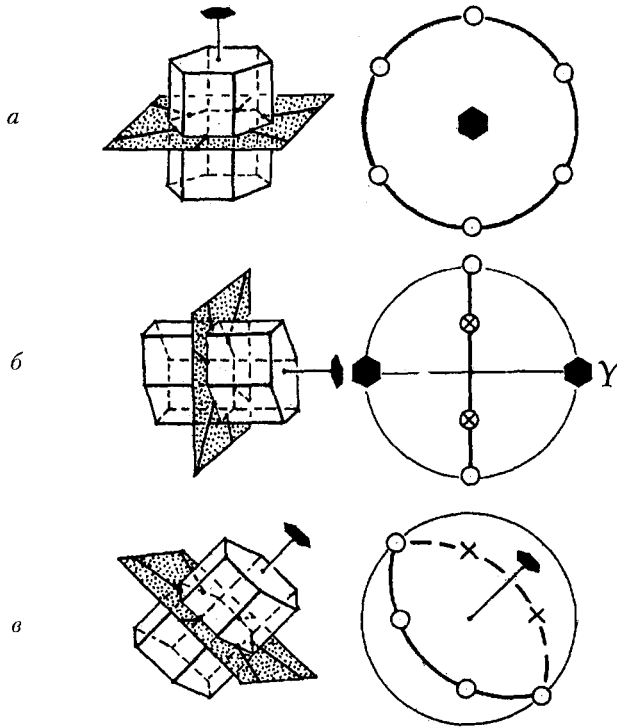


Рис. 2.16. Проецирование таутозональных граней, связанных между собой осью 6-го порядка (L_6) и расположенных на горизонтальной (а), вертикальной (б) и наклонной (в) зонах. При этом в каждом случае осью зоны является поворотная ось симметрии L_6

В качестве примера опишем симметрию кристалла серы (рис. 2.17а) и, используя метод зон, нанесем на стереографическую проекцию ее элементов симметрии гномостереографические проекции граней (рис. 2.17б). Симметрия кристалла серы описывается точечной группой $3L_23PC = L_2'L_2''L_2'''PP'P''C$. Далее описание кристалла состоит из следующих этапов:

- ◆ вначале строим стереографическую проекцию элементов симметрии (рис. 2.17б);
- ◆ затем, прежде чем проецировать грани кристалла, выявляем зоны, на которых располагаются таутозональные грани. Таких зон будет три: одна из зон (I) (и соответствующая ей симметричная зона) (рис. 2.17а) — вертикальная — проходит через грани 1, 2, 3, 1'', 2'', 3', пересекающиеся по параллельным ребрам; вторая зона (II) — тоже вертикальная — проходит через грани 3, 4, 4', 3'; третья зона (III) (и соответствующая ей симметричная зона) — наклонная — проходит через грани 1, 4, 1';

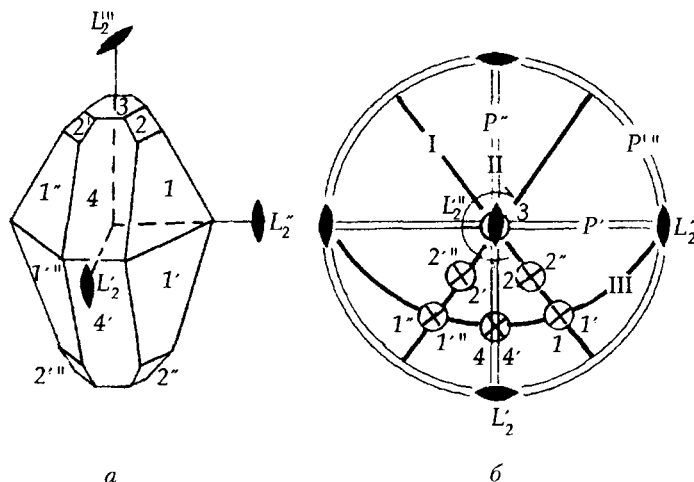


Рис. 2.17. Иллюстрация закона зон (поясов) на кристалле ромбической серы (а), в котором можно выделить несколько семейств таутозональных граней (т. е. граней, пересекающихся по параллельным ребрам, а следовательно, принадлежащих одной зоне): зона I проходит через грани $3 - 2 - 1 - 1'' - 2'' - 3'$, зона II содержит грани $3 - 4 - 4' - 3'$, зона III — $1'' - 4 - 1$. На стереограмме кристалла зоны выделены жирными линиями

- ♦ далее, проведя указанные зоны на стереографической проекции кристалла (рис. 2.17б), легко зафиксировать и положение всех граней кристалла: грань 1, принадлежащая двум зонам (I и III), окажется на их пересечении, так же как и грань 4 — на пересечении зон II и III; грань 3, перпендикулярная вертикальной оси 2-го порядка (L_2'''), спроецируется в центр круга проекций; грань 2, принадлежащая зоне I, окажется на этой зоне между гранями 1 и 3; как легко убедиться, найденные зоны облегчают нанесение таутозональных граней на стереографическую проекцию кристалла;
- ♦ после нанесения всех граней кристалла следует дать характеристику полученным простым формам (см. гл. 4).

2.3.5. Сетка Вульфа

Для точного построения стереографических проекций элементов симметрии кристалла и гномостереографических проекций граней их сферические координаты ϕ и ρ — результат гониометрических исследований кристалла (см. параграф 4.4) — наносятся на проекцию с помощью специальных трафаретов — сеток, позволяющих графически, без дополнительных расчетов решать многие задачи геометрической кристаллографии.

Простейшую — *полярную* — сетку можно получить, спроецировав стереографическим методом градусную сеть сферы (рис. 2.18а) на

экваториальную плоскость, при точке зрения в одном из полюсов (рис. 2.18б). Меридианы изображены прямыми линиями, радиально расходящимися от центра проекции, параллели — концентрическими окружностями, северный полюс N — в центре проекции. Проекция экватора совпадает с окружностью, ограничивающей круг проекций. Координата ϕ (долгота) отсчитывается от проекции одного из меридианов (например, AB), принятого за нулевой ($\phi = 0$), по часовой стрелке по окружности.

Полярное расстояние ρ (широта) отсчитывается вдоль проекции меридиана от центра сетки (N) (если точка находится в интервале $0 \leq \rho \leq 90^\circ$) и затем в обратном направлении — от окружности к центру (если $90^\circ < \rho \leq 180^\circ$). Возможности такой сетки, предложенной *А. К. Болдыревым*, ограничены, так как она позволяет построить проекцию направления (например, оси симметрии или нормали к грани), заданного своими координатами ϕ и ρ , или определить величины координат точки на стереограмме.

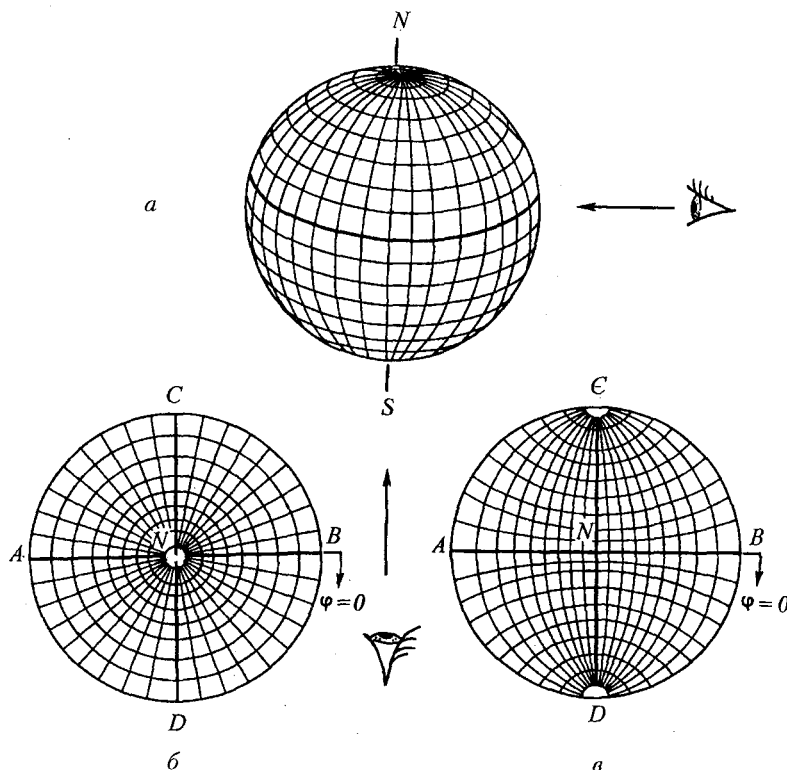


Рис. 2.18. К построению градусных сеток: *a* — на сфере с меридианами и параллелями; *б* — сетка Болдырева — проекция параллелей и меридианов на экваториальную плоскость; *в* — сетка Вульфа — проекция градусной сетки на одну из меридиональных плоскостей (прямые линии — проекции экватора и одного из меридианов)

Однако измерить угловые величины между двумя произвольными точками на стереографической проекции с помощью такой сетки достаточно сложно.

На практике пользуются другой сеткой, предложенной профессором Московского университета Г. В. Вульфом, — простым трафаретом, названным его именем — *сеткой Вульфа* (рис. 2.18в; 2.19), с помощью которой можно построить стереографические проекции граней и ребер кристаллов.

Основная идея Г. В. Вульфа также сводилась к построению стереографической проекции направления по его координатам ϕ и ρ . Для этого он воспользовался стереографическими проекциями системы меридиональных дуг сферы. Особенность сетки Вульфа состоит в том, что

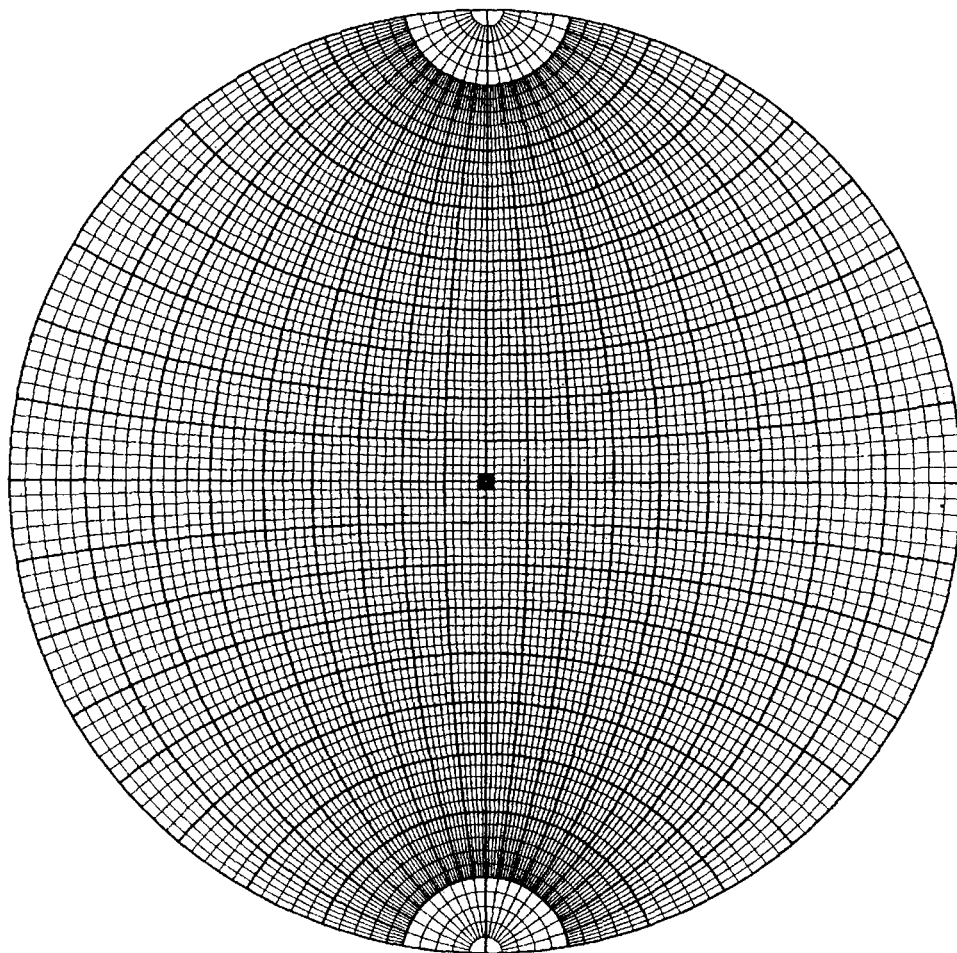


Рис. 2.19. Сетка Вульфа

плоскостью стереографической проекции он выбрал не экваториальное сечение сферы, как это сделал А. К. Болдырев, а ее меридиональное сечение, проходящее через полюсы N и S .

Каждая дуга сетки Вульфа (см. рис. 2.18в) — стереографическая проекция меридиана — градуирована через 2° . Сами же дуги тоже проведены через 2° . Кроме того, на сетку нанесена система играющих вспомогательную роль параллелей, проведенных через 2° , а также вертикальный (CD) и горизонтальный (AB) диаметры, пересекающиеся в центре (N) круга проекции, по которым отсчитывается координата ρ — полярное расстояние. Другая координата — ϕ — отсчитывается по контуру сетки по часовой стрелке, который тоже проградуирован через 2° (см. рис. 2.19). Погрешность при таком разбиении составляет 1° .

Все построения с использованием сетки Вульфа проводятся на наложенной на нее кальке, на которой фиксируется круг проекций, его центр (N) — начало отсчета координаты $\rho = 0^\circ$ с неопределенным значением ϕ и точка пересечения горизонтального нулевого меридиана с окружностью сетки ($\phi = 0^\circ$ и $\rho = 90^\circ$) — начало отсчета координаты ϕ (см. рис. 2.18в).

2.3.6. Примеры задач, решаемых с помощью сетки Вульфа

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

Координата ϕ отсчитывается по окружности сетки Вульфа по часовой стрелке от нулевого меридиана, после чего делается соответствующая засечка на окружности (рис. 2.20а). После этого, вращая кальку (и не нарушая при этом центрировки!), совмещают засечку, отвечающую координате ϕ , с горизонтальным или вертикальным диаметром сетки (AB или CD на рис. 2.18в) и откладывают угол ρ от центра сетки по диаметру в сторону засечки (рис. 2.20б), если координата $\rho \leq 90^\circ$; если же $\rho > 90^\circ$, то величина угла, превышающая 90° , откладывается от окружности (где $\rho = 90^\circ$) к центру проекции (рис. 2.20в). После этого калька возвращается в исходное положение.

Полученные таким образом точки v и w (рис. 2.20г) являются либо стереографическими проекциями направлений, либо гномостереографическими проекциями граней, заданных своими сферическими координатами. При этом следует помнить, что проекция грани верхней полусферы (например, грани v) обозначается кружком, нижней (грани w) — крестиком, вертикальные грани, проецирующиеся на окружность, — кружками. Кроме того, каждой точке (грани) присваивается номер или буквенное обозначение.

Задача 2. (обратная задаче 1). 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

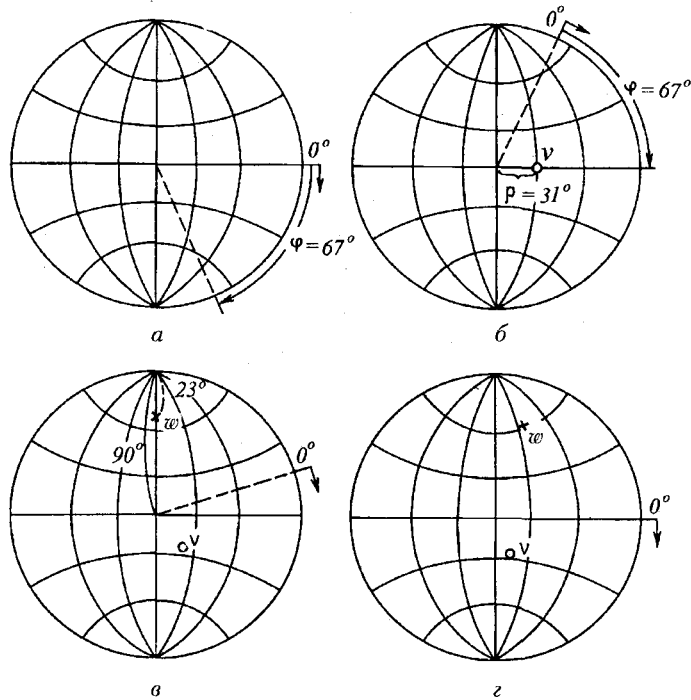


Рис. 2.20. Проецирование направлений с заданными координатами ϕ и $\rho - \nu$ (67° , 31°) и ω (287° , 113°): а — отсчет координаты ϕ ; б — отсчет координаты ρ ; в — отсчет координаты ρ ; з — стереограмма направлений ν и ω

рис. 2.18в) сетки Вульфа. Отсчитываем координату ρ от центра сетки по диаметру и отмечаем на окружности засечкой его положение в направлении данной точки. Далее возвращаем кальку в исходное положение и отсчитываем координату ϕ по окружности сетки от нулевого меридиана ($\phi = 0^\circ$) по часовой стрелке до засечки.

Задача 3. Измерение углового расстояния между двумя заданными точками.

Для решения этой задачи следует, вращая кальку относительно сетки Вульфа (не нарушая центрировки!), привести обе заданные точки на один меридиан сетки, если точки принадлежат одной полусфере (рис. 2.21а), и на два симметричных меридиана относительно вертикального диаметра сетки, если точки находятся в разных полусферах ($\rho > 90^\circ$ и $\rho < 90^\circ$) (рис. 2.21б). Отсчет углового расстояния между точками ведется по отрезку меридиана сетки Вульфа, заключенному между ними, причем во втором случае — через ближайший полюс сетки, т. е. к значению углового расстояния отрезка одного меридиана добавляется величина углового расстояния отрезка симметричного меридиана.

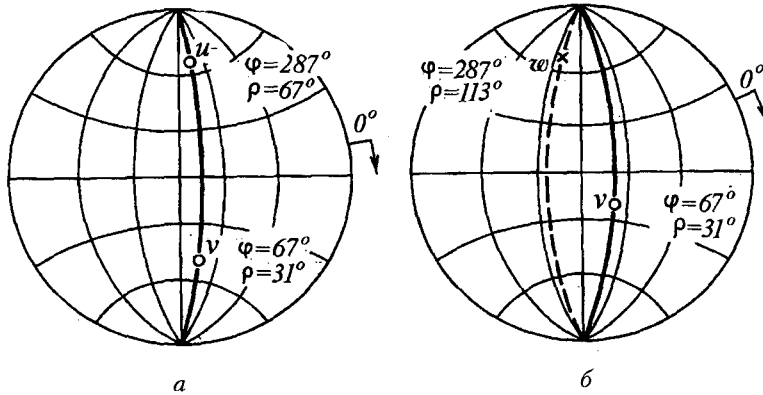


Рис. 2.21. Определение углового расстояния между точками одной полусферы (а) — $\angle uv = 92^\circ$ и разных полусфер (б) — $\angle vw = 134^\circ$

Если точки u и v на рис. 2.22 — стереографические проекции направлений (например, ребер кристаллов), то дуга большого круга, проходящая через них, будет стереографической проекцией плоскости, в которой лежат эти направления. Если же точки u и v — это проекции нормалей к граням, т. е. их гномостереографические проекции, то дуга, проходящая через них, будет гномостереографической проекцией ребра, по которому эти грани пересекаются.

Стереографическую проекцию этого ребра можно получить, определив полюс к полученной дуге (экватору), отсчитав от нее 90° по горизонтальному диаметру AB сетки Вульфа (см. рис. 2.18в и 2.23).

Таким образом, если две дуги ($a-a$ и $b-b$, рис. 2.22) проведены через гномостереографические проекции граней, то каждая из дуг является гномостереографической проекцией ребра, по которому пересекаются

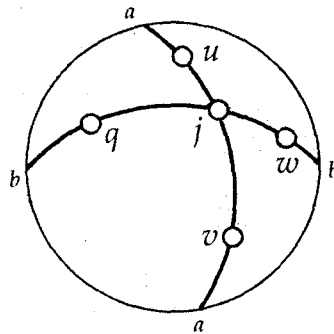


Рис. 2.22. К определению положения грани по двум пересекающимся ребрам и положения ребра по двум пересекающимся граням

грани u и v , q и w соответственно. Точка пересечения дуг (j) в этом случае будет гномостереографической проекцией грани, в плоскости которой лежат указанные ребра (дуги). Если же дуги ($a-a$ и $b-b$) проведены через стереографические проекции ребер u и v , q и w , то они являются стереографическими проекциями граней, в плоскостях которых лежат эти ребра. Точка же пересечения (j) указанных граней (дуг) в этом случае будет не чем иным, как стереографической проекцией ребра, по которому пересекаются эти грани (дуги).

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. 2.23а показаны разнонаклонные плоскости (грани) G, M, R, K , проходящие через центр сферы проекций и пересекающие ее по окружностям — дугам больших кругов; точки g, m, r, k — их полюсы на сфере, являющиеся гномостереографическими проекциями указанных граней. Для того чтобы на стереограмме (рис. 2.23б) найти проекцию дуги к заданному полюсу, т. е. стереографическую проекцию грани по ее гномостереографической проекции, надо точку, принятую за полюс (гномостереографическую проекцию грани), поставить на горизонтальный диаметр сетки Вульфа и, отсчитав по нему в обе стороны 90° , найти два симметричных диаметра — «видимую» и «невидимую» части искомой дуги, которая и будет стереографической проекцией искомой грани. Для решения обратной задачи следует совместить данную дугу с соответствующим меридианом сетки Вульфа и найти на угловом расстоянии в 90° по горизонтальному диаметру сетки полюс этой дуги.

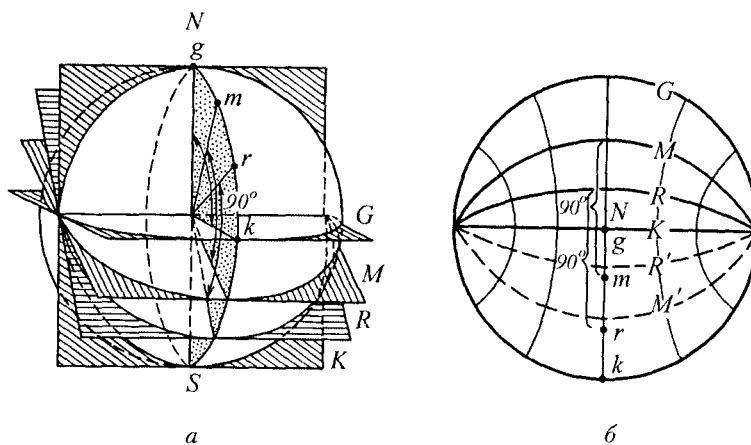


Рис. 2.23. Взаимные переходы между стереографическими и гномостереографическими проекциями: a — разнонаклонные плоскости (G, V, R, K), пересекающие сферу проекций, и их полюсы на сфере (g, m, r, k); b — нахождение дуги к заданному полюсу и полюса к заданной дуге на стереографической проекции

Задача 5. Измерение угла между двумя дугами больших кругов.

Если точка A — точка пересечения двух дуг — совпадает с центром сетки Вульфа (рис. 2.24а), то круги (плоскости) вертикальны и угол BAC между ними измеряется по экватору длиной дуги BC в градусах.

Если точка A проецируется на окружность сетки Вульфа (рис. 2.24б), то точку A поворотом кальки совмещают с одним из полюсов сетки Вульфа, после чего угол между дугами — меридианами сетки — измеряют в градусах длиной отрезка BC горизонтального диаметра.

В общем случае, когда точка пересечения двух дуг проецируется внутрь круга проекций (рис. 2.24в), вращением кальки точку A выводят на горизонтальный диаметр и через точку D , отстоящую на 90° от точки A по горизонтальному диаметру, проводят меридиан — дугу большого круга, отрезок дуги BC которой, измеренный в градусах, укажет на величину угла между исходными дугами.

Задача 6. Определение сферических координат ϕ и ρ направления по заданным координатным углам λ , μ и ν .

Иногда положение вектора (нормали к плоскости) OM задается не сферическими координатами ϕ и ρ , а своими координатными углами λ , μ и ν — углами между вектором OM и координатными осями X , Y и Z соответственно (например, $\lambda = 74,50^\circ$, $\mu = 36,69^\circ$ и $\nu = 57,68^\circ$, рис. 2.25а).

В этом случае для построения нормали к грани (вектора OM) также можно использовать сетку Вульфа. Для этого на кальке следует провести дугу, объединяющую все направления, которые образуют с осью X углы $\lambda = 74,50^\circ$ (рис. 2.25б). Эта дуга на проекции является параллелью, а геометрические места всех направлений, расположенных под углом λ к оси X , представляют собой конус с осью OX . Далее проводим дугу, все точки которой удалены на угол $\mu = 36,69^\circ$ от оси Y . Совокупность этих направлений также будет представлять собой конус с углом μ между координатной осью Y и образующими конуса.

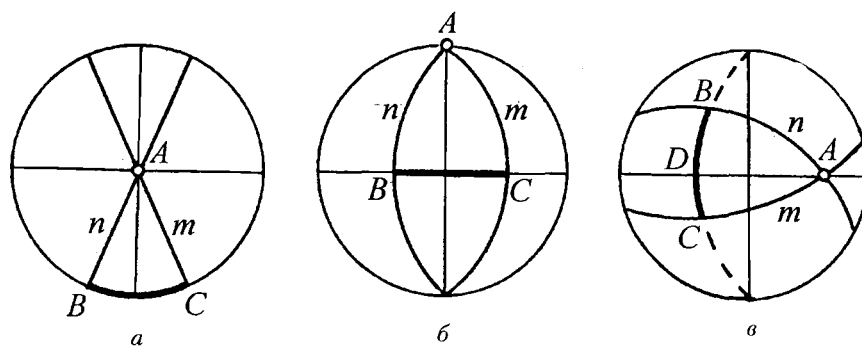


Рис. 2.24. К измерению угла между дугами больших кругов

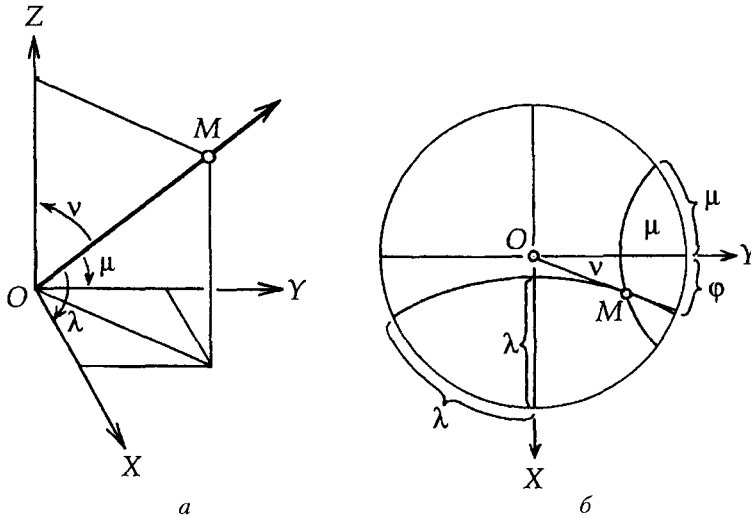


Рис. 2.25. К определению сферических координат направления φ и ρ по заданным координатным углам: *a* — координатные углы λ , μ и ν , фиксирующие вектор OM ; *б* — схема построения стереографической проекции вектора OM (нормали к грани)

Таким образом, искомое направление OM — нормаль к грани — должно совпадать с одним из двух пересечений конусов. Одно направление будет расположено в верхней полусфере проекции с $\nu = 57,68^\circ$, а второе — в нижней, с углом $\nu = 180^\circ - 57,68^\circ = 122,32^\circ$. Выбор одного из них зависит от величины угла $\nu = 57,68^\circ$.

Далее, получив положение точки M , мы можем определить и ее сферические координаты φ и ρ . Для чего продолжим радиус OM до пересечения с окружностью и отсчитаем координату φ от нулевого меридиана до этого радиуса. После этого, совместив поворотом кальки этот радиус с горизонтальным или вертикальным диаметром, определим полярное расстояние ρ от центра проекции O до точки M .

Можно решить и обратную задачу: по заданным сферическим координатам φ и ρ определить значения координатных углов λ , μ и ν .

2.4. РАЗЛИЧНЫЕ СПОСОБЫ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ СИММЕТРИЧЕСКИХ ОПЕРАЦИЙ

Существуют различные способы представления симметрических операций. С помощью одного из них (модельного) легко визуальнo представить ту или иную операцию симметрии, с помощью другого (координатного) продемонстрировать взаимодействия симметрических операций, третий путем преобразования координатной системы позволяет, не прибегая к кристаллографическим построениям, выразить каждую

симметрическую операцию «ноль-один»-матрицей и, рассмотрев произведения матриц, получить их множества — группы симметрии.

2.4.1. Модельный способ представления симметрических операций

Наиболее прост и нагляден модельный способ, с помощью которого легко продемонстрировать любые симметрические преобразования. Чтобы показать действие элементов симметрии I рода, переводящих правую фигуру (П) в П (например, действие оси 4-го порядка), нужно изобразить асимметричную фигурку¹ (например, разносторонний треугольник, тетраэдр или запятую, две стороны которых выкрашены в разный цвет) (см. рис. 2.3; 2.6; 2.7), и размножить ее поворотами на 90° вокруг исходной оси (см. рис. 2.3б).

Этим же способом можно проиллюстрировать и действия элементов симметрии II рода, к которым относятся зеркальные плоскости симметрии, центр инверсии (центр симметрии), зеркальные или инверсионные оси симметрии, переводящие П-фигуру в левую фигуру (Л) (см. рис. 2.3в, г). Модельным способом можно продемонстрировать и действие центра инверсии (см. рис. 2.6), результат которого можно получить, разложив операцию инверсии в точке на две составляющие, каждая из которых будет мнимой: отражение в горизонтальной плоскости симметрии (первая операция) с последующим поворотом на 180° вокруг вертикальной оси L_2 , перпендикулярной этой плоскости (вторая операция) — $C = P + L_{21}$. И хотя операции симметрии, связывающие исходную и получившуюся в результате этих операций фигуры, существуют, реальных элементов симметрии — P и L_2 , задающих эти операции, нет, так как ими нельзя заменить центр инверсии C .

Такой сложный элемент симметрии, включающий поворот вокруг оси n -го порядка с последующим отражением в перпендикулярной этой оси плоскости симметрии, носит название *зеркально-поворотной оси симметрии*. Если же поворот вокруг оси сопровождается «отражением» в центре инверсии, то такая ось называется *инверсионной осью симметрии*.

Таким же образом можно продемонстрировать и действие зеркально-поворотной оси 4-го порядка \mathcal{E}_4 , задающей поворот вокруг реально не существующей поворотной оси 4-го порядка (L_4) и отражение также в мнимой горизонтальной плоскости симметрии, перпендикулярной этой оси (см. рис. 2.7). Поскольку элементы симметрии, задающие каждое из совместных движений — поворот и отражение, — мнимые (!), то ими нельзя заменить зеркально-поворотную ось 4-го порядка. Это объясняет

¹ Точка или кружок слишком симметричны и не позволяют отличить П от Л (левой) фигуры.

и коммутативность этих операций, т. е. последовательность, в которой они проводятся, безразлична: сначала поворот, а потом отражение или наоборот.

Работая с моделями кристалла, можно не только выявить те или иные элементы симметрии, но и подметить некоторую закономерность в их расположении друг относительно друга. Модельный способ позволяет решить лишь конкретную задачу — определить наличие и положение элементов симметрии, но не дает возможности выявить законы взаимодействия симметрических операций в обобщенном виде. Для выяснения вопросов закономерностей в расположении элементов симметрии (или сочетания элементов симметрии, а следовательно, и симметрических операций) полезно обратиться к иным способам представления симметрических операций, например к методу координат.

2.4.2. Координатный метод представления симметрических операций

Любое симметрическое преобразование — поворот, отражение или поворот, сопровождающийся отражением в плоскости или центре инверсии, — удобно представить с помощью координат исходной и преобразованной симметрической операцией точки. Такой способ носит название *метода координат*.

Проиллюстрируем это на конкретных примерах. Зададим прямоугольную систему координат, совместим с координатной осью Z поворотную ось 2-го порядка ($L_{2(z)}$) и представим методом координат операцию поворота вокруг заданной оси (рис. 2.26а). В результате поворота на 180° вокруг оси $L_{2(z)}$ любая исходная точка с координатами xyz будет переведена в положение $\bar{x}\bar{y}z$ ¹. Координаты результирующей точки изменятся по следующему закону: неизменной останется координата (z), соответствующая направлению оси вращения, две другие (x и y) изменят знаки на противоположные. Подмеченная закономерность будет выполняться для любой точки трехмерного пространства в данной системе координат. При изменении ориентации оси вращения эта закономерность сохранится: так, ось $L_{2(x)}$, совпадающая с координатной осью X , переведет точку с координатами xyz в положение $x\bar{y}\bar{z}$, ось $L_{2(y)}$ переведет точку xyz в точку с координатами $\bar{x}y\bar{z}$.

Отражение в плоскости симметрии $P_{(y)}$, проходящей через начало координат и перпендикулярной оси Y , преобразует координаты исходной точки xyz в $x\bar{y}z$ (рис. 2.26б). При этой операции симметрии изменяется лишь знак одной координаты, соответствующей координатной оси, перпендикулярной данной плоскости: для $P_{(y)}$ — $xyz \rightarrow x\bar{y}z$. По указанному

¹ Отрицательное значение координаты показывает знак минус (–) над координатой (например, $-x = \bar{x}$).

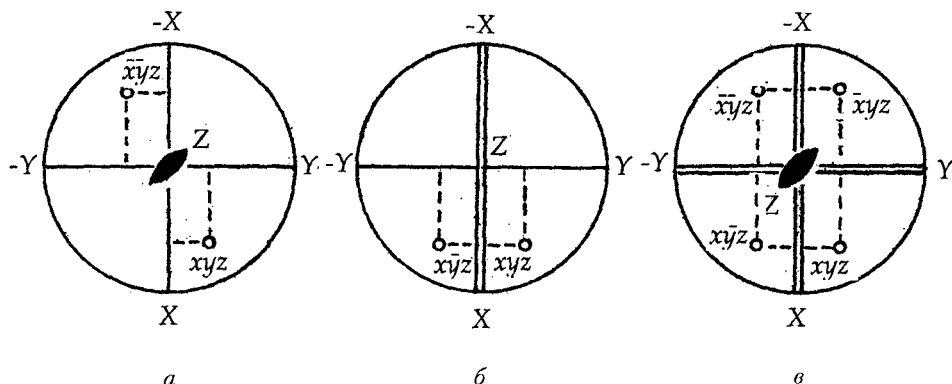


Рис. 2.26. Изменение координат точки под действием симметрических операций:
a – поворота вокруг оси 2-го порядка, совмещенной с координатной осью Z ($L_{2(z)}$);
б – отражения в зеркальной плоскости симметрии, перпендикулярной оси Y ($P_{(y)}$);
в – отражений сначала в плоскости $P_{(x)}$, а затем в $P_{(y)}$

закону будут изменяться координаты точек, отраженных в плоскостях симметрии разных позиций: $P_{(x)} - xyz \rightarrow \bar{x}yz$ и т. д.

Анализ изменения координат точек позволяет решать и обратные задачи – устанавливать связующие их операции симметрии. Так, нетрудно увидеть, что точки с координатами xyz и $xy\bar{z}$ связаны отражением в плоскости, перпендикулярной оси $Z - P_{(z)}$, и т. д.

Методом координат можно решать и конкретные задачи взаимодействия симметрических операций. Так, последовательно проведенные операции отражения в плоскостях $P_{(x)}$ и $P_{(y)}$ переведут исходную точку с координатами xyz сначала в позицию $\bar{x}yz$, а затем – в положение $\bar{x}\bar{y}z$ (рис. 2.26в). Координаты исходной и полученной после преобразования точек однозначно указывают на результирующую операцию симметрии – поворот вокруг оси $L_{2(z)}$.

Операции поворота вокруг оси $L_{2(z)}$ с последующим отражением в плоскости симметрии $P_{(z)}$, перпендикулярной этой оси, переведут точку xyz в положение $\bar{x}\bar{y}z$, а затем в положение $\bar{x}y\bar{z}$. Анализ координат исходной и полученной точек позволяет сделать вывод о том, что они связаны операцией инверсии (i): $xyz \rightarrow \bar{x}\bar{y}\bar{z}$.

Таким образом, с помощью метода координат можно увидеть, что взаимодействие оси 2-го порядка с перпендикулярной к ней плоскостью симметрии приводит к появлению центра инверсии. Поэтому часто встречающаяся в учебниках запись $L_4 \cdot P_{\perp} = C$ (или $L_4 \cdot C = P_{\perp}$) по меньшей мере неверна, ибо противоречит полученному результату: поворот на 90° с последующим отражением в перпендикулярной плоскости симметрии соответствует операциям зеркально-поворотной оси \bar{L}_4 ($xyz \rightarrow \bar{y}xz \rightarrow \bar{y}\bar{x}\bar{z}$). Правильной нужно считать запись $L_4^2 \cdot P_{\perp} = C$, $L_6^3 \cdot P_{\perp} = C$, поскольку

$L_4^2 = L_6^3 = L_2$ (где надстрочный индекс показывает количество поворотов вокруг той или иной оси).

В приведенных примерах операция симметрии рассматривалась как перемещение точек объекта относительно фиксированной координатной системы. Однако тот же результат может быть получен путем преобразования (движения) координатной системы относительно неподвижной исходной точки. В этом случае операция симметрии будет представлена преобразованием координатной системы.

2.4.3. Представление симметрических операций путем преобразования координатной системы

Нетрудно понять, что операция преобразования координатной системы обратна операции преобразования точек объекта, и наоборот. Поэтому при описании преобразований симметрии объекта следует различать два аспекта: с одной стороны, симметрия объекта может быть выявлена, если он неподвижен и исследователь меняет систему координат, с другой — объект может быть совмещен сам с собой путем симметрических преобразований при неподвижной координатной системе. Второй подход к операциям симметрии более нагляден, но все же не позволяет, несмотря на тот же конечный результат, сделать обобщения.

Проиллюстрируем сказанное примером операции поворота вокруг оси 4-го порядка ($L_{4(z)}$), совмещенной с координатной осью Z (рис. 2.27). Вместо поворота исходной точки 1 с координатами xyz на 90° против часовой стрелки в положение 2 с координатами $\bar{y}xz$ можно преобразовать координатную систему, повернув ее в обратном направлении (по часовой стрелке) на тот же угол вокруг этой же оси 4-го порядка. При таком повороте положение оси Z не изменится, местами и знаками поменяются две другие оси: положение старой оси X займет новая Y' , новая же ось X' окажется в положении старой $-Y$, т. е. $X' = -Y$, $Y' = X$, $Z' = Z$. При этом масштабные отрезки вдоль координатных осей исходного и преобразованного репера не изменятся, не изменятся и углы между соответствующими осями.

Легко увидеть, что координаты исходной точки 1 (xyz), выраженные в новых, преобразованных осях $\bar{y}xz$, не отличаются от координат точки 2, полученной поворотом вокруг оси 4-го порядка. Этот же закон будет работать и в том случае, если ось 4-го порядка направить вдоль другой оси, например вдоль оси Y . Поворот координатной системы вокруг оси $L_{4(y)}$ оставит без изменения координату y , тогда как координаты x и z поменяются местами и, соответственно, знаками, т. е. получим координаты точки $\bar{z}yx$.

Обобщая все сказанное, представим данное преобразование координатного репера в виде системы линейных уравнений. Для этого выразим

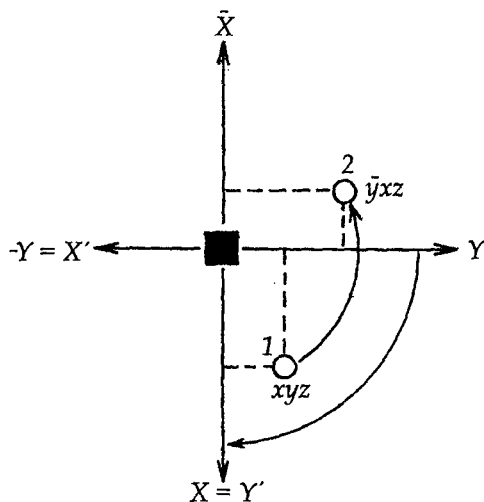


Рис. 2.27. К представлению операции поворота вокруг оси $L_{4(z)}$ путем преобразования координатной системы

единичные векторы \vec{A} , \vec{B} , \vec{C} новой координатной системы как векторные суммы параметров \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} исходной координатной системы. Получим систему линейных уравнений:

$$\vec{A} = 0 \cdot \vec{a} - 1 \cdot \vec{b} + 0 \cdot \vec{c},$$

$$\vec{B} = 1 \cdot \vec{a} + 0 \cdot \vec{b} + 0 \cdot \vec{c},$$

$$\vec{C} = 0 \cdot \vec{a} + 0 \cdot \vec{b} + 1 \cdot \vec{c}.$$

Поскольку характер такого преобразования определяется лишь коэффициентами при единичных векторах \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} , систему уравнений можно записать сокращенно в виде таблицы, составленной из этих коэффициентов, — матрицы (M) преобразования координатных осей:

$$(M)_{ст \rightarrow нов} = \begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = (0\bar{1}0/100/001).$$

Обратим внимание на то, что при кристаллографических преобразованиях координатных систем — отражениях в зеркальных плоскостях симметрии, поворотах на углы 60° , 90° , 120° или 180° и инверсии в точке — координатный репер преобразуется сам в себя. Отсюда матрицы соответствующих симметрических преобразований будут иметь своими членами (коэффициентами при единичных векторах) нули и единицы.

Это — так называемые «*ноль-один*»-матрицы. И хотя каждая из матриц может быть получена на основании преобразования координатной системы, она отражает соответствующее симметрическое преобразование точек пространства. Составляя такую матрицу, мы фактически отвлекаемся от конкретного геометрического смысла ее членов. Однако следует иметь в виду, что члены матриц преобразования ортогональной координатной системы суть не что иное, как косинусы углов между соответствующими осями новой (преобразованной) и старой (исходной) координатных систем. Поэтому такую матрицу называют *матрицей направляющих косинусов*. В общем случае преобразования ортогональных координатных систем (рис. 2.28), обычно используемых в кристаллофизике, можно выразить системой линейных уравнений, предварительно обозначив единичные отрезки $\vec{A}, \vec{B}, \vec{C}$ вдоль новых координатных осей X', Y', Z' и $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ — вдоль старых X, Y, Z :

$$\begin{aligned}\vec{A} &= a_{11} \cdot \vec{a} + a_{12} \cdot \vec{b} + a_{13} \cdot \vec{c}, \\ \vec{B} &= a_{21} \cdot \vec{a} + a_{22} \cdot \vec{b} + a_{23} \cdot \vec{c}, \\ \vec{C} &= a_{31} \cdot \vec{a} + a_{32} \cdot \vec{b} + a_{33} \cdot \vec{c},\end{aligned}\tag{2.4.1}$$

или соответствующей матрицей:

$$(M)_{\text{ст} \rightarrow \text{нов}} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix},$$

где a_{21}, a_{22}, a_{23} — направляющие косинусы углов между новой осью Y' и старыми осями X, Y и Z ; a_{13}, a_{23}, a_{33} — направляющие косинусы углов между новыми осями X', Y' и Z' и старой осью Z . Первый подстрочный индекс (i) при символе a_{ij} относится к новым осям, второй (j) — к старым. Девять коэффициентов a_{ij} (где $i, j = 1, 2, 3$) зависят друг от друга и в общем случае $a_{ij} \neq a_{ji}$.

Учитывая вышесказанное, систему уравнений (2.4.1) можно представить в следующем виде:

$$\begin{aligned}\vec{A} &= \vec{a} \cdot \cos X'X + \vec{b} \cdot \cos X'Y + \vec{c} \cdot \cos X'Z, \\ \vec{B} &= \vec{a} \cdot \cos Y'X + \vec{b} \cdot \cos Y'Y + \vec{c} \cdot \cos Y'Z, \\ \vec{C} &= \vec{a} \cdot \cos Z'X + \vec{b} \cdot \cos Z'Y + \vec{c} \cdot \cos Z'Z.\end{aligned}$$

Вернувшись к рассмотренному примеру с поворотной осью 4-го порядка (рис. 2.27), вычислим единичные векторы преобразованной координатной системы:

$$\begin{aligned}\vec{A} &= \vec{a} \cdot \cos 90^\circ + \vec{b} \cdot \cos 180^\circ + \vec{c} \cdot \cos 90^\circ, \\ \vec{B} &= \vec{a} \cdot \cos 0^\circ + \vec{b} \cdot \cos 90^\circ + \vec{c} \cdot \cos 90^\circ, \\ \vec{C} &= \vec{a} \cdot \cos 90^\circ + \vec{b} \cdot \cos 90^\circ + \vec{c} \cdot \cos 0^\circ.\end{aligned}$$

При этом матрица поворота исходной координатной системы на 90° вокруг оси 4-го порядка по часовой стрелке будет иметь следующий вид:

$$M = \begin{pmatrix} \cos 90^\circ & \cos 180^\circ & \cos 90^\circ \\ \cos 0^\circ & \cos 90^\circ & \cos 90^\circ \\ \cos 90^\circ & \cos 90^\circ & \cos 0^\circ \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

т. е. тот же вид, что и матрица, составленная на основании векторных сумм (см. стр. 83).

Представление кристаллографических операций симметрии подобными таблицами направляющих косинусов во всех сингониях (см. параграф 2.8.2), как это делается в кристаллофизической практике, удобно лишь в том случае, если и кристаллографическая координатная система ортогональна или же она преобразуется в себя при всех операциях группы (моноклинной или триклинной сингоний). Искусственное же введение ортогонального координатного репера в гексагональную сингонию (в присутствии осей 3-го и 6-го порядков) значительно усложняет матрицу направляющих косинусов, тогда как матрица преобразования кристаллографической координатной системы ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$) (см. параграф 2.8), составленная на основе векторных сумм, будет иметь по сравнению с матрицей ортогонального репера более простой вид.

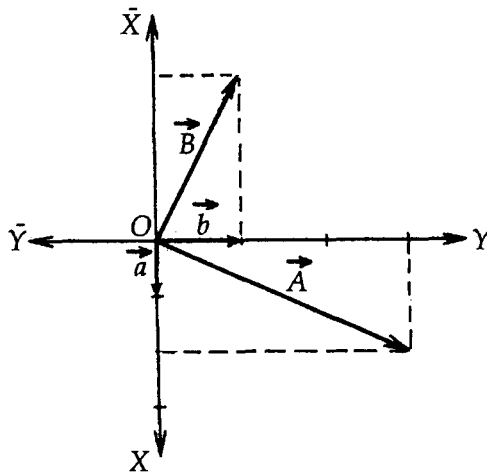


Рис. 2.28. К преобразованию координатных систем

Например, матрица поворота ортогональной координатной системы вокруг оси $L_{3(z)}$ на угол 120° против часовой стрелки имеет следующий вид:

$$\begin{pmatrix} 1 & -\sqrt{3} & 0 \\ -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Такую матрицу нельзя использовать непосредственно для расчета символов граней (см. параграф 3.1) и ребер (см. параграф 3.3) кристаллов, вычисленных в прямоугольной кристаллографической координатной системе. Удобнее пользоваться матрицей, составленной на гексагональном кристаллографическом базисе ($\gamma = 120^\circ$) (см. параграф 2.8), выразив, как и в предыдущем случае, единичные векторы новой координатной системы как векторные суммы единичных векторов старой системы (рис. 2.29). Действительно, симметрическое преобразование (поворот вокруг оси $L_{3(z)}$), представленное как преобразование кристаллографической координатной системы в векторной форме, выразится системой уравнений:

$$\begin{aligned} \vec{A} &= 0 \cdot \vec{a} + 1 \cdot \vec{b} + 0 \cdot \vec{c}, \\ \vec{B} &= -1 \cdot \vec{a} - 1 \cdot \vec{b} + 0 \cdot \vec{c}, \\ \vec{C} &= 0 \cdot \vec{a} + 0 \cdot \vec{b} + 1 \cdot \vec{c}. \end{aligned}$$

Матрицей такого симметрического преобразования окажется «ноль-один»-матрица:

$$M = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ \bar{1} & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

которая может быть непосредственно использована и для расчета символов граней и ребер кристаллов. Таким образом, любое кристаллографическое симметрическое преобразование может быть выражено «ноль-один»-матрицей при сохранении во всех случаях кристаллографической координатной системы. И наоборот, любая «ноль-один»-матрица выражает одну из симметрических операций. При этом если в ортогональной координатной системе «ноль-один»-матрицы, характеризующие симметрические операции, содержат по одной единице в каждом столбце или

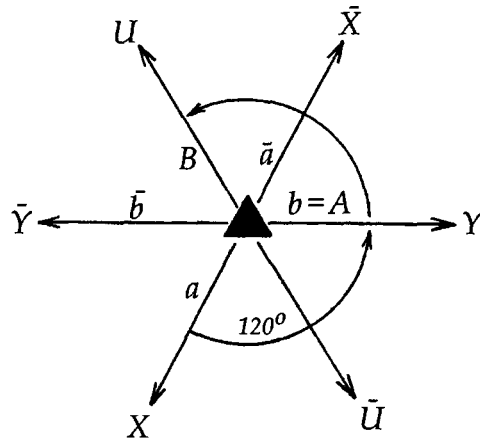


Рис. 2.29. К определению матрицы поворота вокруг оси $L_{3(z)}$ на угол 120° против часовой стрелки

строке матрицы, то в гексагональной системе повороты вокруг осей 3-го и 6-го порядков представлены «ноль-один»-матрицами, содержащими в одной из первых строк по две ± 1 .

В результате к 48 ортогональным «ноль-один»-матрицам, описывающим операции симметрии кубической голоэдрики (см. параграф 6.2.1), добавляется 16 новых (из 24) матриц гексагональной голоэдрики.

В качестве примера рассмотрим на матричном уровне последовательные действия двух симметрических операций: $L_{2(z)} \cdot P_{(z)}$. Операция поворота вокруг $L_{2(z)}$ переведет точку 1 пространства из положения $x y z$ в положение 2 — $\bar{x} \bar{y} z$. Точка 2, будучи отраженной в горизонтальной плоскости $P_{(z)}$, займет положение 3 с координатами $\bar{x} \bar{y} \bar{z}$. Первая и третья точки связаны между собой результирующей операцией симметрии — отражением в точке инверсии. В итоге *взаимодействие двух операций симметрии приводит к появлению третьей, результирующей*. Таким образом, можно ожидать, что и на матричном уровне «взаимодействие» двух матриц приведет к новой «ноль-один»-матрице. Действительно, каждая из рассматриваемых операций может быть представлена соответствующей матрицей:

$$L_{2(z)} = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \text{ и } P_{(z)} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}.$$

Переход от первой точки к третьей может быть осуществлен с помощью результирующей операции симметрии — инверсии в точке, выраженной соответствующей диагональной матрицей —

$$\begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix},$$

которую можно получить перемножением исходных матриц. Перемножение матриц удобно проиллюстрировать графически (рис. 2.30), представив каждую матрицу квадратом, ячейки которого символизируют соответствующие ее члены. Например, для того, чтобы получить искомым член 7 результирующей матрицы¹, находящийся на пересечении i -строки одной матрицы с j -столбцом другой, следует просуммировать результаты перемножения каждого члена i -строки на соответствующий член j -столбца: $7 = (1 \cdot 4) + (2 \cdot 5) + (3 \cdot 6)$.

В рассматриваемом случае будем иметь:

$$\begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix},$$

т. е. получим матрицу, представляющую «отражение» в точке инверсии.

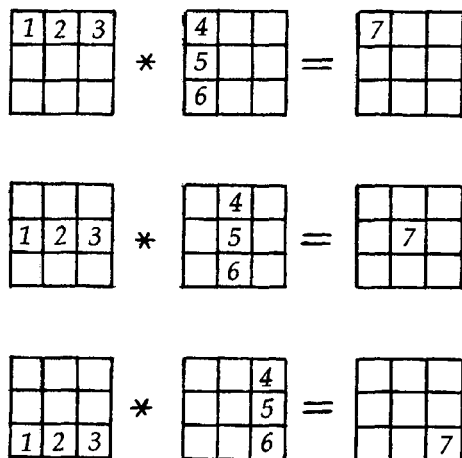


Рис. 2.30. Графическое представление правил перемножения матриц

Итак, отвлекаясь от кристаллографии, подчеркнем, что с помощью матриц можно представлять любые симметрические операции (преобразования) и, находя их произведения, получать множества матриц, образующих системы с одной операцией (в данном случае умножения).

¹ Цифрами обозначены позиции в квадратных матрицах.

Такие множества оказываются математическими группами (подробнее см. параграф 2.5).

Главной особенностью симметрических операций является то, что полная их совокупность для любого объекта всегда образует группу. Это позволяет рассматривать теорию симметрии кристаллов как раздел математической теории множеств и использовать математический аппарат теории абстрактных групп при изучении законов симметрии кристаллов, придавая им конкретное геометрическое или физическое содержание.

2.5. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ ГРУПП

Теория групп к настоящему времени разработана достаточно полно, и при изучении законов симметрии можно с успехом использовать ее положения.

Группой называется множество объектов (G) любой природы с заданной бинарной операцией ($*$), если для любой пары элементов (a и b) этого множества G определен третий, результирующий элемент $c = a * b$ того же множества. В общем случае $a * b \neq b * a$. Это значит, что результат зависит от того, в какой последовательности производится умножение элементов группы. Применительно к операциям симметрии это означает, что результирующие операции могут оказаться различными, если поменять порядок выполнения исходных операций.

При этом группой будет лишь такое множество с заданной бинарной операцией, для которого выполняются следующие условия:

- ◆ *ассоциативности* — $(a * b) * c = a * (b * c)$;
- ◆ существования *единичного члена* (e) — такого единичного элемента, что для любого элемента группы будет выполняться равенство $e * a = a * e = a$;
- ◆ *обратимости* — для любого элемента a существует элемент a^{-1} из того же множества, называемый *обратным элементом* к элементу a , такой, что $a * a^{-1} = a^{-1} * a = e$.

Примерами групп могут быть:

- 1) ряд чисел с операцией сложения;
- 2) ряд элементов $\{1, -1, \sqrt{-1}, -\sqrt{-1}\}$ с операцией умножения;
- 3) множество векторов в пространстве с операцией векторного произведения;
- 4) совокупность операций симметрии (например, некоторого объекта — $\{1, \bar{1}, L_{2(y)}, P_{(y)}\}$) с операцией умножения (взаимодействия симметрических операций);

5) множество матриц с операцией умножения

$$\left\{ \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \right\} \text{ и т. д.}$$

Таким образом, теория абстрактных групп применительно к теории симметрии кристаллов, по существу, является теорией групп симметрии, широко использующей математический аппарат, так как с математической точки зрения совокупность операций симметрии удовлетворяет понятию группы, в которой групповому умножению соответствует взаимодействие элементов симметрии (в математическом смысле элементом группы является операция симметрии, а не элемент симметрии, задающий эту операцию).

Группа может содержать один элемент, несколько или бесконечное число отличающихся друг от друга элементов. *Порядок группы (n)* — это число ее элементов. Группа называется *конечной*, если n конечно.

Если произведение любой пары элементов группы не зависит от порядка сомножителей, то такая группа называется *коммутативной* или *абелевой*.

Если между элементами двух групп можно установить взаимно однозначное соответствие, при котором произведению любых двух членов одной группы соответствует произведение соответствующих членов другой группы, то такие группы называются *изоморфными*. Например: группы $G = \{g_1, g_2, g_3, \dots, g_n\}$ и $H = \{h_1, h_2, h_3, \dots, h_n\}$ изоморфны, т. е. $G \leftrightarrow H$, если $g_1 \leftrightarrow h_1, g_2 \leftrightarrow h_2, \dots, g_j g_k \leftrightarrow h_j h_k$. Порядок изоморфных групп (т. е. количество их членов) одинаков. Изоморфные друг другу конкретные группы симметрии с точки зрения теории групп не различаются. Отсюда следует, что все закономерности, установленные для одной из групп, справедливы для всех изоморфных с нею конкретных групп симметрии. В этом заключается обобщающее значение теории групп.

Изоморфные группы имеют одинаковые таблицы умножения (с точностью до перестановок). Если в группе G имеется такой член g , совокупность степеней которого образует все элементы группы, т. е. $G = \{g^1, g^2, \dots, g^n = e\}$, то такая группа называется *циклической* и ее порядок равен n . При этом элемент g , степенями которого являются все другие члены группы, называется *порождающим элементом* или *генератором группы*.

Если же группа не циклическая, то в ней можно выделить несколько порождающих элементов, степени и произведения которых дают все элементы группы G . Такая минимальная совокупность порождающих элементов называется *множеством генераторов* или *совокупностью образующих элементов группы*. Циклические группы представляют собой

степени одного генератора, и они всегда абелевы. Однако для полного задания группы помимо образующих элементов необходимо знать некоторые соотношения между ними (например, положение относительно друг друга), которые называются *определяющими соотношениями*.

Если часть членов группы G образует относительно той же операции группу H , то такое подмножество H называется *подгруппой* данной группы G . Например, в группе 6-го порядка $L_3 3L_2 \{L_1, L_3^1, L_3^2, L_{2(x)}, L_{2(y)}, L_{2(z)}\}$ можно выделить подгруппу 3-го порядка $L_3 \{L_1, L_3^1, L_3^2\}$ или подгруппы 2-го порядка $L_2 \{L_1, L_2\}$ и т. д.

Для конечных групп справедлива *теорема Лагранжа*. Порядок (r) подгруппы (H) является целым делителем порядка (n) группы (G), т. е. $\frac{n}{r} = p$, где p — целое число, называемое *индексом подгруппы H в группе G* (или, в теории групп симметрии, *кратностью правильной системы точек*, см. параграф 6.2.5).

С другой стороны, можно сказать, что группа G является *надгруппой* группы H или что группа G является *расширением* группы H .

Еще одним важным понятием теории групп являются *смежные классы*. Пусть H есть некоторая подгруппа группы G . Существует элемент g_k группы G , не входящий в подгруппу H ($g_k \in G, g_k \notin H$). Если умножить этот элемент g_k на все элементы подгруппы H , оставляя всегда g_k левым сомножителем ($g_k * H$), то множество полученных значений образует так называемый *левый смежный класс относительно подгруппы H* . А поскольку в общем случае умножение элементов группового множества не коммутативно, то существует *правый смежный класс относительно подгруппы H* , где элемент g_k является правым сомножителем ($H * g_k$).

Очевидно, что оба смежных класса являются подмножествами группы G , так как оба класса получены перемножением элементов группы G . Правые и левые классы в общем случае не совпадают. Если же разложение на правые и левые классы по некоторой группе H совпадает, то такая группа называется *инвариантной* или *нормальным делителем*.

Поскольку все закономерности сводятся к закону «умножения» элементов, структура конечной группы, ее порядок выявляется произведением любых пар ее членов, собранных в своеобразную «таблицу умножения», называемую *квадратом Кейли*. В такой квадратной таблице все операции симметрии, составляющие группу, записываются по горизонтали и вертикали, начиная с единичного члена; произведения же их фиксируются на пересечении вертикального столбца и горизонтальной строки.

Например, симметрия фигуры в виде параллелепипеда (кирпича) описывается группой симметрии $3L_2 3PC$ 8-го порядка, имеющей своими членами следующие симметрические операции: $P_{(x)}, P_{(y)}, P_{(z)}, L_{2(x)}, L_{2(y)}$,

$L_{2(z)}$, C , L_1 (где ось L_1 — тождественное преобразование (E), играющее роль единичного члена), наглядно выявляющиеся на стереографической проекции этой группы (рис. 2.31). Задав точку (грань) общего положения (см. параграф 4.1) и размножив ее всеми симметрическими операциями данной группы, получим восемь точек общего положения, каждая пара которых связана определенной симметрической операцией данной группы. Пронумеровав полученные грани таким образом, что нечетные цифры относятся к граням верхней полусферы, четные — к нижней, увидим, что грань 1 связана с гранью 2 отражением в горизонтальной плоскости $P_{(z)}$, 1 с 4 — поворотом вокруг оси $L_{2(y)}$, 1 с 5 — отражением в точке инверсии C и т. д.

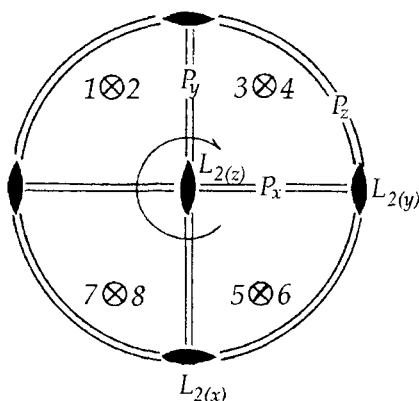


Рис. 2.31. К построению квадрата Кейли для группы симметрии $3L_23PC$ 8-го порядка.

На стереографической проекции группы восемь точек общего положения связаны между собой восемью операциями группы

Квадрат Кейли для указанной группы имеет следующий вид:

L_1	$P_{(x)}$	$P_{(y)}$	$P_{(z)}$	$L_{2(x)}$	$L_{2(y)}$	$L_{2(z)}$	C
$P_{(x)}$	L_1	$L_{2(z)}$	$L_{2(y)}$	C	$P_{(z)}$	$P_{(y)}$	$L_{2(x)}$
$P_{(y)}$	$L_{2(z)}$	L_1	$L_{2(x)}$	$P_{(z)}$	C	$P_{(x)}$	$L_{2(y)}$
$P_{(z)}$	$L_{2(y)}$	$P_{(x)}$	L_1	$P_{(y)}$	$P_{(x)}$	C	$L_{2(z)}$
$L_{2(x)}$	C	$P_{(z)}$	$P_{(y)}$	L_1	$L_{2(z)}$	$L_{2(y)}$	$P_{(x)}$
$L_{2(y)}$	$P_{(z)}$	C	$P_{(x)}$	$L_{2(z)}$	L_1	$L_{2(x)}$	$P_{(y)}$
$L_{2(z)}$	$P_{(y)}$	$P_{(x)}$	C	$L_{2(y)}$	$L_{2(x)}$	L_1	$P_{(z)}$
C	$L_{2(x)}$	$L_{2(y)}$	$L_{2(z)}$	$P_{(x)}$	$P_{(y)}$	$P_{(z)}$	L_1

Такая таблица дает полное представление о порядке группы и о том, как взаимодействуют между собой симметрические операции, т. е. она определяет все ее члены.

2.6. ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИММЕТРИЧЕСКИХ ОПЕРАЦИЙ (ЭЛЕМЕНТОВ СИММЕТРИИ)

Работая с кристаллами, исследователи обратили внимание на то, что элементы симметрии располагаются в них не случайно, а определенным — закономерным — образом. Действительно, сочетания элементов симметрии, как было показано выше, и их взаимные расположения подчиняются всем положениям математической теории абстрактных групп. Рассматривая взаимодействия матриц, каждая из которых отражает определенную симметрическую операцию, можно убедиться в том, что произведение двух матриц приводит к появлению третьей — результирующей — матрицы. Иными словами, произведение, или взаимодействие, двух симметрических операций порождает третью — результирующую — операцию, а следовательно, и элемент симметрии. Рассмотрев все взаимодействия элементов симметрии данного кристалла, можно получить *полную совокупность симметрических операций*, называемую *группой симметрии* (или *классом* в кристаллографии).

Вывод групп симметрии впервые был осуществлен в 1826 г. немецким кристаллографом М. Л. Франкенгеймом, затем независимо от него в 1830 г. немецким минералогом И. Ф. Гесселем. Однако их работы были не поняты и забыты современниками. И лишь в 1867 г. петербургский академик А. В. Гадолин осуществил их строгий математический вывод и показал, что существует всего 32 *класса симметрии*, полностью описывающие все возможные для кристаллов комбинации известных элементов симметрии.

Зная основные правила взаимодействия элементов симметрии (правила умножения симметрических операций), нетрудно вывести все возможные их сочетания.

Рассмотрев взаимодействия симметрических операций в общем виде, увидим, что если *оба элемента симметрии I рода* (связывающие конгруэнтно равные фигуры — П с П или Л с Л), то асимметричная исходная фигура дважды преобразуется в конгруэнтную ей и заменить эти две операции симметрии (т. е. совместить исходную фигуру с конечной) может лишь *операция I рода — простой поворот*:

$$\text{П} \xrightarrow[\text{I}_p]{\text{I}_p} \text{П} \xrightarrow{\text{I}_p} \text{П}.$$

При сочетании *двух операций симметрии II рода* (связывающих зеркально равные — энантиоморфные — фигуры — П с Л) начальная П-фигура под действием операции симметрии II рода преобразуется в энантиоморфную (Л), а затем под действием второй (также операции II рода) будет переведена в конгруэнтную исходной фигуру (П). Следовательно,

заменить две проведенные операции II рода, т. е. связать конгруэнтные — исходную и результирующую — фигуры, сможет лишь *операция симметрии I рода — простой поворот*:

$$\Pi \xrightarrow{\text{II}_p} \underbrace{L \xrightarrow{\text{II}_p}}_{\text{I}_p} \Pi.$$

Если же последовательно действуют *операции разнородные* (I и II родов), то результирующей окажется *операция II рода*, являющаяся результатом действия двух разнородных исходных симметрических операций (движений):

$$\Pi \xrightarrow{\text{I}_p} \underbrace{\Pi \xrightarrow{\text{II}_p}}_{\text{II}_p} L.$$

Результирующим элементом симметрии в данном случае окажется сложный элемент симметрии II рода (см. параграф 2.2.2), задающий две симметрические операции, одной из которых будет операция I рода — поворот, а второй — операция II рода — отражение в плоскости симметрии либо инверсия в точке симметрии. Таким сложным элементом симметрии будет либо *зеркально-поворотная ось симметрии* — если поворот на некоторый угол вокруг оси сопровождается отражением в плоскости симметрии, перпендикулярной оси вращения, либо *инверсионная ось*, — когда поворот сопровождается отражением в центре инверсии, находящемся на этой оси.

Поскольку действие простых элементов симметрии можно заменить действием соответствующих сложных: зеркальную плоскость — инверсионной осью 2-го порядка ($P = \mathbb{L}_2$), центр инверсии — зеркально-поворотной осью 2-го порядка ($C = \mathbb{L}_2$), то *симметрия любого многогранника может быть описана только с использованием осей симметрии — простых (поворотных L_n) и (или) сложных (зеркальных \mathbb{L}_n или инверсионных \mathbb{L}_n)*.

2.6.1. Осевая теорема Эйлера

Все три рассмотренных выше варианта взаимодействия элементов симметрии составляют суть одной **осевой теоремы Эйлера**. *Взаимодействие двух осей симметрии n -го порядка, поворотных или инверсионных, приводит к возникновению проходящей через точку их пересечения третьей оси симметрии. При этом результирующая ось окажется поворотной, если исходными будут две одинаковые оси (обе поворотные или обе инверсионные), и инверсионной, если исходные оси будут разного типа.*

Эту теорему можно сформулировать в общем виде. *Произведение двух поворотов вокруг двух пересекающихся осей симметрии эквивалентно повороту вокруг третьей оси, проходящей через точку пересечения первых двух, т. е. два вращения порождают третье, эквивалентное им.*

Для доказательства нанесем на поверхность сферы выходы двух пересекающихся в ее центре поворотных осей (рис. 2.32) — A и B с элементарными углами поворота α и β соответственно. Результат сочетания двух вращений вокруг указанных осей легко увидеть, рассмотрев движение точки на поверхности сферы (направления вращений указаны стрелками). Для этого на поверхности сферы проведем дуги больших кругов (экваторы) $a-a$ и $b-b$, полюсами которых служат выходы исходных осей A и B соответственно. Рассмотрим последовательные вращения вокруг указанных осей некоторой точки 1 , выбрав ее на поверхности сферы так, чтобы после поворота вокруг оси A на угол α (движение по экватору $a-a$) она оказалась на экваторе $b-b$ в положении 2 . После поворота точки 2 на угол β вокруг оси B (движение по экватору $b-b$) она попадет в положение 3 . Дуга большого круга, проведенная через точки 1 и 3 , является экватором $c-c$ по отношению к полюсу в точке C . При этом движение точки 1 по экватору $c-c$ в точку 3 можно считать поворотом на угол γ вокруг оси, выходящей в полюсе C . Как видим, два поворота против часовой стрелки вокруг пересекающихся осей A и B можно заменить поворотом в том же направлении вокруг третьей оси C : $A_{(\alpha)} \cdot B_{(\beta)} = C_{(\gamma)}$. В этом суть известной осевой теоремы Эйлера, лежащей в основе теории симметрии кристаллов. Нетрудно понять, что комбинация вращений вокруг трех пересекающихся осей соответствует операции идентичности, оставляющей точку на месте: $A_{(\alpha)} \cdot B_{(\beta)} \cdot C_{(-\gamma)} = 1$.

В приведенном доказательстве неудобство вызывает угол поворота оси 2-го порядка — 180° . Этому недостатка лишено другое *построение*

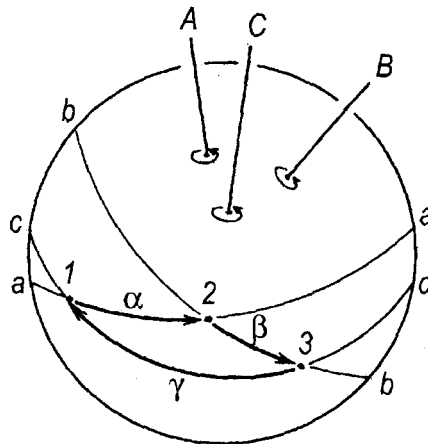


Рис. 2.32. К доказательству осевой теоремы Эйлера. Стрелками показано перемещение точки по экваторам $a-a$, $b-b$, $c-c$ при последовательном вращении ее вокруг пересекающихся в центре сферы поворотных осей симметрии A , B и C соответственно

Эйлера с использованием половинных углов поворота рассматриваемых осей симметрии, к которому можно прибегнуть для получения конкретных значений угловых величин.

Нанесем на поверхность сферы (рис. 2.33) выходы двух пересекающихся в ее центре O поворотных осей симметрии: точка A — выход оси OA с элементарным углом поворота α и точка B — выход оси OB с элементарным углом поворота β . Линия AB — часть дуги большого круга, проведенного через выходы осей A_α и B_β . Угол между этими осями соответствует отрезку AB дуги большого круга, проходящей через их выходы.

Проведем на сфере дуги AM и AM' , BN и BN' , образующие с дугой AB углы $\alpha/2$ и $\beta/2$ соответственно: $\angle MAB = \angle M'AB = \alpha/2$, $\angle NBA = \angle N'BA = \beta/2$.

Обозначим точки пересечения дуг AM с BN и AM' с BN' буквами C и C' соответственно. Рассмотрим движение точки C на сфере. В результате поворота вокруг оси A на угол α против часовой стрелки точка C перейдет в положение C' . Последующий поворот точки C' вокруг оси B на угол β в том же направлении вернет ее в исходное положение C . Таким образом, комбинация вращений вокруг осей A и B оставит точку C на месте. Это значит, что третья — результирующее — вращение может происходить исключительно вокруг оси, выход которой совпадает с точкой C , ибо только в этом случае будет выполняться условие $A_{(\alpha)} \cdot B_{(\beta)} \cdot C_{(-\gamma)} = 1$ и точка C при повороте вокруг третьей оси останется на месте. Величину угла γ легко измерить, рассмотрев полное перемещение точки A : поворот вокруг оси A оставит точку на месте, поворот вокруг оси B переведет точку

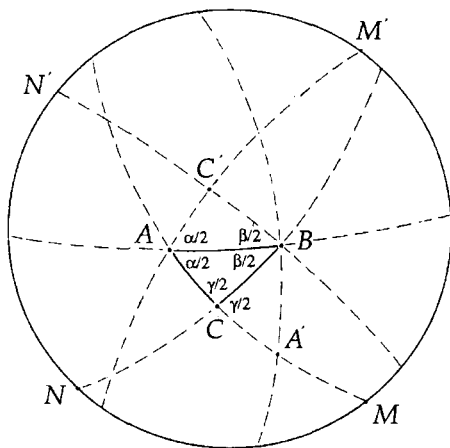


Рис. 2.33. Построение Эйлера к доказательству осевой теоремы. ABC — сферический треугольник, углы при вершинах которого соответствуют половинам элементарных углов поворотов осей, выходящих в его вершинах. Стороны такого сферического треугольника соответствуют углам между пересекающимися осями

A в положение A' . В результате образуются два равных треугольника: $\triangle ABC = \triangle A'BC$, ибо $\angle ABC = \angle A'BC = \beta/2$ и $\cup AB = \cup A'B$ по построению. Следовательно, $\angle ACB = \angle A'CB$. Обозначив каждый из них $\gamma/2$, получим элементарный угол поворота γ для оси C , выходящей в точке C .

Если взаимодействуют две инверсионные оси, то дважды повторенная операция инверсии, содержащаяся в каждой из сложных осей, даст операцию идентичности, а два вращения приведут к результирующему вращению, т. е. появлению поворотной оси симметрии.

В результате проведенных построений получен сферический треугольник ABC , углы A , B и C при вершинах которого равны половинам элементарных углов поворота осей, выходящих в его вершинах, т. е. $A = \alpha/2$, $B = \beta/2$ и $C = \gamma/2$. Стороны такого сферического треугольника $a = \cup BC$, $b = \cup AC$, $c = \cup AB$ соответствуют углам между этими осями.

Для решения сферического треугольника, т. е. определения его сторон a , b , c и углов A , B , C , требуются знания основ сферической тригонометрии, без которых невозможно решить многие задачи не только кристаллографии, но и астрономии, геодезии и т. д.

2.6.2. Основы сферической тригонометрии и ее основные формулы

Сферическая тригонометрия — это раздел сферической геометрии, в котором изучаются метрические свойства сферических треугольников и методы их решения. Современный вид сферической тригонометрии придал *Л. Эйлер* (1707–1783) — математик, физик, астроном. Швейцарец по происхождению, он с 1727 г. работал в России, а с 1741 г. — в Берлине. Он автор более 800 работ, оказавших значительное влияние на развитие науки.

В сферической тригонометрии рассматриваются только такие фигуры, которые образованы *дугами больших кругов*, т. е. кругов, образованных пересечением сферы и плоскостей, проходящих через ее центр. Часть сферы между двумя полуокружностями ее больших кругов ($\cup ABDA_1$ и $\cup ACEA_1$), пересекающимися по линии AA_1 , образует *сферический двугольник* (рис. 2.34).

Угол между дугами AB и AC на сфере равен углу между касательными AM и AN , проведенными к этим дугам в точке их пересечения A , и называется *сферическим углом CAB* , а точка A — его *вершиной*. Дуги AB и AC — *стороны сферического угла*.

Измеряется сферический угол BAC лежащей в экваториальной плоскости дугой DE , заключенной между его сторонами. Для этой дуги вершина угла A является *полюсом*, т. е. точкой пересечения сферы с перпендикуляром, восстановленным из ее центра к плоскости большого круга (экватору). И под словом *дуга* в этом случае понимается отрезок дуги большого круга.

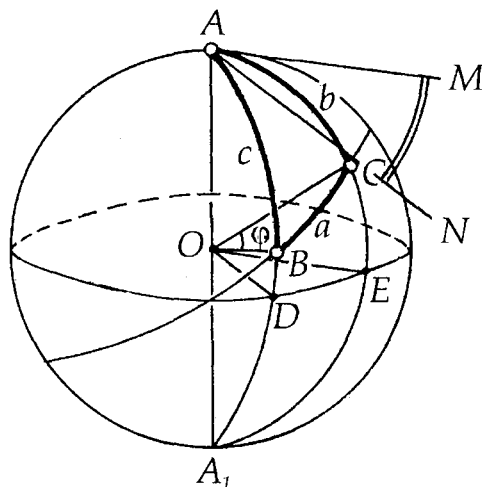


Рис. 2.34. Сферический треугольник и его элементы

Длина дуги BC пропорциональна величине центрального угла ϕ , т. е. измеряется величиной угла ϕ между радиусами, опирающимися на ее концы.

Часть сферы ABC , заключенная между тремя пересекающимися дугами окружностей ее больших кругов, называется сферическим треугольником (рис. 2.34). В сферической тригонометрии рассматриваются только те дуги, длина которых равна или меньше половины длины окружности. Это ограничение носит название *ограничения Эйлера*.

Точки пересечения дуг, образующих сферический треугольник, называются *вершинами сферического треугольника* и обозначаются буквами A , B и C . Противоположные вершинам сферического треугольника дуги называются *сторонами сферического треугольника* и обозначаются буквами a , b и c . Таким образом, сферический треугольник ABC можно рассматривать как часть сферы, ограниченную дугами a , b , c окружностей ее больших кругов, полученных при пересечении сферы гранями трехгранного угла $OABC$, вершина O которого совпадает с центром сферы, а грани содержат плоские дуги a , b , c , образующие стороны сферического треугольника.

Сферические двугранные углы трехгранного угла $OABC$ служат мерой углов сферического треугольника ABC при его вершинах, а плоские углы $\angle BOC$, $\angle AOC$, $\angle AOB$ того же трехгранного угла $OABC$ являются мерой его сторон a , b , c и измеряются в угловой мере — градусной или радианной¹.

¹ 1 радиан — это центральный угол, опирающийся на дугу, равную по длине одному радиусу.

Особенность сферического треугольника состоит в том, что сумма всех углов больше 180° . В плоском треугольнике сумма всех углов равна 180° . Однако поскольку каждый угол сферического треугольника меньше 180° , то сумма его углов меньше 540° ($< 3 \times 180^\circ$). Таким образом, $180^\circ < A + B + C < 540^\circ$.

Существуют разные способы решения сферического треугольника, т. е. нахождения всех его элементов по нескольким заданным с помощью выведенных формул, устанавливающих зависимость между элементами сферического треугольника. Каждый сферический треугольник содержит шесть элементов, и, чтобы его решить, нужно знать по крайней мере три из них: либо три стороны, либо три угла, либо две стороны и угол и т. д. Для того чтобы продемонстрировать использование законов сферической тригонометрии при решении кристаллографических задач, следует знать ее основные формулы.

Теорема косинусов

Эта теорема, впервые доказанная Альбатегнием в X в., устанавливает зависимость между тремя сторонами (a, b, c) и одним из углов (A, B или C) сферического треугольника.

Косинус стороны сферического треугольника равняется произведению косинусов двух других его сторон, сложенному с произведением синусов тех же сторон на косинус угла между ними:

$$\cos a = \cos b \cdot \cos c + \sin b \cdot \sin c \cdot \cos A.$$

Докажем эту теорему.

Пусть ABC — сферический треугольник (рис. 2.35), стороны b и c которого меньше 90° . Соединив его вершины с центром сферы O , получим центральные углы a', b' и c' , пропорциональные величинам дуг, на которые они опираются, и численно равные сторонам сферического треугольника: $\cup CB = a, \cup AC = b, \cup AB = c$.

Сферический угол (например, между дугами CA и AB — угол CAB) измеряется углом между касательными к этим дугам (AM и AN) в точке их пересечения (A). Пересечения этих касательных с продолжениями радиусов OB и OC дадут точки M и N . Из возникших плоских треугольников AMN и OMN по формуле косинусов находим

$$\begin{aligned} MN^2 &= AM^2 + AN^2 - 2AM \cdot AN \cdot \cos A, \\ MN^2 &= OM^2 + ON^2 - 2OM \cdot ON \cdot \cos a, \end{aligned}$$

откуда

$$\begin{aligned} AM^2 + AN^2 - 2AM \cdot AN \cdot \cos A &= OM^2 + ON^2 - 2OM \cdot ON \cdot \cos a, \\ 2OM \cdot ON \cdot \cos a &= OM^2 + ON^2 - AM^2 - AN^2 + 2AM \cdot AN \cdot \cos A. \end{aligned} \quad (2.6.1)$$

Из плоских прямоугольных треугольников AOM и AON следует:

$$OM^2 = OA^2 + AM^2 \text{ и } ON^2 = OA^2 + AN^2.$$

Подставив эти значения в правую часть равенства (2.6.1), получим

$$\begin{aligned} 2OM \cdot ON \cdot \cos a &= OA^2 + AM^2 + OA^2 + AN^2 - AM^2 - AN^2 + 2AM \cdot AN \cdot \cos A, \\ OM \cdot ON \cdot \cos a &= OA^2 + AM \cdot AN \cdot \cos A. \end{aligned} \quad (2.6.2)$$

Из полученного равенства (2.6.2) найдем выражение для $\cos a$:

$$\cos a = \frac{OA}{OM} \cdot \frac{OA}{ON} + \frac{AM}{OM} \cdot \frac{AN}{ON} \cdot \cos A. \quad (2.6.3)$$

Из рис. 2.35 видно, что

$$\frac{OA}{OM} = \cos c, \quad \frac{OA}{ON} = \cos b, \quad \frac{AM}{OM} = \sin c, \quad \frac{AN}{ON} = \sin b.$$

Подставив эти значения в формулу (2.6.3), получим

$$\cos a = \cos c \cdot \cos b + \sin c \cdot \sin b \cdot \cos A,$$

что и требовалось доказать.

Аналогично выводятся формулы для сторон b и c сферического треугольника ABC :

$$\begin{aligned} \cos b &= \cos a \cdot \cos c + \sin a \cdot \sin c \cdot \cos B, \\ \cos c &= \cos a \cdot \cos b + \sin a \cdot \sin b \cdot \cos C. \end{aligned}$$

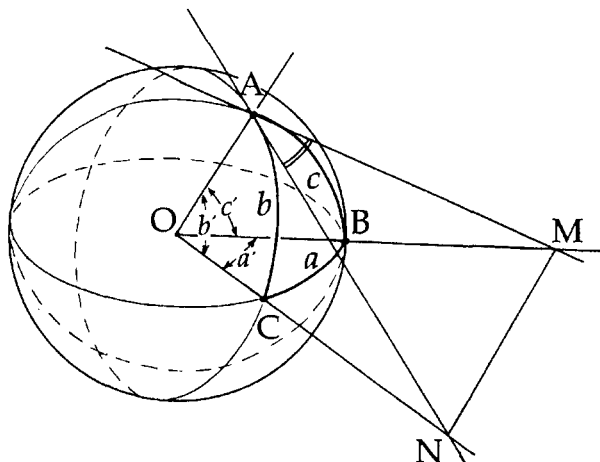


Рис. 2.35. К доказательству теоремы косинусов. Жирными дугами выделен сферический треугольник ABC . AM и AN — касательные, проведенные к дугам AB и AC соответственно ($AM \perp OA$, $AN \perp OA$)

Следует оговорить, что выведенные формулы для сферических треугольников со сторонами b и c , меньшими 90° , могут быть использованы и для треугольников со сторонами любой длины.

Из формул косинусов сторон сферического треугольника (a, b, c) выводятся все необходимые в дальнейшем формулы сферической тригонометрии. Например, формулы косинусов углов сферического треугольника $(A, B$ или $C)$ получаются при помощи введения *полярного треугольника*, т. е. треугольника $A'B'C'$ (рис. 2.36), вершины которого служат полюсами сторон (дуг) исходного сферического треугольника ABC .

Угол A данного сферического треугольника ABC и соответствующая ему сторона a' полярного с ним треугольника $A'B'C'$ в сумме составляют 180° , т. е.

$$A + a' = 180^\circ.$$

Для доказательства этого положения обратимся к рис. 2.36. Продолжим стороны AB и AC сферического треугольника ABC до пересечения со стороной $B'C'$ полярного с ним треугольника $A'B'C'$ в точках M и N . Так как вершина A есть полюс дуги $B'C'$, то дуга MN служит мерой угла A : $A = MN$. Дуга $B'C'$, соответствующая стороне a' полярного треугольника, разбита точками M и N на три части, то есть $a' = B'M + MN + NC'$.

Следовательно, $A + a' = B'M + MN + MN + NC' = B'N + MC'$. А так как точки B' и C' служат полюсами дуг AC и AB соответственно, то $\cup B'N = 90^\circ$, $\cup MC' = 90^\circ$. Следовательно, $A + a' = 90^\circ + 90^\circ = 180^\circ$, что и требовалось доказать.

Таким образом,

$$\begin{aligned} A + a' &= 180^\circ, \\ B + b' &= 180^\circ, \\ C + c' &= 180^\circ. \end{aligned} \quad (2.6.4)$$

Аналогично доказывается и положение о том, что сторона (a) данного сферического треугольника и соответствующий ей угол полярного с ним треугольника (A') в сумме составляют 180° , т. е.

$$\begin{aligned} a + A' &= 180^\circ, \\ b + B' &= 180^\circ, \\ c + C' &= 180^\circ. \end{aligned} \quad (2.6.5)$$

Выведенные особенности взаимно полярных сферических треугольников позволяют распространить формулы для сторон сферического треугольника с соответствующими изменениями на его углы, и наоборот. Например, взяв за основу формулу косинуса стороны сферического треугольника

$$\cos a' = \cos b' \cdot \cos c' + \sin b' \cdot \sin c' \cdot \cos A'$$

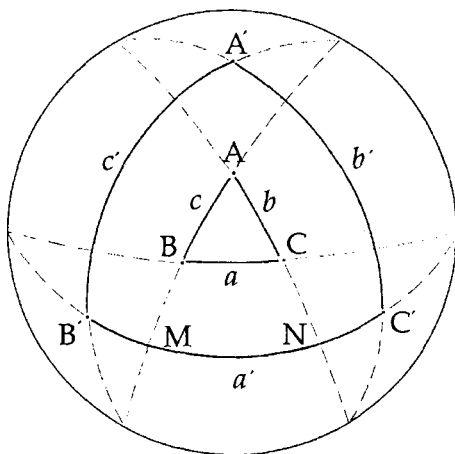


Рис. 2.36. К выводу теоремы косинусов углов сферического треугольника. Взаимно полярные треугольники ABC и $A'B'C'$

и учтя только что выведенные закономерности (2.6.4) и (2.6.5), можем записать

$$\cos(180^\circ - A) = \cos(180^\circ - B) \cdot \cos(180^\circ - C) + \sin(180^\circ - B) \cdot \sin(180^\circ - C) \cdot \cos(180^\circ - a).$$

После приведения тригонометрических функций получаем

$$-\cos A = \cos B \cdot \cos C - \sin B \cdot \sin C \cdot \cos a,$$

или

$$\cos A = -\cos B \cdot \cos C + \sin B \cdot \sin C \cdot \cos a. \quad (2.6.6)$$

Следовательно, косинус угла сферического треугольника равен произведению косинусов двух других его углов, взятому с обратным знаком, сложенному с произведением синусов тех же углов на косинус стороны между ними.

Отсюда соответственно

$$\begin{aligned} \cos a &= \frac{\cos A + \cos B \cdot \cos C}{\sin B \cdot \sin C}, \\ \cos b &= \frac{\cos B + \cos A \cdot \cos C}{\sin A \cdot \sin C}, \\ \cos c &= \frac{\cos C + \cos A \cdot \cos B}{\sin A \cdot \sin B}. \end{aligned} \quad (2.6.7)$$

Таким образом, по трем известным углам A , B и C сферического треугольника ABC могут быть вычислены все три его стороны a , b и c .

Подставив в полученные формулы (2.6.7) значения элементарных углов поворота пересекающихся поворотных осей симметрии, получим их (углов) кристаллографическую запись:

$$\begin{aligned}\cos a &= \frac{\cos \frac{\alpha}{2} + \cos \frac{\beta}{2} \cdot \cos \frac{\gamma}{2}}{\sin \frac{\beta}{2} \cdot \sin \frac{\gamma}{2}}, \\ \cos b &= \frac{\cos \frac{\beta}{2} + \cos \frac{\alpha}{2} \cdot \cos \frac{\gamma}{2}}{\sin \frac{\alpha}{2} \cdot \sin \frac{\gamma}{2}}, \\ \cos c &= \frac{\cos \frac{\gamma}{2} + \cos \frac{\alpha}{2} \cdot \cos \frac{\beta}{2}}{\sin \frac{\alpha}{2} \cdot \sin \frac{\beta}{2}},\end{aligned}\tag{2.6.8}$$

где a, b, c — стороны сферического треугольника — служат мерами углов между пересекающимися осями симметрии.

Теорема синусов

Для решения наиболее реальной кристаллографической задачи, когда известны порядки двух пересекающихся под определенным углом осей симметрии и требуется определить положение и порядок третьей, результирующей, оси, необходимо знание еще одной теоремы сферической тригонометрии — теоремы синусов для сферического треугольника.

Синусы сторон сферического треугольника ABC пропорциональны синусам его углов:

$$\frac{\sin a}{\sin A} = \frac{\sin b}{\sin B} = \frac{\sin c}{\sin C}.$$

Для доказательства этой теоремы соединим вершины сферического треугольника ABC (рис. 2.37) с центром сферы O , в результате чего возникнет трехгранный угол $OABC$. Из вершины C опустим перпендикуляр CD на противоположную грань OAB трехгранного угла. Из полученной точки D опустим перпендикуляры DN и DM на радиусы OA и OB и соединим прямыми точку C с точками M и N .

Из элементарной геометрии следует, что $CN \perp OA$ (так как $DN \perp OA$) и $CM \perp OB$ (так как $DM \perp OB$). Таким образом, угол CND — это линейный угол двугранного угла $COAB$, соответствующий углу A рассматриваемого сферического треугольника. Точно так же угол CMD — сферический угол B .

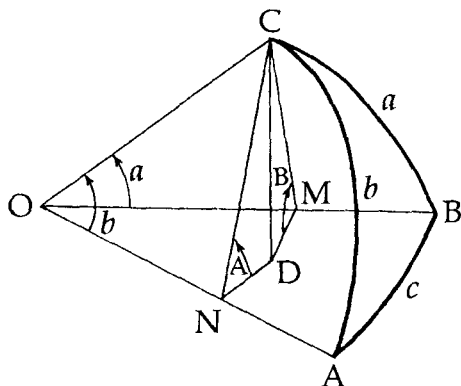


Рис. 2.37. К доказательству теоремы синусов углов сферического треугольника

Из рассмотрения прямоугольных треугольников NDC и MDC выразим общий катет CD :

$$CD = CM \cdot \sin B = CN \cdot \sin A. \quad (2.6.9)$$

Отрезки CM и CN можно выразить, рассмотрев прямоугольные треугольники OMC и ONC . Углы MOC и NOC при общей вершине O этих треугольников соответствуют сторонам a и b сферического треугольника ABC . На основании этого можно записать

$$CM = OC \cdot \sin a, \quad CN = OC \cdot \sin b.$$

Подставив эти выражения в равенство (2.6.9), получим

$$OC \cdot \sin a \cdot \sin B = OC \cdot \sin b \cdot \sin A.$$

Отсюда $\sin a \cdot \sin B = \sin A \cdot \sin b$, т. е.

$$\frac{\sin a}{\sin A} = \frac{\sin b}{\sin B}.$$

Аналогично можно получить равенство

$$\frac{\sin a}{\sin A} = \frac{\sin c}{\sin C}.$$

Следовательно,

$$\frac{\sin a}{\sin A} = \frac{\sin b}{\sin B} = \frac{\sin c}{\sin C}, \quad (2.6.10)$$

что и требовалось доказать.

Пример. Пусть даны два угла сферического треугольника и сторона между ними: A, B и c . Необходимо найти третий угол C и две стороны a и b . Угол C находим по формуле косинусов (2.6.6):

$$\cos C = -\cos A \cdot \cos B + \sin A \cdot \sin B \cdot \cos c$$

и далее a и b — по формуле синусов (2.6.10):

$$\frac{\sin a}{\sin A} = \frac{\sin c}{\sin C}, \quad \frac{\sin b}{\sin B} = \frac{\sin c}{\sin C}.$$

Откуда

$$\sin a = \frac{\sin c \cdot \sin A}{\sin C}, \quad \sin b = \frac{\sin c \cdot \sin B}{\sin C}.$$

Используя теорему Эйлера и приведенные выше формулы сферической тригонометрии, определяющие зависимость между элементарными углами поворотов осей (α, β, γ) и углами (a, b, c) между пересекающимися осями, можно найти сочетания всех осей кристаллографических порядков.

2.6.3. Частные случаи теоремы Эйлера

Для решения большинства кристаллографических задач достаточно ограничиться рассмотрением частных случаев осевой теоремы Эйлера, т. е. взаимодействий осей 2-го порядка — поворотных (L_2) и (или) инверсионных ($I_2 = P$). В результате получим три варианта их сочетаний: $L_2' \cdot L_2'', I_2' \cdot I_2'', L_2 \cdot I_2$ — три теоремы взаимодействия осей симметрии, для доказательства которых инверсионную ось 2-го порядка удобно заменить на перпендикулярную к ней зеркальную плоскость симметрии (P_{\perp}). В этом случае нет смысла обращаться к теоремам сферической тригонометрии — удобнее использовать модельное доказательство, поскольку все построения осуществляются на плоскости стереографической проекции, а не на сфере.

Теорема 1.

Последовательные операции поворота вокруг двух пересекающихся под углом λ поворотных осей 2-го порядка эквивалентны операции поворота вокруг результирующей, также поворотной, оси симметрии, проходящей через точку пересечения исходных осей и расположенной перпендикулярно плоскости, в которой лежат взаимодействующие оси; при этом элементарный угол поворота α результирующей оси оказывается вдвое большим, чем угол λ между исходными осями:

$$\underbrace{L_2' * L_2''}_{\lambda} = L_n(\alpha = 2\lambda), \text{ (рис. 2.38a).}$$

Модельное доказательство. Для определения порядка (n) порожденной оси (L_n) и ее расположения относительно исходных осей 2-го порядка, пересекающихся под углом λ , воспользуемся стереограммой (рис. 2.38a). Так как обе исходные оси — элементы симметрии I рода, то асимметричная фигурка 1 дважды преобразуется в конгруэнтную ей. Поэтому результирующей операцией может быть лишь операция I рода — простой поворот. Действительно, исходная фигурка 1 (назовем ее «левой» — л) поворотом вокруг горизонтальной оси 2-го порядка (L_2') займет положение 2 (оставшись при этом «левой»), но будет обращена к наблюдателю своей обратной стороной. Последующий поворот фигурки 2 вокруг другой оси (L_2'') переведет ее в положение 3, оставив по-прежнему «левой» (к наблюдателю снова будет обращена лицевая сторона фигурки). Как видим из рисунка, для того чтобы из «левой» фигурки 1 получить также «левую» 3, необходимо совершить поворот на угол $\alpha = 2\lambda$ вокруг оси L_n , расположенной перпендикулярно плоскости, в которой лежат исходные оси 2-го порядка и проходящей через точку пересечения исходных осей. Таким образом, убеждаемся в том, что две последовательные операции поворота (операции I рода) могут быть заменены операцией также I рода — поворотом вокруг результирующей поворотной оси симметрии на угол α , вдвое больший, чем угол λ между исходными осями. При этом операция поворота совершается в направлении от оси первого поворота ко второй, из чего вытекает, что произведение поворотов в общем случае некоммукативно.

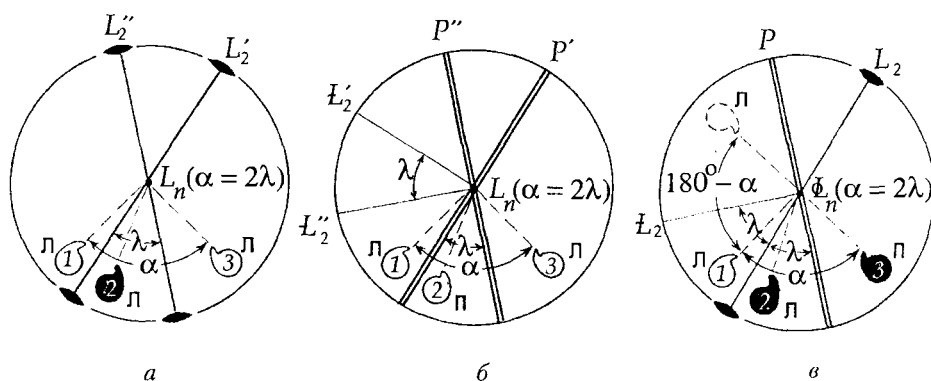


Рис. 2.38. К доказательству теорем взаимодействия элементов симметрии: двух поворотных осей 2-го порядка (а), двух плоскостей симметрии (б), оси 2-го порядка и плоскости симметрии (в), пересекающихся под углом λ . Белый и черный цвета фигур показывают их лицевую и изнаночную стороны

Следствием из этой теоремы будет то, что любой поворот на угол α вокруг оси L_n может быть заменен двумя поворотами вокруг двух пересекающихся между собой осей 2-го порядка, расположенных одна к другой под углом $\alpha/2 = \lambda$ в плоскости, перпендикулярной исходной оси L_n . Справедливы и другие перестановки, т. е. из трех взаимосвязанных операций за порождающие можно принять любые две. Например, если перпендикулярно оси L_n с элементарным углом поворота α располагается ось 2-го порядка, то в качестве результирующей операции возникнет поворот вокруг другой оси 2-го порядка, расположенной по отношению к первой под углом $\alpha/2 = \lambda$, т. е. $L_n * L'_{2\perp} = L'_2$ (под углом $\alpha/2$ к L'_2).

Теорема 2.

Последовательные операции отражения в двух плоскостях симметрии (или взаимодействие двух инверсионных осей 2-го порядка), пересекающихся под углом λ , эквивалентны операции поворота, направленного от плоскости первого отражения ко второй, вокруг результирующей оси симметрии, совпадающей с линией пересечения исходных плоскостей; при этом элементарный угол поворота α этой оси вдвое превышает угол λ между исходными плоскостями:

$$\underbrace{P' * P''}_{\lambda} = (L'_2 * L''_2) = L_n (\alpha = 2\lambda) \text{ (рис. 2.38б).}$$

Модельное доказательство. Поскольку исходная «левая» фигурка 1, отразившись в зеркальной плоскости P' (операция II рода), превратится в энантиоморфную ей «правую» фигурку 2, которая последующим отражением в плоскости P'' (операция также II рода) будет превращена снова в «левую» 3, конгруэнтную исходной, то результирующей операцией может быть только операция I рода, т. е. поворот. Из рис. 2.38б видно, что «левая» фигурка 1 может быть совмещена с конгруэнтной ей также «левой» фигуркой простым поворотом на угол $\alpha = 2\lambda$ вокруг оси L_n , совпадающей с линией пересечения исходных плоскостей. В итоге убеждаемся в том, что две последовательно проведенные операции симметрии II рода — два отражения в зеркальных плоскостях симметрии — можно заменить операцией I рода — простым поворотом вокруг результирующей оси L_n на угол α , вдвое превышающий угол λ между исходными плоскостями симметрии; при этом вращение будет направлено от плоскости первого отражения к плоскости второго.

Следствие из этой теоремы: любой поворот вокруг оси L_n на угол α может быть представлен (заменен) двумя последовательными отражениями в двух зеркальных плоскостях симметрии, пересекающихся под углом $\lambda = \alpha/2$ и расположенных таким образом, что линия пересечения

этих плоскостей совпадает с поворотной осью L_n . Это следствие можно использовать при доказательстве теоремы Эйлера (см. параграф 2.6.1), позволяющей проанализировать порядок и возможное расположение осей симметрии, пересекающихся в одной точке.

Для доказательства нанесем на поверхность сферы (рис. 2.39) выходы (A и B) двух пересекающихся в ее центре (O) поворотных осей с элементарными углами поворотов α и β соответственно. Заменим повороты вокруг каждой из осей отражениями в двух пересекающихся плоскостях симметрии: поворот вокруг оси A — отражениями в плоскостях P и P_1 , расположенных одна относительно другой под углом $\alpha/2$; поворот вокруг оси B — отражениями в плоскостях P и P_2 с углом между ними, равным $\beta/2$.

Записав произведение поворотов вокруг осей A и B таким образом, чтобы два последовательных отражения в плоскости P стояли рядом (и, следовательно, давали операцию идентичности), в качестве произведения поворотов в двух пересекающихся плоскостях P_1 и P_2 получим поворот вокруг оси, выходящей в точке C , где OC — линия пересечения этих плоскостей:

$$A * B = P_1 * [P * P] * P_2 = P_1 * P_2 = L_n.$$

Элементарный угол поворота (γ) оси C будет равен удвоенному углу между плоскостями P_1 и P_2 . Таким образом, зная угол между исходными осями (A и B) и их порядки, можно рассчитать положение и порядок результирующей оси C .

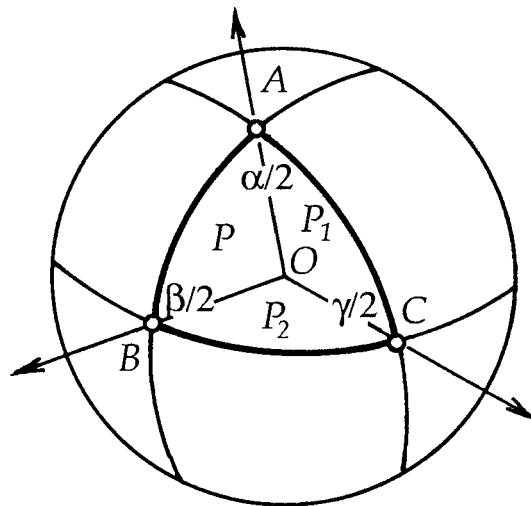


Рис. 2.39. К доказательству осевой теоремы Эйлера

Теорема 3.

Последовательные операции поворота вокруг оси 2-го порядка (L_2) и отражения в зеркальной плоскости симметрии $P (=L_2)$, пересекающихся под углом λ , эквивалентны действию зеркально-поворотной оси L_n с элементарным углом поворота, вдвое большим, чем угол между исходными элементами симметрии ($\alpha = 2\lambda$), или действию соответствующей ей инверсионной оси L_n с элементарным углом поворота $180^\circ - \alpha$:

$$\underbrace{L_2 * P}_{\lambda} (=L_2) = L_n (\alpha = 2\lambda) = L_n (\alpha = 180^\circ - 2\lambda) \text{ (рис. 2.38в).}$$

Модельное доказательство. «Левая» фигурка 1 после поворота вокруг оси 2-го порядка займет положение 2 (к наблюдателю обращена ее изнаночная сторона), оставаясь при этом «левой». Последующим отражением в зеркальной плоскости симметрии P «левая» фигурка 2 превратится в зеркально равную ей «правую» 3. Исходная «левая» фигурка 1 и получившаяся «правая» 3 могут быть совмещены друг с другом действием лишь сложной оси симметрии: либо *зеркально-поворотной осью* с элементарным углом поворота $\alpha = 2\lambda$, либо проходящей через точку пересечения оси L_2 и плоскости P *инверсионной осью* с элементарным углом поворота $\alpha' = 180^\circ - \alpha$, но уже в противоположную сторону.

Из третьей теоремы следует, что при пересечении оси 2-го порядка и перпендикулярной к ней плоскости симметрии ($\lambda = 90^\circ$) в качестве результирующей операции симметрии возникает зеркально-поворотная ось 2-го порядка, действие которой аналогично действию центра инверсии C , т. е.

$$L_2 * P_{\perp}(L_2) = L_2 = L_1 = C.$$

Следует еще раз (см. параграф 2.4.2) предостеречь от весьма распространенной ошибки считать центр инверсии результатом взаимодействия оси четного порядка и перпендикулярной к ней плоскости симметрии. Воспользовавшись универсальным методом доказательства — умножением асимметричной фигурки (рис. 2.40), увидим, что поворот на 90° с последующим отражением в перпендикулярной этой оси плоскости симметрии аналогичен действию зеркально-поворотной оси 4-го порядка (L_4) — $L_4 * P_{\perp} = L_4$, а не центру инверсии. И запись $L_4 * P_{\perp} = C$ (или $L_4 * C = P_{\perp}$) по меньшей мере неграмотна, ведь тогда пришлось бы считать, что $P * C = L_4$. Правильной будет запись $L_4^2 * P_{\perp} = C$, или $L_6^3 * P_{\perp} = C$, поскольку $L_4^2 = L_3^6 = L_2$ (напомним, что показатель степени отражает число проведенных операций — в данном случае число поворотов вокруг соответствующей оси).

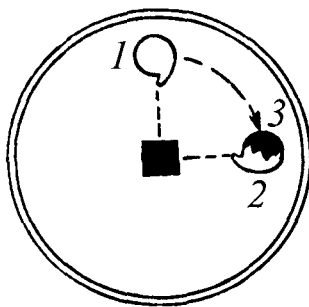


Рис. 2.40. Пример взаимодействия оси 4-го порядка с перпендикулярной к ней плоскостью симметрии

В заключение необходимо отметить, что все рассмотренные выше взаимодействия симметрических операций (а следовательно, и сочетания элементов симметрии) суть следствие и частные случаи одной фундаментальной теоремы Эйлера, знание которой позволяет:

- ◆ грамотно отыскивать элементы симметрии в кристаллах;
- ◆ правильно вычерчивать стереограммы кристаллов;
- ◆ выводить все классы симметрии;
- ◆ пользоваться не только учебной символикой Браве, но и другими символиками, встречающимися в научной литературе, — символикой Шенфлиса (см. параграф 2.7), международной символикой Германна–Могена (см. параграф 2.9).

2.6.4. Использование теоремы Эйлера для решения конкретных кристаллографических задач

При решении кристаллографических задач теорема Эйлера применяется для вывода классов (групп) симметрии, т. е. возможных сочетаний элементов симметрии. С этой целью можно прибегнуть к общей теореме Эйлера и использовать формулы сферической тригонометрии либо воспользоваться частными случаями этой теоремы, проанализировав величины углов кристаллографических сферических треугольников.

Вывод групп (классов) симметрии

Учитывая условия существования сферических треугольников, сумма углов которых (S) не должна превышать 540° и должна быть больше 180° ($180^\circ < S < 540^\circ$), и ограничения порядков осей симметрии 2, 3, 4, 6, задающих углы между сторонами сферического треугольника, равные половинам элементарных углов поворотов этих осей: 90° , 60° , 45° и 30° соответственно, можно составить сочетания кристаллографических осей и определить соответствующие суммы углов сферических треугольников (табл. 2.1).

Таблица 2.1

**Значения сумм углов сферических треугольников
при сочетании осей различных кристаллографических порядков**

Сочетания осей	Сумма углов
$L_2 L_2 L_2$	$90^\circ + 90^\circ + 90^\circ = 270^\circ$
$L_3 L_2 L_2$	$60^\circ + 90^\circ + 90^\circ = 240^\circ$
$L_4 L_2 L_2$	$45^\circ + 90^\circ + 90^\circ = 225^\circ$
$L_6 L_2 L_2$	$30^\circ + 90^\circ + 90^\circ = 210^\circ$
$L_3 L_3 L_2$	$60^\circ + 60^\circ + 90^\circ = 210^\circ$
$L_4 L_3 L_2$	$45^\circ + 60^\circ + 90^\circ = 195^\circ$

Сумма углов при всех остальных сочетаниях осей будет равна 180° или меньше 180° , что противоречит условию существования сферических треугольников.

Зная углы сферических треугольников можно, по формуле (2.6.1) косинусов (см. параграф 2.6.2) вычислить их стороны, т. е. значения углов между пересекающимися осями симметрии.

Первые четыре варианта сочетания осей симметрии образуют сферические треугольники по крайней мере с двумя прямыми углами A и B , в которые выходят оси 2-го порядка (рис. 2.41). Поскольку вершина C служит полюсом дуги AB — стороны сферического треугольника ABC , то угол C равен стороне треугольника ($C = c$). Отсюда, зная угол между двумя пересекающимися осями 2-го порядка (угол C), легко установить и порядок третьей — результирующей — оси, выходящей в вершине C треугольника с элементарным углом поворота $\gamma = 2C$. Решение указанных сферических треугольников по иным их элементам не вызывает затруднений, так как третья ось кристаллографического порядка может

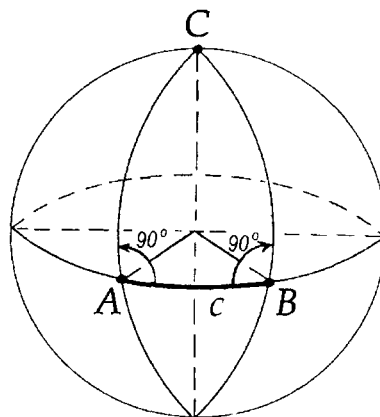


Рис. 2.41. Сферический треугольник с двумя прямыми углами

возникнуть лишь в случае, если углы между заданными осями симметрии — L_3 и L_2 , L_4 и L_2 , L_6 и L_2 — равны 90° .

В итоге получим следующие значения углов:

- ♦ для треугольника $L'_2 L''_2 L'''_2$ все углы между осями окажутся равными 90° (рис. 2.42а). Зафиксировав положения этих осей на сфере, можно вычертить и стереографическую проекцию полученного осевого класса симметрии — $3L_2 = L'_2 L''_2 L'''_2$, где все оси 2-го порядка не будут эквивалентны друг другу;
- ♦ для треугольника $L_3 L_2 L_2$ две стороны между осями $L_3 - L_2$ будут равны 90° , а угол между осями $L_2 - L_2 = 60^\circ$ (рис. 2.42б). Вновь, нанеся выходы осей на сферу и построив стереографическую проекцию, получим (после разmultiplication элементов симметрии друг другом) также осевой класс — $L_3 3L_2$, где все три оси 2-го порядка будут связаны поворотами на 120° вокруг оси L_3 , а следовательно, эквивалентны;
- ♦ для треугольника $L_4 L'_2 L''_2$ получим следующие значения его сторон: две стороны между осями $L_4 - L_2 = 90^\circ$, сторона $L'_2 - L''_2 = 45^\circ$. Вычертив этот сферический треугольник (рис. 2.42в) и построив стереографическую проекцию, увидим, что получен класс симметрии с одной осью L_4 и четырьмя побочными осями L_2 , разбивающимися на два неэквивалентных между собой семейства — класс $L_4 4L_2 = L_4 2L'_2 2L''_2$;
- ♦ в треугольнике $L_6 L'_2 L''_2$ две стороны $L_6 - L_2 = 90^\circ$, сторона $L'_2 - L''_2 = 30^\circ$. В итоге вновь получаем осевой класс — $L_6 6L_2 = L_6 3L'_2 3L''_2$ также с двумя неэквивалентными семействами осей 2-го порядка (рис. 2.42з);
- ♦ для треугольника $L_3 L_3 L_2$ сторона $L_3 - L_3 = 70^\circ 31' 44''$ и две стороны $L_2 - L_3 = 54^\circ 44' 08''$. Расположив рассчитанный треугольник на сфере и размножив данные элементы симметрии, получим стереографическую проекцию (рис. 2.42д) еще одной осевой группы — $3L_2 4L_3$;
- ♦ расчет углов между осями треугольника $L_4 L_3 L_2$ даст следующие их значения: угол между осями $L_4 - L_3 = 54^\circ 44' 08''$, между осями $L_4 - L_2 = 45^\circ$ и $L_3 - L_2 = 35^\circ 15' 32''$ (т. е. половина угла в $70^\circ 31' 44''$). После размножения элементов симметрии друг другом на стереографической проекции (рис. 2.42е) снова получим осевую группу — $3L_4 4L_3 6L_2$.

В итоге получили шесть сферических треугольников и шесть соответствующих им осевых классов симметрии: $3L_2$, $L_3 3L_2$, $L_4 4L_2$, $L_6 6L_2$, $3L_2 4L_3$, $3L_4 4L_3 6L_2$, первые четыре из которых характеризуются присутствием лишь одного «единичного» направления — направления, не размножающегося другими симметрическими операциями класса симметрии. Эти

четыре класса в общем виде запишутся как $L_n \cdot nL_2$. Следует обратить внимание на то, что если порядок главной поворотной оси L_n нечетный, то все оси L_2 будут эквивалентны (например, $L_3 3L_2$). Если же порядок оси — четный, то оси L_2 , перпендикулярные главной, образуют две неэквивалентные группы (например, $L_4 4L_2 = L_4 2L_2' 2L_2''$). Две последние группы — $3L_2 4L_3$ и $3L_4 4L_3 6L_2$ — содержат несколько осей высшего порядка и относятся к группам без единичных направлений.

Вывод остальных 26 классов симметрии удобно провести, убирая или добавляя какие-либо симметрические операции (элементы симметрии) к уже выведенным осевым классам.

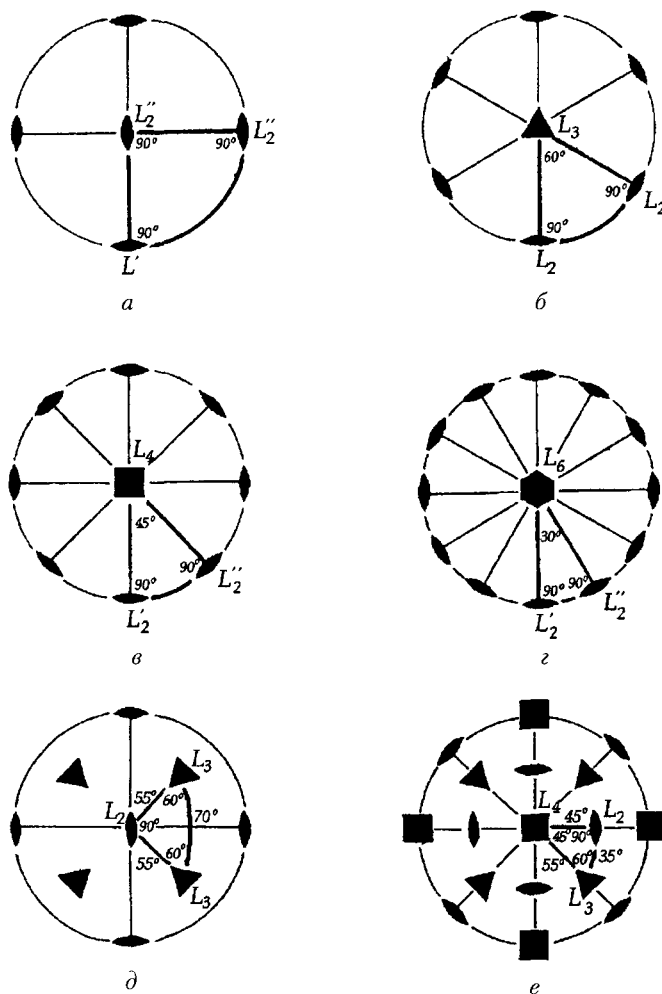


Рис. 2.42. Сферические треугольники, соответствующие шести осевым классам симметрии: а — $3L_2$, б — $L_3 3L_2$, в — $L_4 4L_2$, г — $L_6 6L_2$, д — $3L_2 4L_3$, е — $3L_4 4L_3 6L_2$

Вывод групп (классов) симметрии с единичными особыми направлениями

Взяв за основу вывода полученные ранее четыре осевых класса $L_n \cdot nL_2$ и отбросив в них горизонтальные оси 2-го порядка (или все оси), получим пять новых циклических классов L_n с единственной поворотной осью, среди которых появился класс L_1 без каких-либо элементов симметрии (кроме осей 1-го порядка):

$$L_1, L_2, L_3, L_4, L_6.$$

Остальные классы с единичным направлением — поворотной осью, ориентированной вертикально в пространстве, можно получить добавлением к классу L_n :

- 1) вертикальной зеркальной плоскости симметрии (P_v), проходящей вдоль каждой из осей L_n ;
- 2) горизонтальной зеркальной плоскости симметрии (P_h), перпендикулярной оси L_n ;
- 3) оси 2-го порядка, перпендикулярной оси L_n ;
- 4) операции инверсии в точке (i), т. е. центра симметрии, расположенного на оси L_n ;
- 5) любой комбинации перечисленных выше элементов симметрии.

Добавление указанных элементов симметрии к единственной оси n -го порядка не нарушит единичности заданного направления (L_n) в кристалле. В результате (с учетом уже выведенных четырех осевых классов $L_n \cdot nL_2$) будет получено *семейство из 27 классов симметрии* с одним особым направлением, не повторяющимся какими-либо симметрическими операциями, т. е. с элементом симметрии, остающимся в группе симметрии в единственном числе.

1. Добавление вертикальной зеркальной плоскости симметрии, расположенной вдоль поворотной оси L_n , приведет к возникновению групп симметрии $L_n \cdot nP$:

$$(L_1)P_v = P, L_22P, L_33P, L_44P, L_66P.$$

Следует вновь обратить внимание на то, что если порядок поворотной оси L_n нечетный, то все плоскости будут эквивалентны между собой (например, L_33P). Если же порядок осей четный, то плоскости, проходящие через них, образуют две неэквивалентные группы (например, $L_44P = L_42P'2P''$).

2. Добавление перпендикулярно расположенной к осям L_n горизонтальной зеркальной плоскости симметрии (P_h) приведет к классам $L_n \cdot P_h$:

$$(L_1)P_h = P, L_2PC, L_3P, L_4PC, L_6PC.$$

В результате получим только четыре новых класса симметрии, так как добавление P_{\perp} к оси L_1 приведет к уже выведенному ранее классу $P = L_1 P_v = L_1 P_h$.

Классы из этого семейства с осями четного порядка (L_{2n}) центросимметричны, поскольку оси L_2, L_4, L_6 содержат поворот на 180° . Взаимодействие симметрической операции, задаваемой осью L_2 , с операцией отражения в перпендикулярной к L_2 зеркальной плоскости P_{\perp} приводит в соответствии с осевой теоремой Эйлера (см. параграф 2.6.1) к результирующей операции — инверсии в точке, т. е. к возникновению центра симметрии $C (L_2 + P_{\perp} = C)$.

3. Добавление центра инверсии (C) к единичному направлению, представленному одной из поворотных осей четного порядка (L_{2n}), приведет к трем ранее выведенным классам симметрии $L_n PC = L_2 PC, L_4 PC, L_6 PC$, так как взаимодействие четной оси симметрии, содержащей операцию поворота на 180° , с операцией инверсии в точке симметрии (C) приведет к возникновению результирующей операции — отражению в зеркальной плоскости симметрии, перпендикулярной исходной оси симметрии. Добавление же центра инверсии (C) к поворотным осям нечетного порядка (L_1 и L_3) изменит их характер, т. е. поворотные оси превратит в инверсионные. В итоге будут получены два новых класса с инверсионными осями: $L_1 + C = \bar{L}_1, L_3 + C = \bar{L}_3$.

Следует помнить, что каждая инверсионная ось имеет свой зеркально-поворотный эквивалент: $\bar{L}_1 = \bar{L}_2, \bar{L}_3 = \bar{L}_6$.

В предлагаемом выводе классов симметрии теряется одна из сложных осей симметрии — инверсионная ось $\bar{L}_4 (= \bar{L}_4)$, так как эта единственная кристаллографическая ось не может быть получена никакими комбинациями иных элементов симметрии.

4. Добавление к единственной оси классов L_n или к классам $L_n \cdot nL_2$ сочетания вышеперечисленных элементов симметрии приведет к классам $L_n \cdot nL_{21} \cdot nP_v \cdot P_h$ или $\bar{L}_{2n} \cdot nL_2 \cdot nP_v$. При этом если в каких-либо классах перпендикулярно четной оси L_n (L_2, L_4, L_6) окажется зеркальная плоскость симметрии, то такие классы будут центросимметричны.

Следует обратить внимание на то, что в классах $L_n \cdot nL_2$ с горизонтальными осями 2-го порядка вертикальные плоскости симметрии (P_v) относительно осей L_2 можно расположить двояко. Во-первых, совместить P_v и L_2 — в этом случае обязательно возникнет горизонтальная плоскость симметрии (P_h) (рис. 2.43а,б) и будут получены следующие классы:

$$\begin{aligned} 3L_2 3PC &= L_2 2L_{21} 2P_v P_h C, \\ L_4 4L_2 5PC &= L_4 4L_{21} 4P_v P_h C, \\ L_6 6L_2 7PC &= L_6 6L_{21} 6P_v P_h C, \\ \text{но } L_3 3L_2 4P &= L_3 3L_{21} 3P_v P_h. \end{aligned}$$

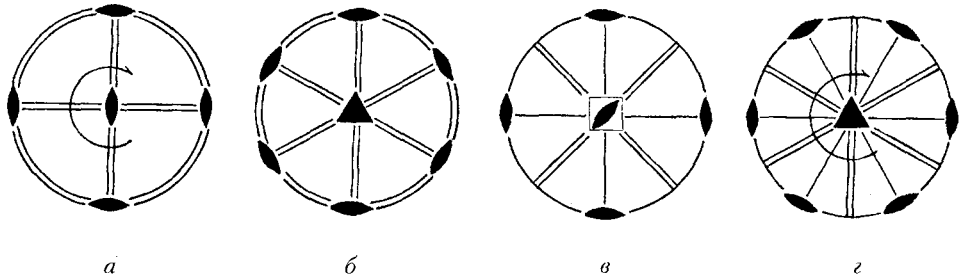


Рис. 2.43. Стереографические проекции классов симметрии:
 а — $3L_23PC$, б — L_33L_34P , в — L_42L_22P , г — L_33L_23PC

Во-вторых, можно провести плоскость P_d между горизонтальными осями L_2 — тогда плоскости совпадут с биссектрисами углов между осями L_2 , т. е. будут делить эти углы пополам, и мы получим плоскости-«делители» (P_d) — «диагональные» плоскости. В этом случае в соответствии с теоремой 3 (см. параграф 2.6.3) возникнут вертикальные зеркально-поворотные оси L_n .

Например, если плоскость-«делитель» P_d добавить к классу $3L_2$ (рис. 2.43в), то получим класс L_42L_22P , так как взаимодействие оси 2-го порядка с расположенной к ней под углом 45° зеркальной плоскостью симметрии приведет к появлению результирующего элемента симметрии — зеркально-поворотной оси 4-го порядка L_4 . Таким образом порядок главной (вертикальной) оси L_2 будет повышен вдвое: $3L_2 + P_d = L_4(L_4)2L_22P$.

К такому же результату придем, если к классу L_22P добавим горизонтальную ось 2-го порядка, совпадающую с биссектрисой угла между вертикальными плоскостями: $L_22P + L_{2(d)} = L_42L_22P$ (рис. 2.43в).

Аналогичное добавление горизонтальной диагональной зеркальной плоскости симметрии или оси L_2 к классам L_33L_2 и L_33P приведет к еще одному классу симметрии $L_33L_2 + P_d = L_33L_23PC = L_33P_{(v)} + L_{2(d)}$ (рис. 2.43г). В этом случае введенная вертикальная плоскость P_d окажется перпендикулярной к одной из горизонтальных осей 2-го порядка, в результате взаимодействия которых возникнет центр инверсии: $L_2 + P_{\perp} = C$.

Добавление диагональных плоскостей или осей L_2 к классам $L_n \cdot nP$ или $L_n \cdot nL_2$ с главными осями 4-го или 6-го порядков приведет к удвоению порядка главной оси, т. е. к некристаллографическим группам симметрии. Например:

$$\begin{aligned} L_44P + L_{2(d)} &= L_8(L_8)4L_24P, \\ L_66L_2 + P_d &= L_{12}(L_{12})6L_26P. \end{aligned}$$

Добавление любого элемента симметрии по отдельности или их комбинаций к зеркально-поворотным осям симметрии приведет к одному из уже выведенных классов симметрии. Например:

$$\begin{aligned} \bar{L}_4 + C &= L_4PC, \\ \bar{L}_4 + P_v &= \bar{L}_4 2L_2 2P, \\ \bar{L}_4 + P_v + C &= L_4 4L_2 5PC. \end{aligned}$$

В итоге получены 27 классов симметрии с одним единичным направлением, представленным поворотной или зеркально-поворотной осью симметрии.

Вывод классов симметрии без единичных направлений

Воспользуемся тем же способом, что и при выводе классов с единичным особым направлением. Однако отбрасывание каких-либо элементов симметрии в классах $3L_4 4L_3 6L_2$ и $3L_2 4L_3$, выведенных с использованием общей теоремы Эйлера (параграф 2.6.1), приведет к уже полученным ранее классам с единичным направлением. Поэтому остается лишь добавление к указанным классам зеркальных плоскостей симметрии (P) или центра инверсии (C).

Добавление к каждому из указанных классов горизонтальной плоскости P_h , являющейся координатной, (так как она перпендикулярна вертикальной координатной оси Z), приведет в первом случае к самому высокосимметричному классу

$$3L_4 4L_3 6L_2 + P_h = 3L_4 4L_3 6L_2 3P_k 6P_d C \text{ (рис. 2.44a),}$$

содержащему и координатные, и диагональные плоскости симметрии; во втором случае — к классу

$$3L_2 4L_3 + P_h = 3L_2 4L_3 3P_k C$$

без диагональных плоскостей (рис. 2.44б). При этом оба класса окажутся центросимметричными. Это значит, что добавление к исходным осевым классам центра инверсии C привело бы к тому же результату.

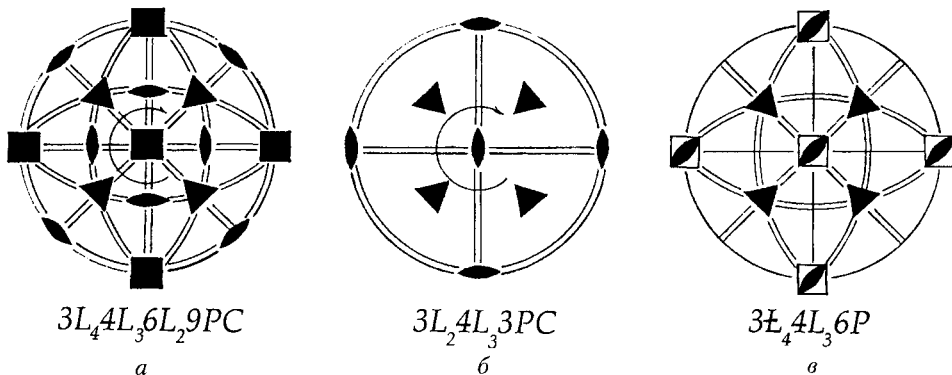


Рис. 2.44. К выводу групп симметрии кубической сингонии

Добавление к классу $3L_24L_3$ диагональной плоскости симметрии — плоскости, расположенной между горизонтальными осями 2-го порядка, — приведет к новому нецентросимметричному классу, в котором координатные оси L_2 повысятся до зеркально-поворотных осей \bar{L}_4 ($= \bar{L}_4$). Координатные же плоскости в этом случае будут отсутствовать:

$$3L_24L_3+P_d = 3\bar{L}_44L_36P_d \text{ (рис. 2.44в).}$$

В итоге выведены пять классов симметрии с несколькими осями высшего порядка — классов без единичных направлений.

Вывод классов без единичных направлений с несколькими осями высшего порядка можно осуществить и не прибегая к общей теореме Эйлера, предполагающей знание основ сферической тригонометрии, а воспользовались известными геометрическими данными: *сочетания осей высшего порядка могут быть такими, как в правильных многогранниках — пяти платоновых телах — кубе (гексаэдре), октаэдре, тетраэдре, додекаэдре (12 пятиугольных граней) и икосаэдре (20 треугольных граней) (см. рис. 1.7). Последние две фигуры некристаллографичны, так как содержат оси 5-го порядка. Поэтому обратимся к первым трем.*

Общими элементами симметрии для всех трех многогранников являются четыре оси 3-го порядка ($4L_3$), каждая из которых проходит: в кубе — через две противоположные вершины (по телесной диагонали куба) (рис. 2.45а), в октаэдре — через середины противоположных граней (рис. 2.45б), в тетраэдре — перпендикулярно каждой грани (рис. 2.45в). Расположение четырех осей L_3 таково, что позволяет выделить в кристалле три взаимно перпендикулярных эквивалентных направления, которые можно принять за *координатные*. Эквивалентность указанных направлений обеспечивается равнонаклонными к ним осями 3-го порядка (рис. 2.45). Симметрия куба и октаэдра одинакова — число и расположение вершин и граней куба соответствуют расположению граней и вершин октаэдра, т. е. они дуальны (от лат. *dualis* — двойственный) друг другу. Причем симметрия куба и октаэдра заведомо выше, чем тетраэдра (восемь треугольных граней — у октаэдра и лишь четыре — у тетраэдра).

Для получения всех групп симметрии с несколькими осями высшего порядка удобно определить сначала полный набор элементов симметрии куба — *высшую (голоэдрическую) кристаллографическую группу симметрии*. (От греч. *голѣс* (ολοξ) — весь, полный, *гедра* (εδρα) — грань.)

Очевидны три координатные плоскости симметрии — $3P_x$, каждая из которых перпендикулярна одному из координатных направлений X , Y и Z (рис. 2.46а), и шесть диагональных плоскостей симметрии — $6P_d$, проходящих вдоль осей 3-го порядка (т. е. через каждую пару противоположных ребер куба) (рис. 2.46б). Взаимное пересечение P_x и P_d под

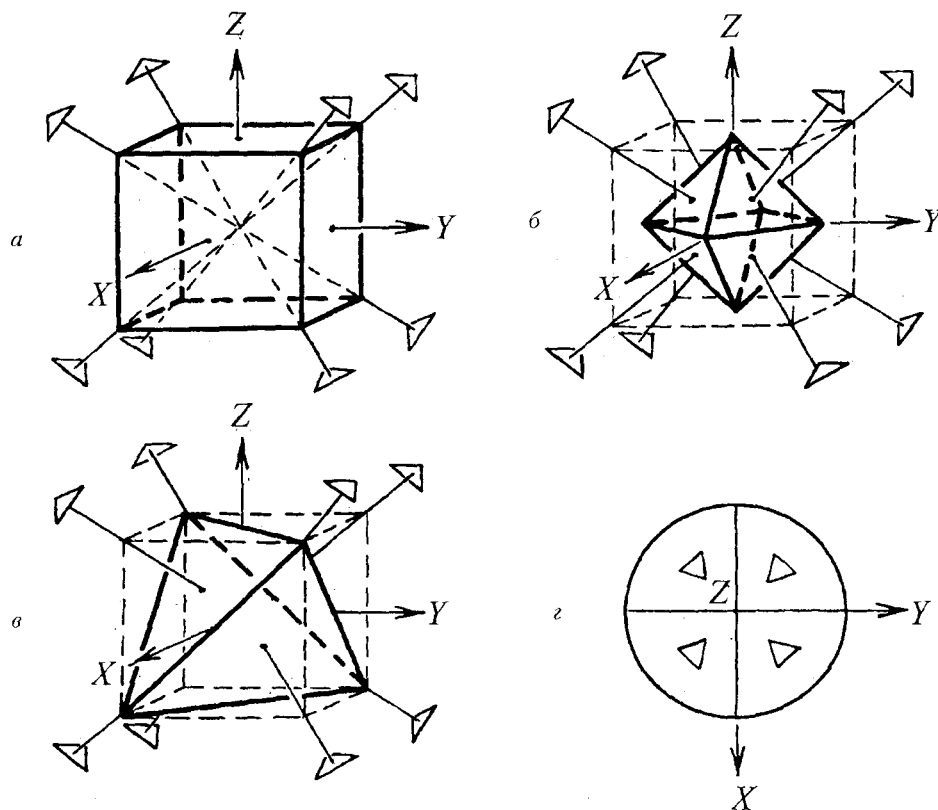


Рис. 2.45. Расположение координатных направлений X , Y и Z и четырех осей 3-го порядка в кубе (а), октаэдре (б), тетраэдре (в) и стереограмма этих направлений (г)

углом 45° определяет появление трех координатных осей 4-го порядка ($3L_4$) (рис. 2.46в), а пересечение этих плоскостей под углом 90° — шести диагональных осей 2-го порядка ($6L_2$), проходящих через середины противоположных ребер куба; пересечение же диагональных плоскостей P_d под углом 60° определяет порядок четырех осей L_3 . Очевиден центр инверсии C , возникший как результат взаимодействия осей L_2 с перпендикулярными к ним плоскостями симметрии ($L_2 + P_1 = C$). В результате имеем самую высокосимметричную группу $3L_4 4L_3 6L_2 3P_2 C$ (рис. 2.44а).

Остальные группы симметрии можно получить, отбрасывая из полного набора те или иные элементы симметрии, например плоскости, которые в данном случае можно считать порождающими элементами симметрии, и исследуя результат.

Отбросив все плоскости симметрии, получим полный осевой набор — $3L_4 4L_3 6L_2$ (рис. 2.42е). При этом порожденные плоскостями оси симметрии существуют самостоятельно, независимо от породивших их

плоскостей. Кроме того, существование осевой группы подтверждается взаимодействием осей симметрии — L_2 и L_4 .

Удаление шести диагональных плоскостей понизит порядок координатных осей: $3L_4 \rightarrow 3L_2$ (взаимодействие координатных плоскостей симметрии, пересекающихся под углом 90° , обусловит появление координатных осей 2-го порядка). В результате получаем группу $3L_2 4L_3 3P_2 C$ (рис. 2.44б).

В группе, лишенной координатных плоскостей симметрии, обнаружим на координатных позициях только оси L_2 , которые, однако, являются лишь поворотными составляющими сложных осей 4-го порядка — $L_2 \cdot P_d$

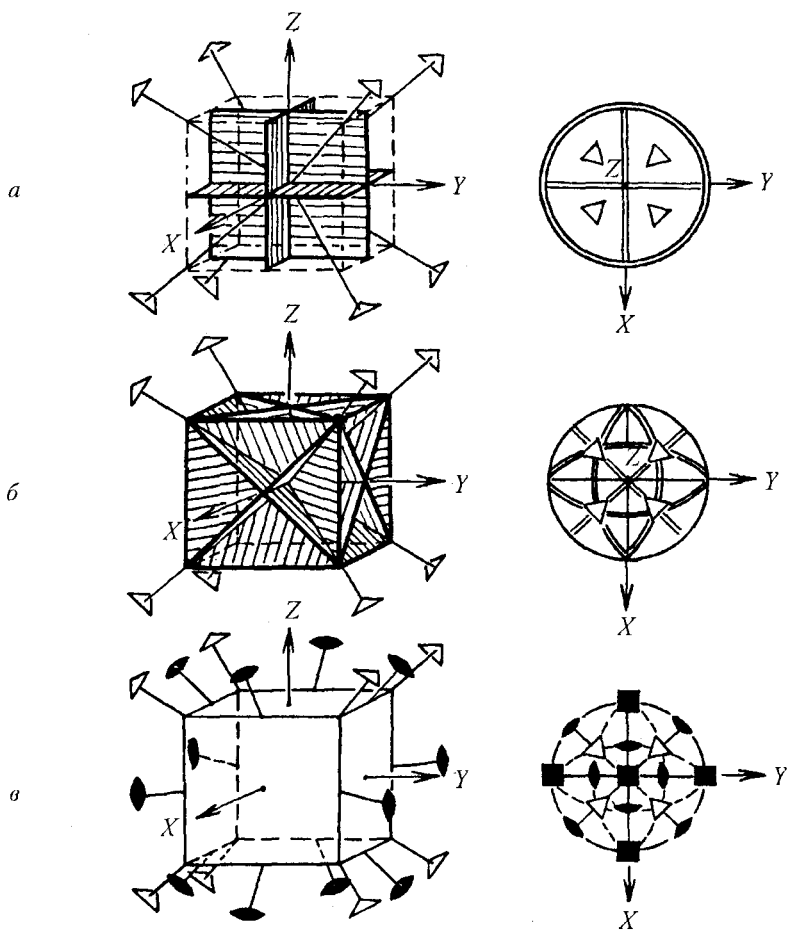


Рис. 2.46. К определению группы симметрии куба — $3L_4 4L_3 6L_2 3P_2 6P_4 C$. Положение координатных (а), диагональных (б) плоскостей, осей симметрии (в) и их стереографические проекции

(под углом 45°) = \mathcal{L}_4 (= \mathcal{L}_4). Полученный класс $3\mathcal{L}_4 4L_3 6P_d$ — класс симметрии тетраэдра (рис. 2.44б).

Наконец, оставив в последних двух классах только оси симметрии, придем к самой младшей группе — $3L_2 4L_3$ (рис. 2.42д). Причем, если для группы $3L_2 4L_3 3P_C$ это очевидно, то для группы $3\mathcal{L}_4 4L_3 6P_d$ необходимо доказать невозможность существования «в чистом виде» осевого комплекса $3\mathcal{L}_4 4L_3$. Действительно, если на координатном направлении оставить ось \mathcal{L}_4 , то это возвратит нас к исходной группе $3\mathcal{L}_4 4L_3 6P_d$, так как вертикальная ось $\mathcal{L}_{4(z)}$, взаимодействуя с осью $L_{2(x)}$, входящей в состав оси $\mathcal{L}_{4(x)}$, приведет к появлению уже отброшенных ранее шести диагональных плоскостей симметрии P_d . Таким образом, вдоль координатных направлений могут располагаться лишь $3L_2$ — поворотные составляющие осей \mathcal{L}_4 .

В итоге и без использования теоремы Эйлера можно получить все те же пять кристаллографических классов симметрии кубической сингонии.

2.7. ОБОЗНАЧЕНИЯ ГРУПП СИММЕТРИИ ПО А. ШЕНФЛИСУ

Кроме символики Браве, удобной в качестве учебной на первых этапах изучения симметрии кристаллов, но достаточно громоздкой (поскольку в строчку выписываются все элементы симметрии данного класса) и тем не менее не учитывающей всех операций симметрии группы, широко используется символика, предложенная немецким математиком А. Шенфлисом. Символика Шенфлиса позволяет одной буквой с соответствующим нижним индексом не только охарактеризовать весь набор элементов симметрии конкретной точечной группы, но и объединить родственные группы в отдельные семейства.

Переход от учебной символики Браве к символам Шенфлиса и обратно предполагает знание правил взаимодействия элементов симметрии.

Циклические группы (L_n) — группы с единственным особым направлением, представленным поворотной осью симметрии, — Шенфлис предложил обозначать буквой C с нижним цифровым индексом n , соответствующим порядку этой оси (например, $C_4 = L_4$, $C_1 = L_1$). Следует иметь в виду, что буквой C обозначается группа, а не элемент симметрии. Например, C_2 — это класс с единственной осью 2-го порядка. Поэтому можно записать $3L_2$, но нельзя $3C_2$, так как C_n — это не ось, а класс симметрии.

Группы с единственной инверсионной осью симметрии сопровождаются нижним индексом i , например, $C_{3i} = \mathcal{L}_3$, $C_i = \mathcal{L}_1$. Если же инверсионной оси предпочитают ее зеркальный эквивалент, то группа с такими осями обозначается S_n (от нем. *spiegelaxe* — зеркальная ось), например S_6 (= \mathcal{L}_6) = C_{3i} (= \mathcal{L}_3), S_4 (= \mathcal{L}_4) = C_{4i} (= \mathcal{L}_4); при этом цифровой индекс n всегда отвечает порядку сложной оси.

Группы симметрии с побочными (горизонтальными) — перпендикулярными главному направлению — осями 2-го порядка обозначаются D_n , где нижний индекс n соответствует не только порядку главной поворотной оси, но и количеству побочных осей 2-го порядка (например, $D_3 = L_3 3L_2$, $D_2 = 3L_2$, в последней группе любая из осей L_2 может играть роль главной, две другие, перпендикулярные ей, при этом окажутся побочными).

Для обозначения зеркальных плоскостей симметрии Шенфлис ввел дополнительные подстрочные буквенные индексы:

- ♦ v (от нем. *vertical* — вертикальный) — для плоскостей, расположенных вдоль единственной или главной оси симметрии, которые всегда мыслятся вертикальными¹ ($L_3 3P = C_{3v}$);
- ♦ h (от нем. *horizontal* — горизонтальный) — для плоскости, перпендикулярной к главной оси симметрии ($L_2 PC = C_{2h}$);
- ♦ s (от нем. *spiegel* — зеркало) — для плоскости неопределенной ориентации, т. е. не фиксированной ввиду отсутствия в группе иных элементов симметрии ($C_s = P (= P_v = P_h)$);
- ♦ d — для вертикальных плоскостей симметрии, делящих пополам угол между побочными осями 2-го порядка ($D_{3d} = L_3 3L_2 3PC$, $D_{2d} = L_4 (L_4) 2L_2 2P_d$; в последней группе нижний цифровой индекс $n = 2$ соответствует поворотной составляющей сложных осей $L_4 = L_4$).

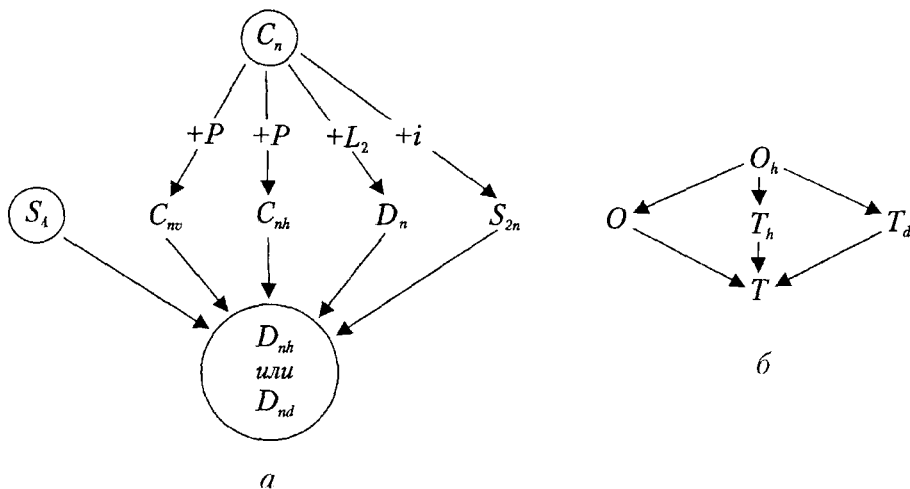


Рис. 2.47. Схемы вывода 27 кристаллографических классов симметрии с единичным направлением (а) и пяти классов без единичных направлений (б)

¹ Поскольку символ Шенфлиса не привязан к координатной системе, то он не изменится и в том случае, если единственная или главная ось окажется в иной ориентации.

Если же вертикальные плоскости симметрии проходят через побочные (горизонтальные) оси 2-го порядка, неизбежно возникает четко фиксированная по отношению к главной оси горизонтальная плоскость h , которой и отдается предпочтение в символике Шенфлиса ($D_{3h} = L_3 3L_2 3P_v P_h$). Индекс v в группах D_n оказывается неоднозначным.

Группы симметрии с несколькими осями высшего порядка — группы кубической сингонии (см. параграф 2.8) — обозначаются буквой O в том случае, если они содержат полный набор осей симметрии ($3L_4 4L_3 6L_2$ — осевой комплекс октаэдра или куба), или буквой T , если в группе отсутствуют диагональные оси симметрии ($3L_2 4L_3$ — поворотные составляющие осевого комплекса тетраэдра).

Наличие в группе координатных или диагональных плоскостей симметрии фиксируется в символике Шенфлиса соответственно буквами h (среди координатных плоскостей всегда присутствует горизонтальная h) или d . Если в группе имеются оба типа плоскостей, то в символе указываются лишь координатные h ($3L_2 4L_3 3P_k C = T_h$, $3L_4 4L_3 6P_d = T_d$, $3L_4 4L_3 6L_2 3P_k 6P_d C = O_h$)¹.

Символика Шенфлиса оказывается удобной при выводе групп симметрии. Схемы вывода будут иметь следующий вид: 27 кристаллографических классов симметрии с единичным направлением (рис. 2.47а) и пять классов без единичных направлений (кубических групп) (рис. 2.47б).

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

2.8. КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ КООРДИНАТНЫЕ СИСТЕМЫ

Как было продемонстрировано выше на примере кубических групп симметрии, необходимость фиксировать то или иное направление, ту или иную плоскость симметрии (или грань кристалла) заставляет вводить в кристаллах *координатную систему*. Однако пользоваться наиболее распространенной в геометрии декартовой системой в кристаллографии неудобно, так как прямоугольная система координат с одинаковыми масштабами по осям не позволяет достаточно полно отразить симметрию кристалла. И чтобы не отрываться от симметрии, *в кристаллографии используется такая система координат, в которой координатные оси*

¹ В обозначениях А. Шенфлиса для пространственных групп симметрии (см. параграф 6.2.5) появляются верхние цифровые индексы, отражающие ту последовательность, в которой ученый выводил пространственные группы. И поскольку иной смысловой нагрузки данные индексы не несут, в этом качестве они оказываются недостаточно информативны (например, $D_{2h}^9 = Pbam$, $D_{2h}^{10} = Pccn$, $D_{2h}^{11} = Pbcm$ и т. д.).

совмещены с особыми направлениями в кристалле, т. е. осями симметрии и (или) нормальными к плоскостям симметрии ($P = \hat{L}_2$). При отсутствии или недостаточном их количестве (т. е. меньше трех) координатные оси выбираются по действительным или возможным ребрам кристалла. Отсюда координатные системы кристаллов различаются своими угловыми характеристиками — углами между осями X, Y, Z : $\alpha = \hat{YZ}$, $\beta = \hat{XZ}$, $\gamma = \hat{XY}$. При этом в кристаллографии используется правая система координат (рис. 2.48).

Однако только угловой характеристики при описании кристаллографической координатной системы недостаточно. В качестве примера рассмотрим (рис. 2.49) три многогранника с прямоугольной системой координат ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), каждый из которых состоит из одинакового количества координатных граней, т. е. граней, перпендикулярных координатным осям. Как нетрудно увидеть, все три шестигранника существенно отличаются друг от друга. Первый кристалл (*а*) с тремя неэквивалентными осями симметрии L'_2, L''_2, L'''_2 образован тремя также неэквивалентными простыми формами (см. гл. 4). Во втором кристалле (*б*) все грани вертикального пояса одинаковы. В нем имеются два эквивалентных горизонтальных координатных направления вдоль осей L_2 и одно вертикальное — L_4 , отличающееся от первых двух. В третьем кристалле (*в*), все грани которого эквивалентны, так как связаны между собой операциями класса симметрии, т. е. относятся к одной простой форме, имеются три эквивалентных особых направления $3L_4$, связанные осью L_3 , проходящей по телесной диагонали куба. Следовательно, *полная характеристика координатной системы должна включать не только угловые характеристики, но и степень эквивалентности тех особых направлений, вдоль которых выбраны координатные оси.* Таким образом, степень эквивалентности координатных направлений отражает помимо симметрии еще одно свойство кристаллического вещества — его *анизотропию*.

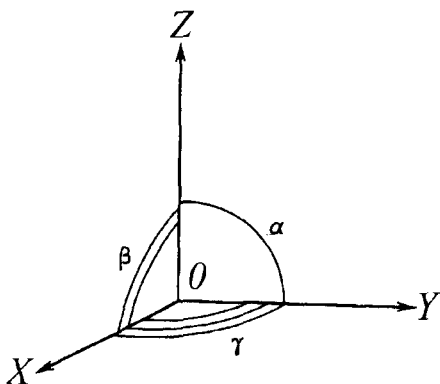


Рис. 2.48. Применяемая в кристаллографии правая система координат

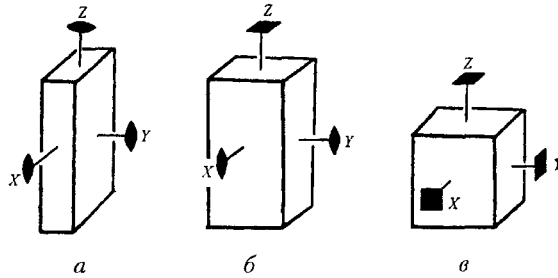


Рис. 2.49. К выводу кристаллографических координатных систем в кристаллах с симметрией $3L_23PC$ (а), L_44L_25PC (б), $3L_44L_36L_29PC$ (в)

2.8.1. Кристаллографические категории

Условно эквивалентность координатных направлений можно показать в виде *единичных векторов* — масштабов a, b, c — по соответствующим координатным осям X, Y, Z ¹.

Три возможности соотношений единичных векторов — $a = b = c$, $a = b \neq c$, $a \neq b \neq c$ — позволяют разделить кристаллографические координатные системы, а следовательно, и 32 класса симметрии на *три группы* — *три категории кристаллов*:

- ◆ кристаллы *высшей категории* ($a = b = c$) характеризуются полной эквивалентностью координатных осей, что связано с присутствием в группах симметрии таких кристаллов нескольких осей высшего порядка;
- ◆ кристаллы *средней категории* ($a = b \neq c$) характеризуются частичной эквивалентностью координатных осей, связанной с присутствием в их группах симметрии лишь одной оси высшего порядка;
- ◆ кристаллы *низшей категории* ($a \neq b \neq c$) характеризуются полной неэквивалентностью координатных направлений, которая объясняется отсутствием в них осей высшего порядка.

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

2.8.2. Кристаллографические системы (сингонии)

*Классы симметрии с единым координатным репером объединяются в семейство, называемое сингонией, или системой*² (от греч. *syn* — вместе, *gonia* — угол).

¹ На микроуровне это соотношение периодов идентичности пространственной решетки $\vec{T}_a, \vec{T}_b, \vec{T}_c$, служащих ребрами ячейки Браве (см. параграф 6.2.2).

² Учение о сингониях разработано немецким кристаллографом *К. С. Вейссом* (1780–1856) и австрийским минералогом *Ф. Моосом* (1773–1839), автором шкалы твердости минералов (см. параграф 7.2.3).

Рассмотрим разбиение 32 классов симметрии на кристаллографические сингонии в трех категориях: низшей, средней и высшей.

Низшая категория ($a \neq b \neq c$)

Из условия неэквивалентности координатных направлений следует, что к низшей категории могут относиться только классы, не имеющие осей высшего порядка. В противном случае появились бы эквивалентные направления. Следовательно, элементами симметрии этих классов могут быть только оси симметрии 2-го порядка: поворотные — L_2 , инверсионные — $\bar{L}_2 = P$ или зеркально-поворотные $\bar{L}_2 = C$.

Число особых направлений в кристалле, как видно из теорем взаимодействия элементов симметрии, может быть равно 3, 1 или 0. Случая с двумя особыми направлениями быть не может, так как автоматически появится третье — результирующее.

Если в кристалле присутствуют *три особых направления* (а ими в кристаллах низшей категории могут быть лишь поворотные или инверсионные оси 2-го порядка), то между координатными направлениями неизбежны, как очевидно из тех же теорем (см. параграф 2.6.3), прямые углы. Если же угол между какими-либо осями окажется отличным от 90° , то возникнет ось высшего порядка, что приведет к появлению эквивалентных координатных направлений, а значит к другой координатной системе и, соответственно, к иной категории. Следовательно, при наличии трех особых направлений, по которым выбираются оси направления, координатный репер будет прямоугольным, т. е. $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $a \neq b \neq c$.

Сингонию с таким репером называют *ромбической*¹. Ось Z во всех классах ромбической сингонии принято совмещать с поворотной осью симметрии L_2 .

Точечная симметрия ромбических кристаллов описывается следующими группами: $3L_2$, L_22P , $3L_23PC$ (рис. 2.50).

Если в кристалле присутствует одно особое направление, то оно может быть представлено либо поворотной осью 2-го порядка (L_2), либо инверсионной осью \bar{L}_2 , совпадающей с нормалью к плоскости симметрии ($\bar{L}_2 = P$), либо и тем и другим, когда плоскость симметрии оказывается перпендикулярной к оси L_2 (т. е. когда нормаль к плоскости (\bar{L}_2) совпадает с поворотной осью L_2). В этом случае с единственным направлением совмещают одну из координатных осей, две другие условно выбирают в плоскости, перпендикулярной этому особому направлению, по возможным или действительным ребрам кристалла. В результате приходим

¹ Такое название обязано тому, что четырехгранные простые формы в кристаллах указанной сингонии имеют не квадратное, а ромбическое сечение (см. параграф 4.2.2).

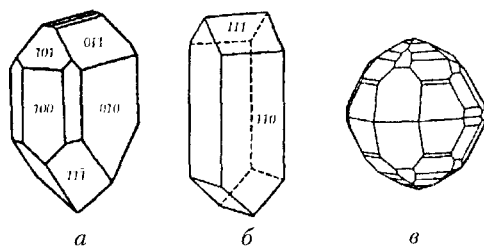


Рис. 2.50. Кристаллы минералов ромбической сингонии классов: *a* — L_22P (каламита = гемиморфита — $Zn_4[SiO_4](OH)_2H_2O$), *б* — $3L_2$ (эпсомита — $Mg[SO_4] \cdot 7H_2O$), *в* — $3L_23PC$ (серы — S)

к координатному реперу с двумя прямыми и одним косым, отличающимся от 90° , углом (углом между координатными осями, выбранными параллельно ребрам кристалла). Отсюда и название сингонии — *моноклиная*¹ (от греч. *моно* (μονο) — один, *клинос* (κλίω) — косой) — с координатной системой $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ и углом $\gamma \neq 90^\circ$, называемым *углом моноклинности*.

Существуют две установки моноклиных кристаллов: *минералогическая* (классическая), когда с единственным особым направлением совмещают координатную ось *Y* (угол моноклинности в этом случае будет $\beta \neq 90^\circ$), и *рациональная* (кристаллографическая), когда с особым направлением совмещают ось *Z* (угол моноклинности $\gamma \neq 90^\circ$). Таким образом, задание угла моноклинности (β или γ) указывает на установку кристалла.

К моноклиной системе (сингонии) относятся следующие точечные группы: L_2 , P , L_2PC (рис. 2.51).

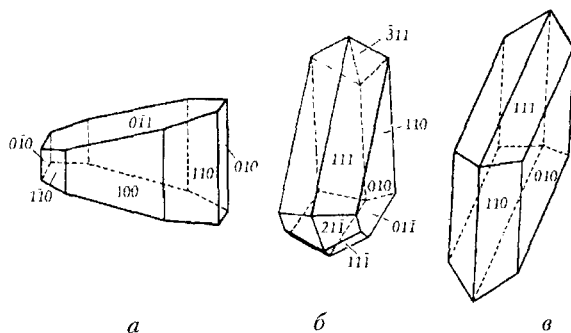


Рис. 2.51. Кристаллы моноклиной сингонии классов: *a* — L_2 (лактозы — молочного сахара), *б* — P (хильгардита — $Ca_2[B_3O_8(OH)_2]Cl$), *в* — L_2PC (гипса — $Ca[SO_4] \cdot 2H_2O$)

¹ В иностранной литературе используется термин «орторомбическая», т. е. ромбическая сингония, но тогда логично моноклиную сингонию называть клиноромбической. Поэтому некорректно одновременно использовать термины «орторомбическая» и «моноклиная» сингонии.

При отсутствии в кристаллах особых направлений (т. е. либо в кристалле вообще нет элементов симметрии, либо есть только центр инверсии — $\bar{1}_2 = C$) координатные оси выбирают по действительным или возможным ребрам кристалла, что приводит к координатному реперу самого общего вида:

$$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ.$$

Название сингонии с такой косоугольной координатной системой — *триклинная*.

Симметрия триклинных кристаллов описывается двумя точечными группами — L_1 и C (рис. 2.52).

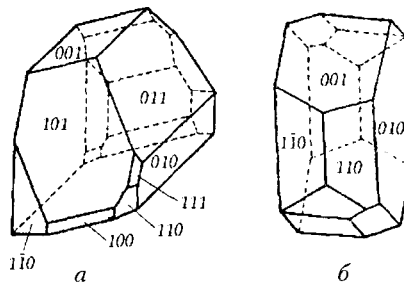


Рис. 2.52. Кристаллы триклинной сингонии классов: *a* — L_1 (серноватистокислого кальция — $\text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), *б* — C (анортита — $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$)

Средняя категория ($a = b \neq c$)

Из условия эквивалентности двух горизонтальных координатных направлений ($a = b$) следует, что симметрия кристаллов средней категории описывается группами с единственной осью L_n высшего порядка: 3, 4, 6, $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$. С этой осью совмещают вертикальную координатную ось Z , а две другие — X и Y — выбирают в плоскости, перпендикулярной главной оси, по осям 2-го порядка — поворотным (L_2) или инверсионным ($\bar{1}_2 = P$) — нормальям к плоскостям симметрии. Если же горизонтальных особых направлений в кристалле нет, то координатные оси выбирают по ребрам (возможным или действительным). Отсюда и углы между главной осью L_n (осью Z) и горизонтальными осями X и Y прямые, т. е. $\alpha = \beta = 90^\circ$.

Угол γ между осями X и Y определяется порядком главной оси и равен 90° в случае присутствия оси 4-го порядка и 120° — осей 3-го и 6-го порядков. Поэтому в средней категории выделяются две координатные системы, которым соответствуют две сингонии:

- ♦ *тетрагональная* (от греч. *тетра* (тетра) — четыре) — $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, к которой относятся точечные группы:

$$L_4, \bar{1}_4, L_4PC, L_4AL_2, L_4AP, \bar{1}_42L_22P, L_44L_25PC \text{ (рис. 2.53);}$$

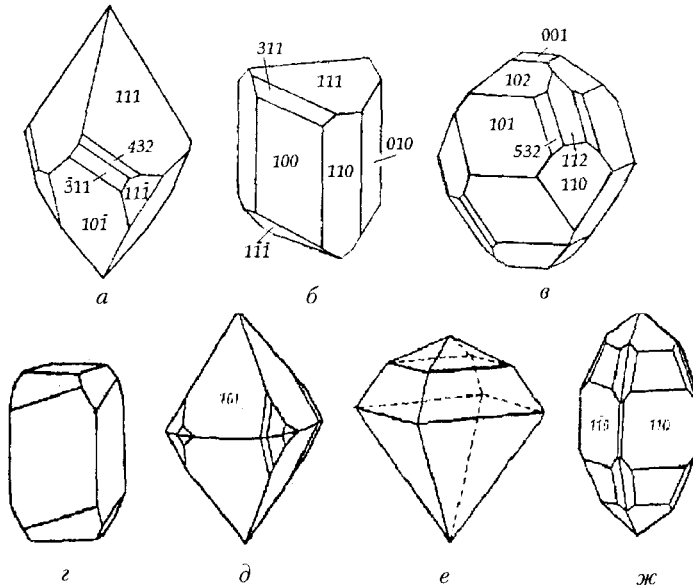


Рис. 2.53. Кристаллы тетрагональной сингонии классов: *a* – L_4 (вульфенита $PbMoO_4$), *b* – L_4 (канита $Ca_4V_2As_2O_{12} \cdot 4H_2O$), *в* – $L_4 2L_2 2P$ (халькопирита $CuFeS_2$), *г* – $L_4 4L_2$ (метил-аммониевого иодида $NH_3(CH_3)I$), *д* – $L_4 PC$ (шеелита $CaWO_4$), *е* – $L_4 4P$ (гидрата фтористого серебра $AgF \cdot H_2O$), *ж* – $L_4 4L_2 5PC$ (циркона $ZrSiO_4$)

- ♦ **гексагональная** (от греч. *гекса* (εξα) – шесть) – $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, объединяющая классы симметрии с осями 3-го и 6-го порядков:

$L_3, L_3 = L_3 C, L_3 3L_2, L_3 3P, L_3 3L_3 3P$ (рис. 2.54) и
 $L_6, L_6 = L_3 P, L_6 PC, L_6 6L_2, L_6 6P, L_6 3L_2 3P, L_6 6L_2 7PC$ (рис. 2.55).

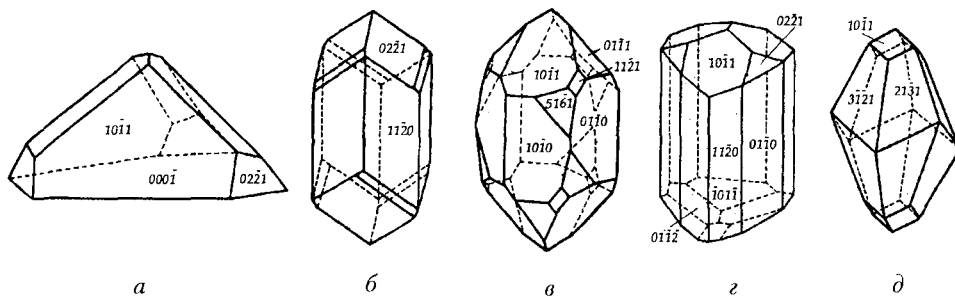


Рис. 2.54. Кристаллы минералов тригональной подсингонии гексагональной сингонии классов: *a* – L_3 (шестиводного периодата натрия $Na_2I_2O_8 \cdot 6H_2O$), *б* – $L_3 C = L_3$ (диоптаза – $Cu_6[Si_6O_{18}] \cdot 6H_2O$), *в* – $L_3 3L_2$ (кварца $\alpha-SiO_2$), *г* – $L_3 3P$ (турмалина – $Na(Ca)Mg_3Al_6B_3[Si_6O_{18}](O,OH)_{12}$), *д* – $L_3 3L_2 3PC$ (кальцита – $CaCO_3$)

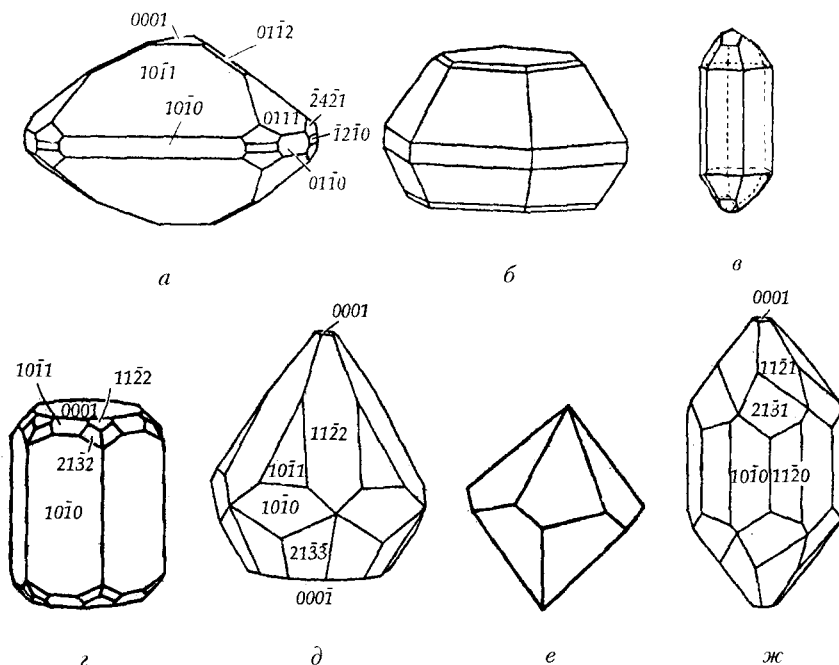


Рис. 2.55. Кристаллы собственно гексагональной сингонии классов: *a* — L_33L_24P (бенитоита — $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$), *б* — L_6 (нефелина — $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), *в* — $L_6 = L_3P$ (кислого фосфата серебра $\text{Ag}_2(\text{PO}_4)\text{H}$), *г* — L_66L_27PC (берилла — $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$), *д* — L_66P (цинкита — ZnO), *е* — L_66L_2 (гексагональный трапецедр, к этому классу относятся кристаллы β -кварца), *ж* — L_6PC (апатита — $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$)

По традиции в качестве координатных горизонтальных осей в классах тетрагональной сингонии предпочитают выбирать оси L_2 , в классах гексагональной сингонии — нормали к плоскостям симметрии — $P = L_2$.

Особенность симметрии гексагональных кристаллов состоит в наличии трех горизонтальных эквивалентных особых направлений и, следовательно, трех координатных осей — X , Y и U , расположенных под углом 120° одна к другой.

Если в основу распределения классов симметрии по сингониям заложена единая координатная система, то в средней категории выделяют две сингонии: *тетрагональную* и *гексагональную*, координатные системы которых обслуживают кристаллы с осями 4-го, 3-го и 6-го порядков соответственно. Если же в основу выделения сингоний положить порядок главной оси, то формально можно выделить *тригональную* сингонию с осями 3-го порядка. Однако, поскольку и в тригональных, и в гексагональных кристаллах сходны простые формы (гексагональные призмы и пирамиды встречаются в присутствии осей и 3-го, и 6-го порядков, см. параграф 4.2.1) и однотипная примитивная решетка Браве (P)

(см. параграф 6.2.3) объединяет все 12 гексагональных классов с осями 3-го и 6-го порядков, нет смысла дробить эти классы на две сингонии. Присутствие же в кристаллах о сей 3-го порядка можно подчеркнуть выделением в гексагональной сингонии, объединяющей классы с осями 3-го и 6-го порядков, *тригональной подсингонии*, выделяющей классы только с осями 3-го порядка. Искусственность разбиения указанных классов симметрии на две разные сингонии проявляется еще и в том, что $L_3C = \bar{L}_3$ не что иное, как \bar{L}_6 , а $L_3P_{\perp} = \bar{L}_3 - \bar{L}_6$.

Высшая категория ($a = b = c$)

Если предположить косоугольную координатную систему с углами $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$, то эквивалентность координатных направлений можно объяснить присутствием в кристалле лишь одной оси 3-го порядка, равнонаклонной к выбранным координатным направлениям. А это отсылает нас к устаревшей (миллеровской) установке тригонального кристалла с координатными осями, направленными не по особым направлениям кристалла (рис. 2.56а), а по трем его ребрам, образующим одинаковые углы с единственной осью L_3 , отличающиеся от 90° (рис. 2.56б).

Если же координатная система прямоугольна ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), то наличие равнонаклонных к осям L_3 трех осей — $3L_4$, $3\bar{L}_4$ или $3L_2$ — позволяет по ним выбрать в кристалле три взаимно перпендикулярных координатных направления X , Y и Z (см. рис. 2.44). В результате имеем прямоугольную систему координат с эквивалентными координатными осями, где через каждую пару противоположных октантов пройдут оси 3-го порядка — $4L_3$, равнонаклонные к координатным направлениям.

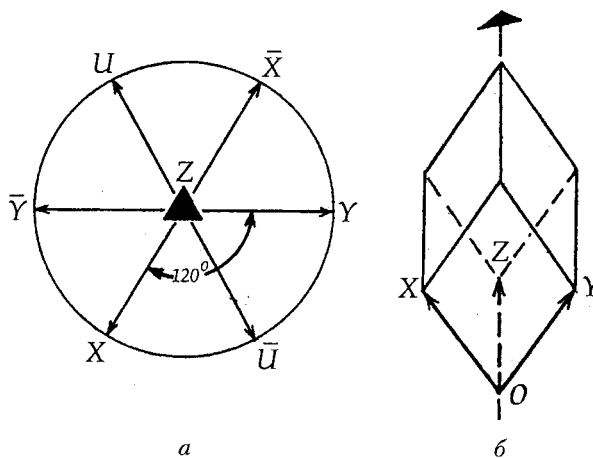


Рис. 2.56. Различные способы выбора координатных осей в кристаллах гексагональной сингонии: а — кристаллографическая установка, б — установка Миллера

Таким образом, к высшей категории относится лишь одна сингония (система) — кубическая: $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, объединяющая точечные группы $3L_44L_36L_29PC$, $3L_44L_36L_2$, $3L_24L_33PC$, $3L_44L_36P$, $3L_24L_3$ (рис. 2.57).

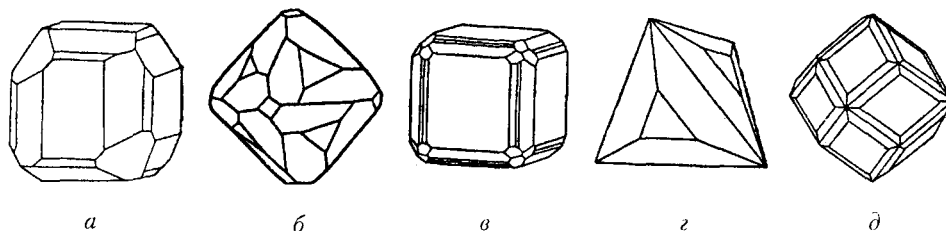


Рис. 2.57. Кристаллы минералов кубической сингонии классов: а — $3L_24L_3$ (хлората натрия — NaClO_3), б — $3L_44L_36L_2$ (куприта — Cu_2O), в — $3L_24L_33PC$ (пирита — FeS_2), г — $3L_44L_36P$ (тетраэдрита — $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3-4}$), д — $3L_44L_36L_29PC$ (граната — $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$)

Итак, если группы симметрии разделить по сингониям в соответствии с координатными системами, естественно выделять шесть сингоний (табл. 2.2).

Таблица 2.2

Характеристики координатных систем шести сингоний в трех кристаллографических категориях

Категория	Степень эквивалентности координатных направлений	Угловые характеристики координатных систем	Сингонии
Низшая	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ \neq 120^\circ$	Триклинная
		$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ \neq 120^\circ$ ($\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ \neq 120^\circ$)	Моноклиная
		$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Ромбическая
Средняя	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Тетрагональная
		$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Гексагональная
Высшая	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Кубическая

2.9. МЕЖДУНАРОДНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ КЛАССОВ СИММЕТРИИ (СИМВОЛИКА ГЕРМАННА–МОГЕНА)

Наиболее распространенной в настоящее время в кристаллографической практике является символика, первоначально предложенная К. Г. Германном (1898–1961) и впоследствии несколько измененная применительно к гексагональным кристаллам Ш. Могеном (1878–1958). Эта символика выгодно отличается от простой и наглядной, но не являющейся общепризнанной символики Браве. Как отмечалось выше, несмотря на то что в достаточно громоздких символах Браве регистрируются все элементы симметрии точечной группы, они не отражают все ее операции (например, с помощью символов Браве нельзя отразить левые и правые

повороты, многократные повороты, трансляционные элементы симметрии (см. параграф 6.2.4), с помощью которых описывается симметрия кристаллических структур соединений и т. п.). Изящные символы Шенфлиса используются шире. Однако они, как и символы Браве, не привязаны к координатной системе и также недостаточно информативны, хотя и используются при описании симметрии кристаллических структур (например, символ C_2 не показывает, вдоль какой координатной оси направлена единственная ось 2-го порядка). Символика Германна–Могена — международная символика — лишена этих недостатков.

Международный символ классов симметрии — символ Германна–Могена — также достаточно компактен, но в отличие от символов Браве и Шенфлиса четко указывает на ориентацию кристалла относительно выбранных координатных осей. Международный символ состоит в общем случае из трех позиций, на которых регистрируются *неэквивалентные* особые направления — оси симметрии (поворотные или инверсионные).

Поворотные оси симметрии обозначают арабскими цифрами, соответствующими их порядку, — 1, 2, 3, 4, 6. Из сложных осей в международных символах используют только инверсионные, обозначая их также цифрой, но с черточкой над ней — $\bar{1}$, $\bar{2}$, $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$. Однако в учебных целях, если хотят акцентировать внимание на зеркальном аналоге какой-либо оси, над цифрой ставят кружок — $\overset{\circ}{1}$, $\overset{\circ}{2}$, $\overset{\circ}{3}$, $\overset{\circ}{4}$, $\overset{\circ}{6}$. Вместо инверсионной оси $L_2 (= P)$ обозначают нормаль к плоскости симметрии буквой m (англ. *mirror* — зеркало). Центр инверсии C обозначается его инверсионным аналогом — осью 1-го порядка — $\bar{1}$ (читается «один с чертой»).

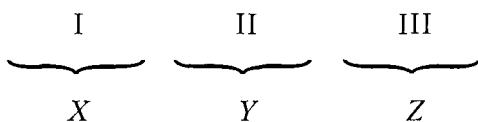
Если ось симметрии (n) совпадает с нормалью к плоскости (m), то их записывают в виде дроби ($\frac{2}{m}$): в числителе — ось, в знаменателе — нормаль к плоскости (например, $L_2PC = \frac{2}{m}$; $L_3P_1 = \frac{3}{m} = \overset{\circ}{3} = \bar{6}$). Однако, если ось является порожденной другими элементами симметрии, уже зарегистрированными в символе, ее обозначение, как правило, опускают, оставляя лишь символ плоскости m (например, $3L_23PC = \frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m} = mmm$, $L_44L_25PC = \frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m} = \frac{4}{m} mm$). Нельзя опускать лишь обозначение оси, если она главная в средней категории или если, не записав ее в символе, мы ее потеряем (например, $L_2PC = \frac{2}{m}$).

Познакомимся с правилами построения и характерными особенностями международных символов групп симметрии каждой из шести сингоний.

2.9.1. Символы групп низшей категории

Группы *ромбической сингонии* характеризуются тремя неэквивалентными особыми направлениями ($a \neq b \neq c$), по которым выбираются координатные оси X , Y и Z . Каждое из этих направлений и регистрируется на определенной позиции международного символа:

- ◆ на I месте — особое направление по оси X ;
- ◆ на II месте — особое направление по оси Y ;
- ◆ на III месте — особое направление по оси Z .



Например, $L_22P = mm2 = 2mm = m2m$ (рис. 2.58).


 нестандартная установка

Хотя ось 2-го порядка в группе L_22P является порожденной, ее в символе оставляют, так как она указывает на ориентацию кристалла в выбранной системе координат: в случае, изображенном на рис. 2.58*a*, символ $mm2$ указывает на то, что поворотная ось 2-го порядка ориентирована вдоль вертикальной координатной оси Z . Очевидно, что символы $2mm$ и $m2m$ указывают на нестандартные для ромбической системы установки: в первом случае (*б*) поворотная ось 2 направлена вдоль оси X , во втором (*в*) — вдоль оси Y .

В международном символе класса $3L_2 = L'_2L''_2L'''_2 = 222$ записываются все три оси 2-го порядка, поскольку они неэквивалентны между собой, несмотря на то что каждая из трех осей 2 является порожденной двумя остальными.

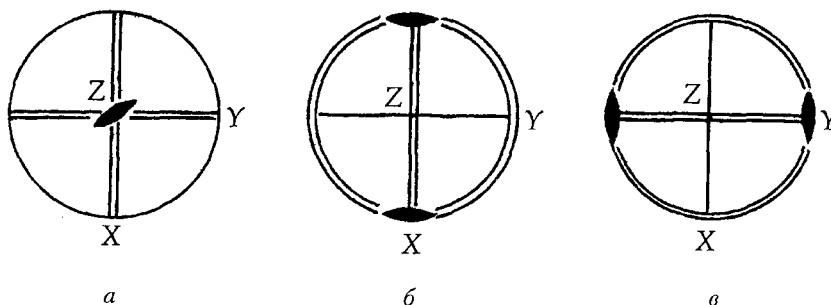


Рис. 2.58. Зависимость международного символа группы симметрии L_22P от ее ориентации: *a* — $mm2$, *б* — $2mm$, *в* — $m2m$

Классы *моноклинной сингонии* характеризуются одним особым направлением. Поэтому, чтобы показать, с какой из координатных осей совмещено это особое направление, на незанятые позиции символа вводят единицы (оси 1-го порядка). Например, $L_2PC = \frac{2}{m} = 11 \frac{2}{m} = C_{2h}$ или $1 \frac{2}{m} 1$, где символ $11 \frac{2}{m}$ соответствует рациональной установке моноклинного кристалла ($\gamma \neq 90^\circ$), а $1 \frac{2}{m} 1$ — минералогической его установке ($\beta \neq 90^\circ$). На этом примере хорошо видно, что международный символ показывает ориентацию кристалла относительно координатного репера, в то время как ни символ Браве, ни символ Шенфлиса не отражают его установки.

В классах *триклинной сингонии* особых направлений нет. Поэтому в символе заполняется лишь одна позиция, на которой регистрируется ось 1-го порядка: поворотная — $L_1 = 1$ или инверсионная — $\bar{L}_1 = C = \bar{1}$.

2.9.2. Символы групп средней категории

В международном символе групп симметрии средней категории — *тетрагональной и гексагональной сингоний* — на первой позиции символа регистрируется особое направление, представленное обязательно присутствующей осью высшего порядка, совмещаемой всегда с координатной осью Z , на второй позиции — побочные эквивалентные координатные направления, совмещаемые с координатными осями $X = Y (= U)$, на третьей позиции — особое направление, расположенное по отношению к координатным X и Y под углом $\alpha/2$, где α — элементарный угол поворота главной оси. И хотя элементы симметрии третьей позиции являются результатом взаимодействия элементов симметрии первой и второй позиций, они включаются в символ, поскольку являются неэквивалентными по отношению к порождающим — координатным направлениям.

Если главное направление Z в группе представлено осью 4 (или $\bar{4} = \overset{\circ}{4}$), то направление третьей позиции, расположенное под углом $\alpha/2 = 45^\circ$ к координатным X и Y , называется *диагональным*.

Если $\alpha/2 = 30^\circ$ (главное направление представлено осью 6 или $\bar{6} = \overset{\circ}{3}$), то направление третьей позиции принято называть *апофемальным*¹.

При $\alpha/2 = 60^\circ$ (главная ось 3 или $\bar{3} = \overset{\circ}{6}$) все направления, образующие между собой угол в 60° , оказываются эквивалентными и уже зарегистрированными на второй (координатной) позиции символа. Поэтому третья позиция в этом случае не заполняется. Например, $L_44L_2 = 422$, но $L_33L_2 = 32$; $L_66P = 6mm$, но $L_33P = 3m$.

Напомним, что координатные оси X и Y в кристаллах средней категории предпочитают выбирать по поворотным осям симметрии 2-го

¹ *Апофема* — отрезок перпендикуляра, опущенного из центра правильного многоугольника на любую из его сторон.

порядка, тогда нормали к плоскостям симметрии ($m = \bar{2}$) оказываются на третьей позиции символа. Таким образом, стандартным символом класса $L_4 2L_2 2P$ будет $\bar{4}2m$ (см. рис. 2.43в), но не $\bar{4}m2$. Однако в международных обозначениях классов гексагональной сингонии по традиции для координатных горизонтальных осей предпочтение отдается не осям 2-го порядка, а нормальям к плоскостям симметрии (m); поэтому стандартным символом класса $L_3 3L_2 3P_v P_h = L_6 3L_2 3P$ будет $\bar{6}m2$, а не $\bar{6}2m$ (см. рис. 2.43б).

2.9.3. Символы групп высшей категории

В классах *кубической сингонии* все эквивалентные между собой координатные направления ($X = Y = Z$) регистрируются на первой позиции символа. На второй позиции записывается цифра 3, символизирующая обязательную для всех групп кубической системы четверку осей 3-го порядка — $4L_3$. На третьей позиции регистрируются диагональные особые направления, т. е. направления, проходящие по биссектрисам углов между координатными осями. Например: $3L_4 4L_3 6L_2 = 432$ (см. рис. 2.42е), $3L_4 4L_3 6L_2 3P_6 P_4 C = m\bar{3}m$ (см. рис. 2.44а).

Как видим, в международном символе регистрируют в основном порождающие элементы симметрии, порожденные же записываются лишь в том случае, если они неэквивалентны по отношению к порождающим. Если инверсионная ось имеет бóльшую величину симметрии (величина симметрии оси определяется ее размножающей способностью), чем ее поворотная составляющая, то в символе показывают именно инверсионную, т. е. записывают $\bar{3}$ (величина симметрии = 6), а не 3 ($\bar{6}$, а не $\frac{3}{m}$; $\bar{3}m$ вместо $3\frac{2}{m}$ и $m\bar{3}m$, а не $m3m$). При одинаковой размножающей способности поворотной и инверсионной осей в символе записывают поворотную: $\frac{4}{m}$, а не $\frac{4}{m}$.

Схему построения международных символов (символов Германна–Могена) удобно представить в виде следующей таблицы (табл. 2.3).

Таблица 2.3

Схема построения международных символов

Категория	Позиция символа		
	I	II	III
	Особые направления		
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	$\alpha/2$

Порядок точечной группы (класса) симметрии — это общее число симметрических операций, связывающих все грани общей простой формы данного класса. Поэтому порядок класса симметрии соответствует и числу граней общей простой формы. Например, $\frac{4}{m}$ — группа 8-го порядка; $\frac{2}{m}$ — группа 4-го порядка; 2 , m и $\bar{1}$ — группы 2-го порядка.

В каждом классе симметрии общая простая форма имеет максимальное число граней и в каждой сингонии будет самой полногранной — *голоэдрической* (от греч. *голо* (олоξ) — полный, *эдра* (εδρα) — грань). Отсюда название группы высшего порядка данной сингонии — *голоэдрия*. Например, в тетрагональной сингонии группа 16-го порядка — $\frac{4}{m}mm$ — *голоэдрическая*. Остальные группы данной сингонии являются подгруппами голоэдрической и называются *мероэдрическими* (от греч. *мерос* (μεροζ) — часть). Среди них выделяют *гемиздрические* (от греч. *геми* (ημι) — половина) — $\frac{4}{m}$, $4mm$, 422 , $\bar{4}2m$ (порядок этих групп = 8); *тетартоэдрические* (от греч. *тетартос* (τεταρτοζ) — четверть — 4 и $\bar{4}$ (порядок = 4). При восьмикратном понижении порядка (подгруппы m , 2 , $\bar{1}$) говорят об *огдоэдрических* (от греч. *орго* (ουδω) — восемь) группах.

2.10. КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ГРУППЫ АНТИСИММЕТРИИ (ШУБНИКОВСКИЕ ГРУППЫ)

Общее определение классической симметрии включает понятие геометрического равенства, т. е. равенства объекта самому себе при симметрических преобразованиях: поворотах, отражениях, инверсии, обеспечивающих неизменность расстояний между точками объекта и, соответственно, углов между преобразованными прямыми и плоскостями. При этом симметрические преобразования могут либо не иметь трансляций (переносов), либо быть трансляционными — содержать параллельные переносы. Однако, поскольку для описания ряда симметрических свойств физических объектов в трехмерном пространстве только одного геометрического равенства может оказаться недостаточно, удобно ввести четвертую переменную, имеющую определенный физический смысл: время, знак заряда, цвет, спин и т. д. Если такая переменная имеет лишь два противоположных значения, то описание может быть проведено с использованием понятия *антисимметрия* — *черно-белая* симметрия, если же значений больше двух, то с помощью понятия *многоцветная симметрия*.

2.10.1. Общие сведения

Идея антисимметрии, выдвинутая в 1929 г. немецким исследователем Г. Хеешем, была воплощена им в выводе классов антисимметрии.

Независимо от него вывод последних был осуществлен российским кристаллографом А. В. Шубниковым в 1945 г. Автором идеи «цветной» симметрии является академик Н. В. Белов. Следует отметить, что уже в таком понятии классической симметрии, как *эантиоморфизм*, т. е. зеркальное равенство, заложена некая противоположность свойств: правизна и левизна, т. е. идея противоположного равенства, или антиравенства. От антиравенства к антисимметрии нетрудно перейти, вспомнив, что симметрично равные фигуры могут быть либо *конгруэнтными* (только правыми или только левыми), либо *эантиоморфными* (*зеркально равными*). Антисимметричные фигуры, несмотря на их геометрическое равенство, различаются какими-либо противоположными свойствами или признаками.

В качестве примеров можно привести такие дополняющие друг друга предметы с противоположными свойствами, как выпуклая медаль и вогнутый слепок с нее, капелька воды в воздухе и пузырек воздуха в воде, негатив и позитив либо пара зеркально равных фигур (рис. 2.59), одна из которых окрашена в белый, а другая — в черный цвет. Для того чтобы связать между собой подобные объекты с прямо противоположными свойствами, представлений классической симметрии явно недостаточно, и поэтому удобно использовать понятие «антисимметрия», связывающее противоположные объекты, снабдив эти объекты знаками «+» и «-». Если положительные объекты считать «белыми», а отрицательные — «черными» (или наоборот), то вместо термина *антисимметрия* можно употребить термин *черно-белая*, или *двухцветная*, симметрия.

На рис. 2.59б нетрудно увидеть, что преобразование белой левой фигуры в черную правую может быть осуществлено последовательными операциями: отражением в вертикальной зеркальной плоскости симметрии (m') и «перекрашиванием» — новой операцией, называемой *антиотожествлением* (*антиотожеством*) и обозначаемой $1'$. Как и в случае со сложными осями симметрии — зеркальными и инверсионными, включающими два симметрических преобразования, операции коммутуют, т. е. последовательность их проведения безразлична. Такая новая комбинированная операция названа *антиотражением*, а соответствующий этой операции элемент симметрии — *плоскостью антисимметрии*, обозначаемой m' (к обозначению классической операции симметрии добавляется «штрих»). Таким образом, для каждой классической операции симметрии (элемента симметрии) можно ожидать соответствующую операцию антисимметрии (элемент антисимметрии): для зеркального отражения m — *антиотражение* m' , для поворота вокруг оси n — *антиповорот* вокруг оси n' (рис. 2.59а), для инверсии в точке $\bar{1}$ — *антиинверсию* $\bar{1}'$ (рис. 2.59в) и для операции отождествления 1 — операцию *антиотожествления* (*антиотожества*) $1'$ (последнюю можно называть операцией

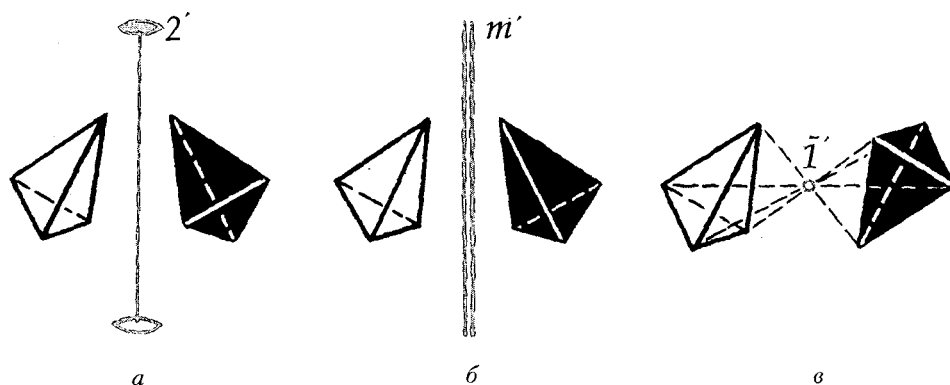


Рис. 2.59. Действие элементов антисимметрии 2-го порядка. Поворот вокруг оси L'_2 (а), отражение в зеркальной плоскости m' (б) и инверсия в точке $\bar{1}'$ (в) сопровождаются изменением цвета. Серым цветом показаны элементы антисимметрии

перекрашивания — изменения какого-либо свойства на противоположное с сохранением фигуры на месте).

Рассмотрим действие элементов антисимметрии на примере осей разных порядков. В случае с четными осями антисимметрии (рис. 2.60) наблюдается равное количество положительных (белых) и отрицательных (черных) фигур, т. е. изображенные группы антисимметрии $2'$, $4'$ и $6'$ содержат классические подгруппы вдвое меньшего порядка — 1, 2 и 3 соответственно. Очевидно, что *дважды повторенная операция анти-*

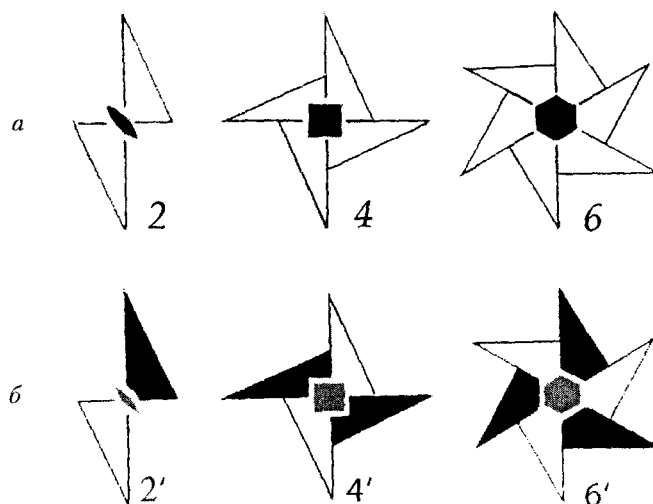


Рис. 2.60. Иллюстрация действия классических поворотных осей симметрии (а) и осей антисимметрии (б) 2-го, 4-го и 6-го порядков. Серым цветом показаны элементы антисимметрии

симметрии отвечает классической операции симметрии: $(2')^2 = 1$, $(4')^2 = 2$, $(6')^2 = 3$. Показатель степени указывает на количество проведенных операций симметрии. Соответственно, и группы антисимметрии — шубниковские группы (G') — имеют подгруппами классической симметрии (G) группы вдвое меньшего порядка: группа $2'$ в качестве классической подгруппы содержит операцию тождественности (1), группа $4'$ — подгруппу 2 , группа $6'$ — подгруппу 3 .

Из сказанного явствует, что вводом антитождества (переменной цвета), сопровождающего операции группы классической симметрии, получаем группу антисимметрии с классической подгруппой вдвое меньшего порядка. Снимая цвет, повышаем порядок получившейся классической группы соответственно в два раза по сравнению с порядком исходной классической подгруппы. Следовательно, свойствами антисимметрии могут обладать только элементы антисимметрии четных порядков, ибо в противном случае (для осей нечетных порядков) невозможны подгруппы с порядком вдвое ниже.

Например, если каждый поворот на 120° вокруг классической оси 3-го порядка сопроводить операцией перекрашивания (антитождества) $1'$ (рис. 2.61), то ось 3 одновременно окажется и простой поворотной (классической), и осью антисимметрии, т. е. в результате наложения черных и белых фигур друг на друга получим фигуры нейтрального серого цвета — фигуры физически нейтральные. Отсюда такую ось (так же как и операцию симметрии) называют *серой*, или *нейтральной*, и обозначают $3 \cdot 1'$, где операция антитождества ($1'$) присутствует как самостоятельная (!) операция. Обратим внимание на то, что введение цвета в данном случае не понизило вдвое порядок классической группы. Например, в серой группе $1' = (1, 1')$ каждая операция тождественности (1) сопровождается перекрашиванием — самостоятельной операцией антитождества ($1'$).

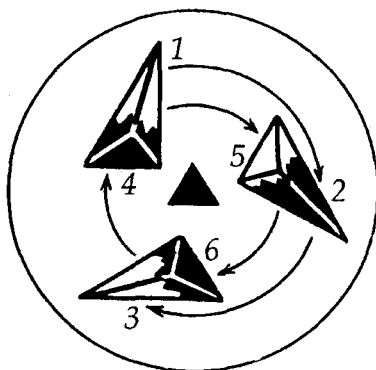


Рис. 2.61. Ось 3-го порядка не может быть элементом антисимметрии

Расширенный набор операций (элементов) симметрии — классических и антисимметрии — подчиняется общим законам взаимодействия элементов симметрии. Причем очевидно, что при однородных порождающих элементах (симметрии или антисимметрии) возникнет классический элемент (рис. 2.62а, б), а при разнородных — элемент антисимметрии (рис. 2.62в). Таким образом, сочетания классических операций дадут 32 классические точечные группы симметрии, подразумевающие какое-то одно — определенное — из двух возможных, но физически противоположных свойство: «+» или «-». В таких «одноцветных» группах отсутствует операция перемены знака (цвета), поэтому в «черно-белой» терминологии они называются *полярными*.

Группы, в которых все операции нейтральные (серые), т. е. каждая классическая операция симметрии совпадает с аналогичной операцией антисимметрии, составляют второе семейство *нейтральных*, или *серых*, групп. Такие нейтральные группы можно получить из полярных добавлением самостоятельной операции антитожества $1'$ (операции перемены знака) или, что то же самое, «умножением» полярной группы G на группу второго порядка $1' = \{1, 1'\}$, при этом «умножение» на операцию 1 сохранит все операции исходной классической группы, «умножение» же на операцию $1'$ приведет к появлению комбинированных операций — операций антисимметрии. Отсюда порядок расширенной (серой) группы $G \cdot 1'$ будет вдвое больше порядка исходной полярной кристаллографической группы G . Естественно, каждой из 32 полярных групп G будет соответствовать нейтральная (серая): $G \cdot 1'$. В символе это отражается добавлением знака антитожества (например, $4 \cdot 1'$, $4mm \cdot 1'$).

При взаимодействии двух операций антисимметрии дважды повторенная операция антитожества, входящая в качестве составной части

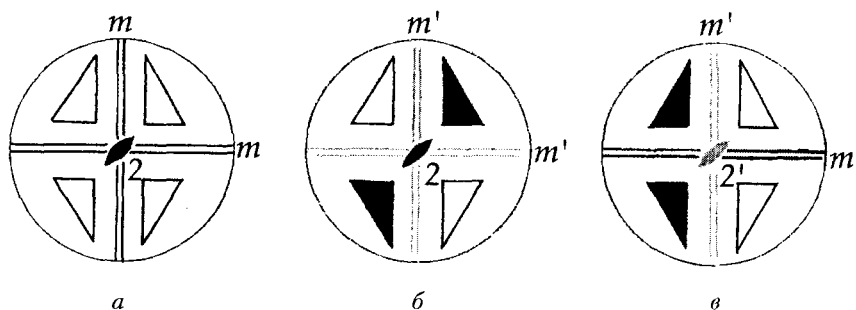


Рис. 2.62. Иллюстрация взаимодействия элементов симметрии: однородных — только классических $m \cdot m = 2$ (а), только элементов антисимметрии $m' \cdot m' = 2$ (б) и разнородных — классического и антисимметрии $m \cdot m' = 2'$ (в). Серым цветом показаны элементы антисимметрии

в операции антисимметрии, «погасит» переменную знака (цвета); при этом оставшиеся классические составляющие обуславливают возникновение классического элемента симметрии (см. рис. 2.62б). Поэтому «цветные» операции симметрии — *операции антисимметрии* — по аналогии с операциями классической симметрии 2-го рода не могут самостоятельно составить группу симметрии. Взаимодействие разнородных операций — классической симметрии и антисимметрии (рис. 2.62в) — породит операцию антисимметрии. В результате указанных взаимодействий возникнут *группы смешанной полярности* — группы, в состав которых входят как классические операции, так и операции антисимметрии, за исключением антиотожествления. Следует отметить, что антиотожествование, отсутствующее в таких группах как самостоятельная операция, входит в операции антисимметрии, но уже в качестве их составной части.

Например, на рис. 2.60б изображена фигура смешанной полярности, иллюстрирующая группу 4-го порядка, — $4'$. Эта группа включает четыре следующие операции:

- ◆ антиповорот на 90° — $(4')^1$;
- ◆ простой поворот на 180° — $(4')^2 = 2$;
- ◆ антиповорот на 270° — $(4')^3 = (4')^{-1}$;
- ◆ отождествление — $(4')^4 = 1$.

При этом операция антиотожества входит в состав сложных антиповоротов на 90° и 270° в качестве составляющей симметрических операций. На рис. 2.60 хорошо видно, что порядок классической подгруппы 2_2 вдвое меньше порядка исходной группы антисимметрии $4'$; то же справедливо и для черно-белых групп 4-го порядка $m'm'2$ и $mm'2'$ (рис. 2.62б, в), имеющих своими классическими подгруппами группы второго порядка 2_2 и m_x соответственно, и для группы 2-го порядка $1'$, содержащей в качестве подгруппы классическую операцию тождества (1) 1-го порядка.

Таким образом, для того чтобы получить группу антисимметрии G' , нужно к классической подгруппе G добавить одну из удваивающих операций антисимметрии: $1'$, m' , $2'$, $\bar{1}'$. И напротив, любую группу антисимметрии с известным порядком (числом ее членов) можно разложить на два равноправных независимых множителя так, чтобы один из них был вдвое меньше порядка, чем исходная группа, т. е. мог бы служить классической подгруппой, а второй — удваивающий множитель — возможной операцией антисимметрии.

Например, циклическая группа 6-го порядка — $6\{6^1, 6^2, 6^3, 6^4, 6^5, 6^6\}$ (рис. 2.60) — разлагается в прямое произведение двух сомножителей ($3 \cdot 2$) — двух подгрупп: $3\{1 = 6^6, 3^1 = 6^2, 3^{-1} = 6^4\}$ и $2\{1 = 6^6, 2 = 6^3\}$. Первая подгруппа (3-го порядка) может служить классической подгруппой, а вторая (2-го порядка) — удваивающей группой антисимметрии: $3 \cdot 2' = 6'$.

Группы 4-го порядка — 4 и $\bar{4}$ — также разлагаются на два члена ($4 = 2 \cdot 2$), один из которых (2) является самостоятельной классической подгруппой 2-го порядка, оставшийся же сомножитель (2) подгруппой не является, вне осей 4 и $\bar{4}$ не существует и поэтому обозначается $4(mod2)$ и $\bar{4}(mod2)$ соответственно. И именно этот сомножитель группы может служить удваивающей операцией (но не элементом симметрии!) групп антисимметрии: $4' = 2 \cdot 4'(mod2)$, $\bar{4}' = 2 \cdot \bar{4}'(mod2)$.

2.10.2. Вывод точечных групп антисимметрии — групп смешанной полярности

Вывод всех точечных групп антисимметрии, как было показано выше, можно осуществить двумя путями: либо к точечным группам симметрии, принятым за классические подгруппы, добавить удваивающие элементы антисимметрии, либо в каждой из 32 точечных групп рассмотреть все возможные комбинации простых элементов и элементов антисимметрии.

В качестве примера рассмотрим вывод всех групп антисимметрии, подчиненных (изоморфных, см. параграф 2.5) точечным группам mmm , $\bar{3}m$, 23 .

1. $mmm = \frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$ — группа 8-го порядка с тремя независимыми плоскостями симметрии ($m_x \cdot m_y = 2$, m_z независима) создает возможность вывода групп антисимметрии двумя различными путями.

Во-первых, выписав подгруппы 4-го порядка (в два раза меньшего, чем порядок рассматриваемой группы): 222 , $mm2$ и $\frac{2}{m}$, добавляем к каждой из них какой-либо удваивающий элемент антисимметрии: $\bar{1}'$, m' или $2'$. При этом количество групп антисимметрии будет соответствовать количеству выделенных классических подгрупп (рис. 2.63).

$$mm2 \cdot \bar{1}' = mm2 \cdot m'_z = mm2 \cdot 2'_x = mm2 \cdot 2'_y = \frac{2'}{m} \frac{2'}{m} \frac{2}{m'} = mmm';$$

$$\frac{2_x}{m_x} \cdot m'_y = \frac{2_x}{m_x} \cdot m'_z = \frac{2_x}{m_x} \cdot 2'_y = \frac{2_x}{m_x} \cdot 2'_z = \frac{2}{m} \frac{2'}{m'} \frac{2'}{m'} = mm'm';$$

$$222 \cdot \bar{1}' = 222 \cdot m'_x = 222 \cdot m'_y = 222 \cdot m'_z = \frac{2}{m} \frac{2}{m'} \frac{2}{m'} = m'm'm'.$$

Во-вторых, к тому же результату можно прийти, по-разному выделив цветом порождающие элементы симметрии исходной точечной группы, приняв за таковые три взаимно перпендикулярные плоскости симметрии. При этом элементом антисимметрии может быть одна, две или все

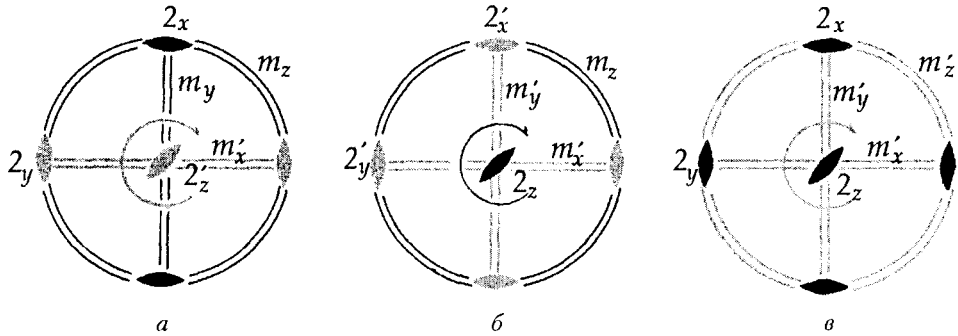


Рис. 2.63. Стереографические проекции точечных групп антисимметрии ромбической голоэдри: $m'mm$ (а), $m'm'm$ (б) и $m'm'm'$ (в). Серым цветом показаны элементы антисимметрии

три исходные плоскости. И поскольку все три плоскости равноправны, получим три варианта групп антисимметрии (рис. 2.63):

$m'mm = \frac{2}{m'} \frac{2'}{m'} \frac{2'}{m}$ (группа с цветным центром инверсии и классической подгруппой $mm2 (= 2mm)$);

$m'm'm = \frac{2'}{m'} \frac{2'}{m'} \frac{2}{m}$ (центр инверсии простой, классическая подгруппа $\frac{2}{m}$);

$m'm'm' = \frac{2}{m'} \frac{2}{m'} \frac{2}{m'}$ (центр инверсии цветной, классическая подгруппа 222).

Развернутые символы выведенных групп антисимметрии 8-го порядка демонстрируют равное число в них операций антисимметрии и классической симметрии. Так, для группы $\frac{2}{m'} \frac{2}{m'} \frac{2}{m'}$ четырем операциям антисимметрии — $m'_x, m'_y, m'_z, \bar{1}'$ — соответствуют четыре классические операции — $2_x, 2_y, 2_z, 1$, образующие классическую подгруппу в два раза меньшего порядка по сравнению с исходной группой антисимметрии.

2. $\bar{3}m = \bar{3} \frac{2}{m} 1$ — группа 12-го порядка. Подгруппы 6-го порядка: $\bar{3}, 32, 3m$, взаимодействуя с элементами антисимметрии 2-го порядка ($\bar{1}', m', 2'$), дадут три группы антисимметрии:

$$3m \cdot \bar{1}' = 3m \cdot 2' = \bar{3} \frac{2'}{m} 1 = \bar{3}'m$$

(обратим внимание на то, что, поскольку ось 3 не может быть элементом антисимметрии (см. рис. 2.61), штрих относится лишь к центру инверсии);

$$32 \cdot \bar{1}' = 32 \cdot m' = \bar{3} \frac{2}{m'} 1 = \bar{3}'m';$$

$$\bar{3} \cdot m' = \bar{3} \cdot 2' = \bar{3} \frac{2'}{m'} 1 = \bar{3}m.$$

3. 23 — группа 12-го порядка. Не имеет подгрупп порядка 6, поэтому изоморфных ей групп антисимметрии нет. Кажущееся возможным «зачвечивание» осей 2-го порядка приведет лишь к серой группе $2\bar{3} \cdot 1'$.

Итак, используя рассмотренные пути вывода шубниковских точечных групп симметрии, можно на основе 32 классических полярных групп (введением операции антитождества $1'$) получить 32 нейтральные (серые) группы и 58 групп смешанной полярности — собственно групп антисимметрии, т. е. всего 122 группы (табл. 2.4), с помощью которых можно описать симметрию конечных фигур и объектов, обладающих какими-либо прямо противоположными негеометрическими свойствами (рис. 2.64). В частности, группы антисимметрии используются в кристаллографической практике при выводе законов двойникования, описания симметрии двойников (см. параграф 5.8.4), электрических, магнитных и других свойств кристаллов.

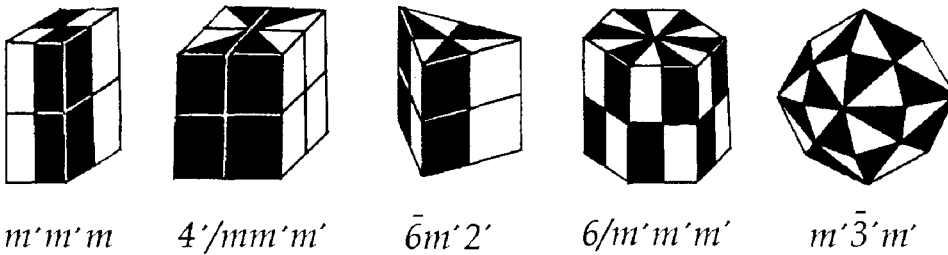


Рис. 2.64. Иллюстрация некоторых точечных групп антисимметрии

Таблица 2.4

Точечные группы антисимметрии

Сингония	Классические (полярные) группы G	Нейтральные (серые) группы $G \cdot 1'$	Группы антисимметрии смешанной полярности $G' = G \cdot B$ ($B = \bar{1}', 2', m', 4' \pmod{2}, \bar{4} \pmod{2}$)
Триклинная	1 $\bar{1}$	$1' \cdot 1'$ $\bar{1} \cdot 1'$	— $\bar{1}'$
Моноклинная	2 m $\frac{2}{m}$	$2 \cdot 1'$ $m \cdot 1'$ $\frac{2}{m} \cdot 1'$	$2'$ m' $\frac{2}{m'}, \frac{2'}{m}, \frac{2'}{m'}$
Ромбическая	222 $mm2$ $\frac{2\ 2\ 2}{m\ m\ m}$	$222 \cdot 1'$ $mm2 \cdot 1'$ $\frac{2\ 2\ 2}{m\ m\ m} \cdot 1'$	$2' 2' 2$ $mm' 2', m' m' 2$ $\frac{2\ 2\ 2}{m' m' m'}, \frac{2' 2' 2}{m\ m\ m'}, \frac{2' 2' 2}{m' m' m}$
Гексагональная	3 $\bar{3}$ 32 $3m$ $\bar{3}m$ 6 $\bar{6}$ $\bar{6}m2$ 622 $\frac{6}{m}$ $6mm$ $\frac{6\ 2\ 2}{m\ m\ m}$	$3 \cdot 1'$ $\bar{3} \cdot 1'$ $32 \cdot 1'$ $3m \cdot 1'$ $\bar{3}m \cdot 1'$ $6 \cdot 1'$ $\bar{6} \cdot 1'$ $\bar{6}m2 \cdot 1'$ $622 \cdot 1'$ $\frac{6}{m} \cdot 1'$ $6mm \cdot 1'$ $\frac{6\ 2\ 2}{m\ m\ m} \cdot 1'$	— $\bar{3}'$ $32'$ $3m'$ $\bar{3}'m', \bar{3}'m, \bar{3}m'$ $6'$ $\bar{6}'$ $\bar{6}'m' 2, \bar{6}m' 2', \bar{6}'m2'$ $6'22', 62'2'$ $\frac{6}{m'}, \frac{6'}{m'}, \frac{6'}{m}$ $6' mm', 6m' m'$ $\frac{6\ 2\ 2}{m' m' m'}, \frac{6\ 2' 2'}{m' m m'}, \frac{6' 2' 2}{m m m'}$ $\frac{6' 2 2'}{m' m m'}, \frac{6 2' 2'}{m m' m'}$
Тетрагональная	4 $\bar{4}$ 422 $\frac{4}{m}$ $4mm$ $\bar{4}2m$	$4 \cdot 1'$ $\bar{4} \cdot 1'$ $422 \cdot 1'$ $\frac{4}{m} \cdot 1'$ $4mm \cdot 1'$ $\bar{4}2m \cdot 1'$	$4'$ $\bar{4}'$ $42' 2', 4' 22'$ $\frac{4}{m'}, \frac{4'}{m'}, \frac{4'}{m}$ $4m' m', 4' mm'$ $\bar{4}2' m', \bar{4}' 2m', \bar{4}' 2' m$

Сингония	Классические (полярные) группы G	Нейтральные (серые) группы $G \cdot 1'$	Группы антисимметрии смешанной полярности $G' = G \cdot B$ ($B = \bar{1}', 2', m', 4' \pmod{2}, \bar{4} \pmod{2}$)
	$\frac{4\ 2\ 2}{m\ m\ m}$	$\frac{4\ 2\ 2}{m\ m\ m} \cdot 1'$	$\frac{4\ 2\ 2}{m' m' m'}, \frac{4\ 2' 2'}{m' m m'}, \frac{4' 2\ 2'}{m' m' m'},$ $\frac{4' 2\ 2'}{m\ m m'}, \frac{4\ 2' 2'}{m\ m' m'}$
Кубическая	23 432 $\frac{2}{m} \bar{3}$ $\bar{4}3m$ $\frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m}$	23 · 1' 432 · 1' $\frac{2}{m} \bar{3} \cdot 1'$ $\bar{4}3m \cdot 1'$ $\frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m} \cdot 1'$	— 4' 32' $\frac{2}{m'} \bar{3}'$ $\bar{4}' 3m'$ $\frac{4}{m'} \bar{3}' \frac{2}{m'}, \frac{4'}{m'} \bar{3}' \frac{2'}{m'}, \frac{4'}{m'} \bar{3}' \frac{2'}{m'}$

Глава 3

СИМВОЛЫ ГРАНЕЙ И РЕБЕР КРИСТАЛЛОВ

3.1. СИМВОЛЫ ГРАНЕЙ КРИСТАЛЛОВ. ЗАКОН РАЦИОНАЛЬНОСТИ ОТНОШЕНИЙ ПАРАМЕТРОВ ГРАНЕЙ КРИСТАЛЛОВ – ЗАКОН ГАЮИ

Знание симметрии кристаллов, т. е. расположения элементов симметрии и положения относительно этих элементов граней, фиксированных сферическими координатами ϕ и ρ (см. параграф 2.3.1), несмотря на простоту и наглядность, не всегда позволяет понять и установить закономерности взаимного расположения всех граней кристалла. Кроме того, пользуясь лишь сферическими координатами, нельзя решить вопрос реализации некоторой плоскости в качестве реальной грани кристалла. Ответ на эти вопросы может дать *индицирование* — присвоение каждой грани кристалла цифрового *кристаллографического символа*, по которому даже без проекции можно разобраться в особенностях огранки того или иного кристалла.

Для того чтобы такие символы получить, необходимо зафиксировать каждую грань кристалла в пространстве. А для этого необходимо прежде выбрать для исследуемого кристалла кристаллографическую координатную систему (см. параграф 2.4.3) и затем измерить те отрезки (*параметры*), которые грань кристалла, продолженная до пересечения с координатными осями, на них отсечет (рис. 3.1). Таким образом положение грани будет зафиксировано.

Однако при росте кристалла параметры, отсекаемые каждой гранью на осях X , Y и Z , будут меняться. Поэтому абсолютные величины параметров грани — отрезки OA , OB и OC — непостоянная ее характеристика. Но, поскольку при росте грани кристалла перемещаются параллельно самим себе, неизменными остаются отношения этих отрезков ($OA : OB : OC = OA_1 : OB_1 : OC_1 = \text{const}$), которые и фиксируют положение любой плоскости, параллельной данной грани (ABC) относительно выбранных координатных осей.

Таким образом, для того, чтобы зафиксировать положение грани, необходимо получить отношения ее параметров, измеренных в определенных масштабах. Масштабы же заложены в самом кристалле — его структуре. Действительно, работая с кристаллами, мы фактически имеем дело не с материальными плоскостями — гранями или действительными

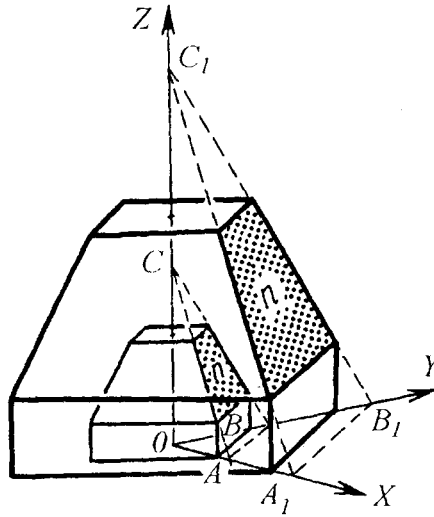


Рис. 3.1. Передвигаясь при росте кристалла параллельно самой себе, грань n отсекает на координатных осях X , Y и Z отрезки в одинаковом отношении:

$$OA : OB : OC = OA_1 : OB_1 : OC_1$$

ребрами, а с узловыми сетками и узловыми рядами (см. параграф 2.1, рис. 2.1), точнее, с целыми семействами параллельных сеток и рядов пространственной решетки (см. параграф 6.2.1). Координатными осями, выбираемыми не по случайным, а по особым направлениям или в общем случае параллельно ребрам кристалла, оказываются узловые ряды пространственной решетки, в которых как бы заложены естественные масштабные единицы. Узловые расстояния a , b , c (периоды идентичности), как правило, короткие, хотя и не обязательно кратчайшие. Нетрудно убедиться, что в структуре кристалла всегда найдется узловая сетка (например, AB) (рис. 3.2) пространственной решетки, которая отсечет на узловых рядах, представляющих координатные оси, или на параллельных им рядах целое или рациональное число периодов идентичности.

Поскольку параметры узловых сеток, измеренные соответствующими периодами идентичности вдоль координатных осей, выражаются рациональными числами, отношения параметров двух любых узловых сеток также рациональны. Это составляет суть *закона рациональности отношений параметров граней* — закона, выявленного в 1783 г. эмпирически французским исследователем Р. Ж. Гаюи и лежащего в основе математической характеристики расположения граней и ребер кристалла — его *индексирования*.

Однако на практике, определяя символы граней кристалла, мы ничего не знаем ни о его структуре, ни тем более о периодах идентичности — узловых расстояниях a , b , c , которые можно было бы принять за

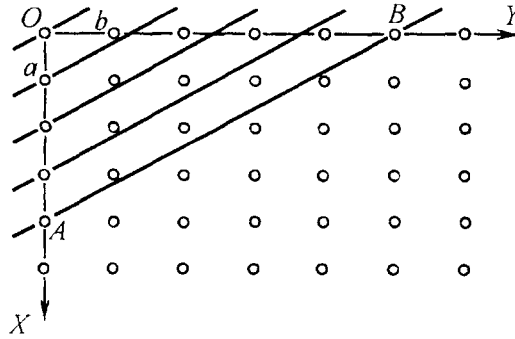


Рис. 3.2. К доказательству рациональности отношений параметров узловых сеток (граней)

единицы масштабов по соответствующим осям. Обратившись к рис. 3.3, на котором изображены две грани кристалла — плоскости ABC и $A_e B_e C_e$, увидим, что наиболее разумно в этом случае принять за единицы измерения (единицы масштабов) по каждой оси соответствующие параметры некоторой грани этого кристалла (например, параметры грани $A_e B_e C_e$, отношения которых $OA_e : OB_e : OC_e = a_e : b_e : c_e$ можно принять за отношения единиц масштабов по соответствующим осям). Учитывая при этом то, что кристаллографические координатные оси в общем случае неэквивалентны, единый масштаб измерения по всем осям непригоден. В результате отрезки OA , OB и OC , отсекаемые гранью ABC (их отношение $OA : OB : OC = a : b : c$), будут измерены масштабами, предоставленными гранью $A_e B_e C_e$, и положение искомой грани ABC будет зафиксировано двойным отношением параметров граней — $\frac{a}{a_e} : \frac{b}{b_e} : \frac{c}{c_e}$, 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 рациональными¹, а значит их отношение можно привести к отношению целых взаимно простых чисел — *индексов*: $p : q : r = \frac{a}{a_e} : \frac{b}{b_e} : \frac{c}{c_e}$.

Эта особенность огранки кристаллов и была выявлена Р. Ж. Гаюи и известна как важнейший закон, описывающий огранку кристаллических многогранников — *закон Гаюи, закон целых чисел, или закон рациональности отношений параметров граней кристалла: двойные отношения параметров двух любых граней кристалла равны отношению целых небольших взаимно простых чисел.*

¹ Обратим внимание на то, что $a : b : c$ или $a_e : b_e : c_e$ могут быть иррациональными.

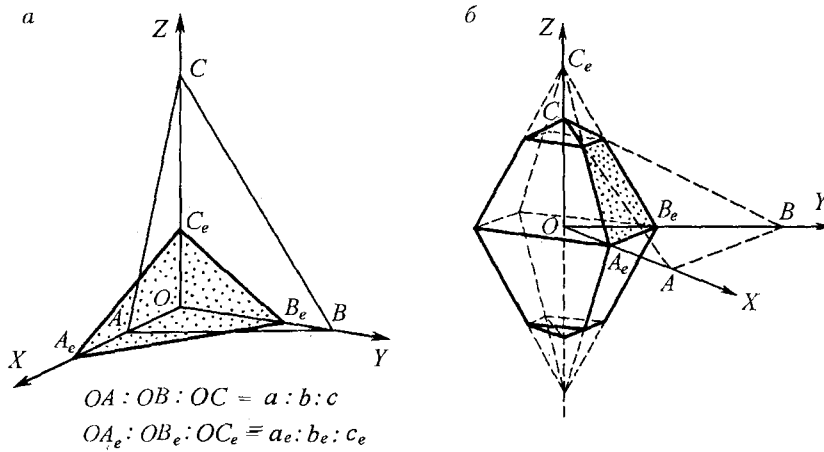


Рис. 3.3. К определению символа грани кристалла. Точками выделены единичные грани

В свете современных знаний этот закон представляет собой лишь следствие особенности внутреннего строения кристаллов — трехмерной периодичности в расположении материальных частиц: атомов, ионов, молекул.

Индексы p, q, r — *индексы Вейсса* — для кристаллографической практики оказались неудачными, так как для граней, параллельных каким-либо координатным осям, соответствующий индекс будет равен бесконечности (∞), что неудобно при расчетах. Это побудило перейти к индексам h, k, l , предложенным в 1839 г. профессором Кембриджского университета В. Миллером (1801–1880), — *индексам Миллера*:

$$h : k : l = \frac{1}{p} : \frac{1}{q} : \frac{1}{r} = \frac{a_r}{a} : \frac{b_r}{b} : \frac{c_r}{c}, \text{ где } \frac{1}{\infty} = 0.$$

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

В нашем примере (рис. 3.3а) $p : q : r = \frac{1}{2} : \frac{3}{2} : 3 = 1 : 3 : 6$; $h : k : l = \frac{1}{1} : \frac{1}{3} : \frac{1}{6} = 6 : 2 : 1$, т. е. $(hkl) = (621)$ ¹. Очевидно, что символом грани, параметры которой приняты за единицы масштабов по координатным осям, т. е. грани, задающей относительные масштабы $a_e : b_e : c_e$, будет (111) , отсюда и ее название — *единичная грань*². При этом надо помнить, что для индцирования

¹ Читается «шесть—два—один», но не «шестьсот двадцать один»!

² Координатные оси и единичная грань задают так называемые *геометрические константы* (элементы) кристалла: осевые углы α, β, γ и $a_e : b_e : c_e = \frac{a_r}{b_r} : 1 : \frac{c_r}{b_r} = a_o : 1 : c_o$.

нужна не сама единичная грань как таковая, а относительные масштабы по трем кристаллографическим осям, зафиксированные этой гранью. Критерием правильности выбора единичной грани являются индексы в виде небольших целых чисел в символах остальных граней.

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

3.1.1. Единичные грани в кристаллах разных сингоний

При выборе единичной грани следует учитывать степень эквивалентности тех особых направлений в кристалле, вдоль которых выбраны координатные оси.

В кристаллах **кубической сингонии** все три координатные оси эквивалентны между собой, так как связаны равнонаклонными к ним осями 3-го порядка и отсюда равномасштабны. Это значит, что единичная грань (111) должна отсекал равные отрезки по всем трем координатным осям. На стереограмме (рис. 3.4а) проекция такой грани занимает строго определенную позицию, проецируясь на выход оси 3-го порядка (грань перпендикулярна этой оси).

Поскольку $a_c = b_c = c_c$, формула определения символа грани кубического кристалла упрощается: $hkl = \frac{a_c}{a} : \frac{b_c}{b} : \frac{c_c}{c} = \frac{1}{a} : \frac{1}{b} : \frac{1}{c}$, так как параметры единичной грани не входят в значения символов остальных граней. Таким образом, для определения символа грани кристалла кубической сингонии нет надобности в выборе единичной грани — достаточно взять отношения обратных параметров искомой грани, измеренных любыми (одинаковыми!) масштабными единицами.

В кристаллах **средней категории** равномасштабными будут лишь горизонтальные координатные оси X и Y , связанные поворотом вокруг главной оси симметрии 3-го, 4-го или 6-го порядков. Поэтому запись (111) подразумевает равенство лишь двух первых параметров $a_c = b_c \neq c_c$. Из этого следует, что для определения символов вертикальных граней типа $(hk0)$, т. е. граней, пересекающих лишь равномасштабные горизонтальные оси, единичная грань не нужна. Ибо ее параметры ($a_c = b_c$), так же как и в случае с кубическими кристаллами, не входят в символ, т. е.

$$h : k : 0 = \frac{a_c}{a} : \frac{b_c (= a_c)}{b} : 0 = \frac{1}{a} : \frac{1}{b} : 0 = b : a : 0.$$

Для граней типа (hkl) и $(h0l)$ или $(0kl)$, т. е. граней, пересекающих разномасштабные оси, необходимы относительные масштабы, которые

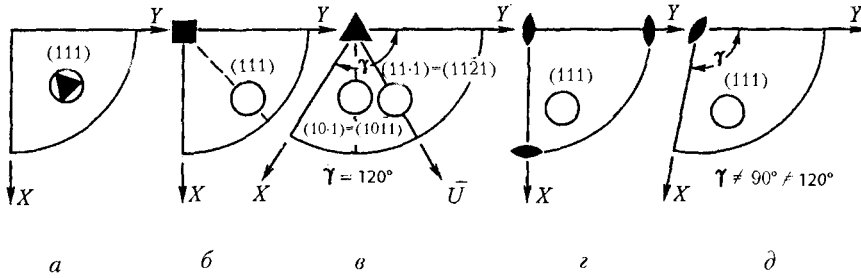


Рис. 3.4. Положения единичных граней относительно координатных осей X, Y и Z на стереограммах кристаллов разных сингоний

можно получить на основе параметров единичной грани (111), равнонаклонной к равномасштабным координатным осям, т. е. расположенной на биссектрисе угла между ними (рис. 3.4б).

В кристаллах **гексагональной сингонии** удобно вводить третье координатное горизонтальное направление U, эквивалентное осям X, Y. Равенство $X = Y = U$ возникает за счет поворота на 120° вокруг оси высшего порядка (L_3 или $L_6 - 60^\circ \times 2$). Поэтому в символе гексагонального кристалла появляется дополнительный четвертый индекс i , соответствующий новой оси U, из-за чего символ становится четырехчленным — $(hkil)$, причем, как очевидно из рис. 3.5, $h + k = -i$.

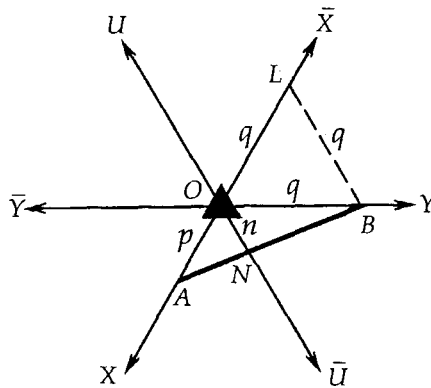


Рис. 3.5. К доказательству $h + k = -i$

Действительно, посчитав линию AB следом пересечения грани, имеющей символ $(hkil)$, с плоскостью осей X, Y, U и проведя линию BL параллельно ON, убедимся, что $\triangle ABL \sim \triangle FNO$. Откуда

$$\frac{p+q}{p} = \frac{q}{n}; \frac{p+q}{pq} = \frac{q}{nq}; \frac{1}{q} + \frac{1}{p} = \frac{1}{n},$$

или

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

тогда $h + k = -i$.

Введение дополнительной горизонтальной оси в кристаллах гексагональной сингонии U позволяет выбрать в качестве исходной не только единичную грань на биссектрисе угла в 120° , отсекающую равные отрезки на осях X и Y и имеющую символ $(11\bar{2}1)$, но и другие грани на биссектрисах углов в 60° — с символами $(10\bar{1}1)$ или $(01\bar{1}1)$, отсекающие также равные отрезки на осях X и $-U$ либо Y и $-U$ соответственно (рис. 3.4в).

При определении символов граней кристаллов гексагональной сингонии рекомендуется сначала не обращать внимание на «лишнюю» ось U , тем более что она мешает при аналитических расчетах (см. параграф 3.4.1). Однако, чтобы не путать четырехосную установку Браве с трехосной Миллера, в окончательный ответ следует вставлять недостающий индекс по этой оси или точку: $(hkl) = (hk(h+k)l)$ или $(hk \cdot l)$.

В кристаллах **низшей категории** координатные оси не эквивалентны, поэтому параметры по всем трем осям могут быть различны ($a_c \neq b_c \neq c_c$), и в качестве единичной здесь можно принять любую грань, пересекающую все три координатные оси (рис. 3.4г, д), т. е. единичной может служить любая грань общего положения.

Таким образом, символ (111) в общем случае еще не означает равенства параметров единичной грани: единицы в символе указывают лишь на то, что параметры именно данной грани выбраны в качестве относительных единиц для измерения параметров всех остальных граней (и ребер) исследуемого кристалла. Очевидно, что относительные единицы измерения по координатным осям нужны лишь для индексирования тех граней кристалла, которые пересекают разномасштабные координатные оси. Поэтому в кристаллах любой сингонии не нуждаются в относительном масштабе грани, пересекающие лишь одну координатную ось и параллельные двум другим. Такие грани называются *координатными* (или *базисными*) и 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.

3.1.2. Определение символов граней при отсутствии в кристалле единичной грани

Как можно было убедиться выше, определение символов граней возможно и в случае отсутствия в кристаллах единичной грани (111) .

Например, для определения символов граней в кристаллах **кубической сингонии** единичная грань не нужна вследствие равномасштабности

всех координатных осей: достаточно взять отношения обратных параметров искомой грани, измеренных любым масштабным отрезком, —

$$(hkl) = \frac{1}{a} : \frac{1}{b} : \frac{1}{c}.$$

Для определения символов граней в кристаллах **средней категории** необходимы два масштаба: один — для горизонтальных и второй — для вертикальной осей, т. к. $a_e = b_e \neq c_e$. И если в кристалле отсутствует единичная грань, то ее может заменить грань, параллельная одной из горизонтальных осей и пересекающая две другие (разномасштабные) оси: вертикальную и одну из горизонтальных — X, Z или Y, Z соответственно. Такие грани называются *двуединичными*, поскольку любая из них дает две необходимые единицы масштаба для определения символов остальных граней. Одной из этих граней, пересекающей оси X и Z , присваивается символ (101) , так как она задает масштабы $a_e (= b_e)$ и c_e . Второй, пересекающей оси Y и Z , присваивается символ (011) , ибо она также задает масштабы для горизонтальных осей $b_e (= a_e)$ и для вертикальной оси — c_e . С помощью двуединичной грани можно определить символы остальных граней кристалла средней категории.

Если в кристалле средней категории отсутствуют и единичная, и двуединичные грани, то и в этом случае можно определить символы всех граней кристалла, воспользовавшись любой гранью общего положения, которая пересекает вертикальную и обе горизонтальные оси и не лежит на биссектрисе угла γ . В этом случае 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 $(hk1)$, где $c = c_e$. Индексы h и k получим, взяв отношения обратных параметров искомой грани, поскольку параметры единичной грани, вследствие их равенства ($a_e = b_e$), здесь не понадобятся.

Так, грань ABC на рис. 3.6 отсекает по оси Y отрезок в полтора раза больше, чем по оси X . Отсюда отношение $h : k = 1,5 : 1$, т. е. символ этой грани будет (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 искомой грани окажется неоправданно усложненным, в нашем примере мы получили бы:

$$h : k : l = 1,5 : 1 : 1 = 3 : 2 : 2 \rightarrow (322).$$

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

¹ В качестве масштаба можно взять параметр по одной из координатных осей и им измерить отрезки, отсекаемые гранью на остальных осях.

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

В нашем случае: $h : k : l = \frac{a_e}{a} : \frac{b_e}{b} : \frac{c_e(=c)}{c(=c_e)}$, откуда $h : l = \frac{a_e}{a} : 1$, $a_e = h \cdot a$; $k : l = \frac{b_e}{b} : 1$, $b_e = k \cdot b$. На рис. 3.6 видно, что $a_e = 3 \cdot a$, $b_e = 2 \cdot 1,5a$ при $c_e = c$.

В кристаллах **нижней категории** координатные оси неэквивалентны друг другу, поэтому параметры по всем трем осям различны ($a_e \neq b_e \neq c_e$). В случае отсутствия единичной грани исходными могут стать лишь грани, пересекающие по две координатные оси, т. е. грани типа $(hk0)$, $(h0l)$, $(0kl)$. Отношения параметров каждой из них можно закрепить как отношения единичных отрезков по двум соответствующим осям. Для получения полного масштаба — $a_e : b_e : c_e$ (т. е. отношений параметров возможной единичной грани) две любые грани такого типа принимают за двуединичные, приписав им соответствующие символы: (110) и (011) , (110) и (101) или (101) и (011) . На основе параметров таких пар двуединичных граней можно рассчитать и параметры отсутствующей в кристалле единичной грани. Однако так поступать имеет смысл лишь для кристаллов нижней категории, для которых $a_e \neq b_e \neq c_e$.

Обратимся к рис. 3.7. Примем в качестве исходных две двуединичные грани (110) и (011) и посчитаем, что отношение отрезков, которые отсекает первая грань на осях X и Y , а вторая — на осях Y и Z , такое же, как отношение соответствующих параметров возможной единичной грани. При этом каждая из этих граней задает отношения параметров только по двум координатным осям как $1 : 1$, т. е. $OA_1 : OB_1 = a_1 : b_1 = a_e : b_e$ и $OB_2 : OC_2 = b_2 : c_2 = b_e : c_e$. Уравняв отрезки, отсекаемые этими гранями по

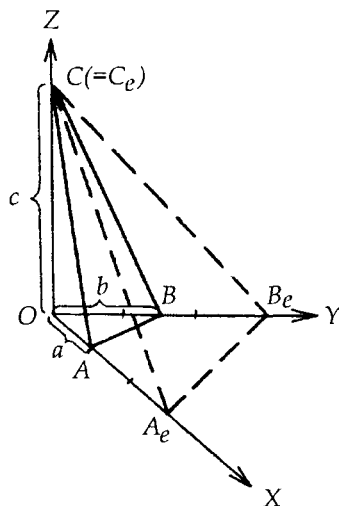


Рис. 3.6. К определению $a_e (= b_e) : c_e$ в кристаллах средней категории, не имеющих единичной грани: ABC — исходная грань (hkl) ; $A_e B_e C_e$ — выведенная единичная грань

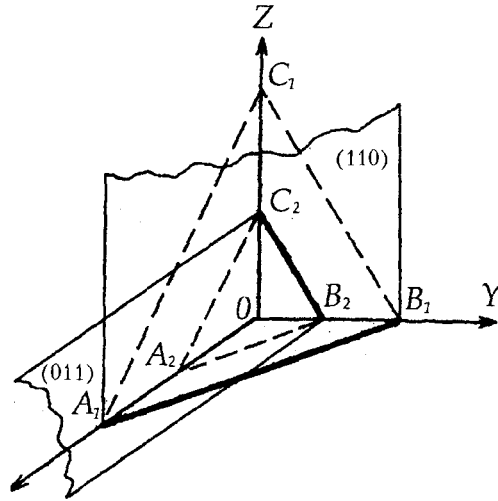


Рис. 3.7. Вывод возможной единичной грани по двум двумерным (110) и (011) в кристаллах низшей категории. Прямые A_1B_1 и B_2C_2 — линии пересечения двумерных граней с плоскостями координатных осей XU и YZ соответственно

оси Y , и сведя таким образом эти два отношения в одно ($a_e : b_e : c_e$), получим отношения трех параметров возможной единичной грани (111), т. е. относительные масштабы по трем координатным осям.

Эту операцию удобно проследить на рис. 3.7. Действительно, параллельный перенос грани (110) из позиции A_1B_1 в позицию A_2B_2 не изменит ее символа (т. е. отношение $a_e : b_e$ останется $1 : 1$) и уравнивает отрезки по оси, которую пересекают обе грани, — оси Y . Таким переносом как бы воссоздается единичная грань $A_2B_2C_2$ (111) с параметрами по всем трем координатным осям $a_e = OA_2$, $b_e = OB_2$, $c_e = OC_2$.

Параллельный перенос другой грани (011) из позиции B_2C_2 в позицию B_1C_1 воссоздает ту же единичную грань, так как $\Delta A_1B_1C_1$ подобен $\Delta A_2B_2C_2$, т. е. $OA_1 : OB_1 : OC_1 = OA_2 : OB_2 : OC_2 = a_e : b_e : c_e = 1 : 1 : 1$. Естественно, что для определения символов параметрических граней рассчитывать параметры единичной грани нет необходимости.

В итоге можно сделать вывод: *в относительных масштабах нуждаются только те грани, которые пересекают разномасштабные (неэквивалентные) координатные оси.*

Определяя символы граней, принадлежащих одной простой форме кристалла (см. гл. 4), т. е. граней, связанных симметрическими операциями данного класса симметрии, следует иметь в виду, что эти грани расположены по отношению к координатным осям под одними и теми же углами и, следовательно, отсекают на этих осях одинаковые отрезки. Отсюда и символы этих граней будут составлены из одних и тех же индексов. Отличие символов будет заключаться лишь в перестановке и знаках составляющих их индексов.

В качестве примера рассмотрим стереографическую проекцию граней тетрагональной пирамиды, показанных на рис. 3.8 в виде линий их пересечения с плоскостью горизонтальных осей X и Y . Поскольку наклон всех четырех граней пирамиды будет одинаков, то и соответствующий индекс l в их символах также будет постоянен (например, $l = 3$). Индексы же h и k окажутся на разных позициях символов и получают отрицательные знаки: (123) , $(\bar{2}13)$, $(\bar{1}\bar{2}3)$ и $(2\bar{1}3)$. Как видим, каждый символ, взятый в круглые скобки, относится к определенной грани данной простой формы. Если же символом одной грани нужно охарактеризовать все семейство симметрично эквивалентных граней, принадлежащих одной простой форме, то символ одной из граней (обычно пересекающей координатные оси в положительных областях) записывается в фигурных скобках: например, символом граней тетрагональной пирамиды будет $\{123\}$ ¹.

В случае с кристаллами гексагональной сингонии введение дополнительного индекса i по третьей горизонтальной координатной оси U облегчает получение символов остальных граней данной простой формы. На рис. 3.9 показана стереографическая проекция тригональной пирамиды: линии пересечения граней с плоскостью горизонтальных осей X , Y и Z . Как видим, символы всех трех граней, связанных осью 3-го порядка, отличаются знаком и перестановкой, но уже трех индексов — h , k и i — при постоянном индексе l . Определив символ первой грани как $(hkil)$, символы

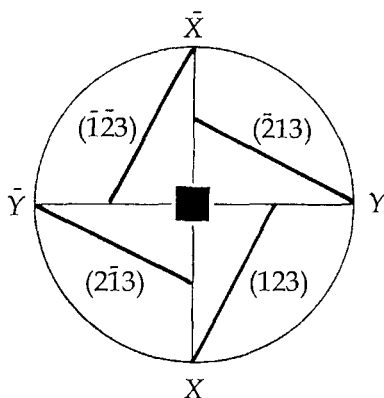


Рис. 3.8. Изменение символов граней тетрагонального кристалла при повороте вокруг вертикальной оси 4-го порядка

¹ В классической кристаллографии при описании морфологии кристаллов помимо миллеровских символов принято приписывать еще буквенные обозначения граням каждой простой формы. Например, $m\{110\}$. Обычно пользуются буквами латинского и греческого алфавитов. Однако использование букв неодинаково у разных авторов. Наиболее близки к стандартным обозначения в девятом томном «Атласе форм кристаллов» В. Гольдшмидта.

остальных можно получить простой *круговой перестановкой* первых трех индексов: $hki \circlearrowleft kih, ihk$ (где \circlearrowleft — знак круговой перестановки индексов). В нашем случае получим: $(32\bar{5}1) \circlearrowleft (2\bar{5}31), (\bar{5}321)$. Четвертый индекс i в символах граней гексагональных кристаллов оказывается удобен, поскольку после его изъятия получим трехиндексные гексагональные символы следующего вида: $(32 \cdot 1), (2\bar{5} \cdot 1), (\bar{5}3 \cdot 1)$, по которым достаточно сложно определить принадлежность граней к одной простой форме.

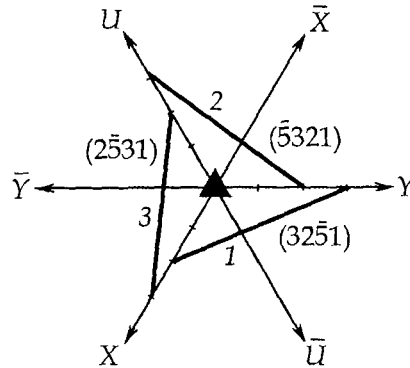


Рис. 3.9. Поворот грани $(32\bar{5}1)$ вертикальной осью 3-го порядка (показано в плане):
1. $(32\bar{5}1) \rightarrow 2. (\bar{5}321) \rightarrow 3. (2\bar{5}31)$ или $(32 \cdot 1) \rightarrow (\bar{5}3 \cdot 1) \rightarrow (2\bar{5} \cdot 1)$; 1, 2, 3 — линии пересечения граней тригональной пирамиды с плоскостью горизонтальных осей X, Y, U

3.2. СИМВОЛЫ РЕБЕР КРИСТАЛЛОВ. ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Кроме символов граней в кристаллах нередко приходится определять и символы ребер (зон) (см. параграф 2.3.4). Поскольку любая прямая однозначно фиксируется в пространстве двумя точками, а в кристалле любое направление всегда можно перенести параллельно самому себе в начало координат, то это начало принимается за одну из точек; второй будет любая точка на этой прямой (ребре). Далее определяем отношение координат второй точки, измеренных параметрами (a_e, b_e, c_e) по соответствующим осям предварительно выбранной единичной грани. Это и будет символом ребра (направления), который заключается в квадратные скобки:

$$[rst] = r : s : t = \frac{x}{a_e} : \frac{y}{b_e} : \frac{z}{c_e}.$$

Как и в случае с гранями, индексы r, s, t , если они относятся к ребру кристалла, будут целыми обычно небольшими числами. Таким образом, для обозначения направления (ребра) в кристаллах обратные величины,

как при определении индексов граней, здесь не берутся, так как удобными оказываются индексы Вейсса: переходить же к индексам Миллера нет надобности, ибо индекс, равный бесконечности (∞), в данном случае не возникает.

Из рис. 3.10 видно, что координаты точки $M - x = \frac{2}{3}a_c, y = 4b_c, z = 2c_c$.

Отсюда:

$$[rst] = r : s : t = \frac{\frac{2}{3}a_c}{a_c} : \frac{4b_c}{b_c} : \frac{2c_c}{c_c} = \frac{2}{3} : 4 : 2 = 1 : 6 : 3 = [163].$$

Очевидно, что символы $[rst]$ и $[\bar{r}\bar{s}\bar{t}]$ обозначают одно и то же ребро.

Символы всех ребер, параллельных одной из координатных осей, и, следовательно, символ самой оси (например, оси X), будут определяться следующим образом:

$$\frac{x}{a_c} : \frac{y}{b_c} : \frac{z}{c_c} = \frac{x}{a_c} : \frac{0}{b_c} : \frac{0}{c_c} = 1 : 0 : 0 = [100].$$

Соответственно символами координатных осей Y и Z будут $[010]$ и $[001]$.

Для обозначения ребер гексагональных кристаллов, так же как и для граней, обычно используют четырехзначные символы $[rszt]$. Однако переход от четырехиндексных символов ребер к трехиндексным, которыми приходится пользоваться при расчетах (см. параграф 3.3.1), не столь прост, как в случае с символами граней. Простое вычеркивание

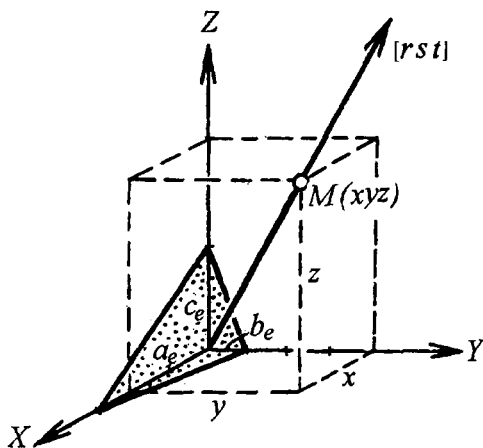


Рис. 3.10. К определению символа ребра $[rst]$

одного из первых трех индексов, как это по аналогии с гранями часто делают начинающие (например, $(32\bar{5}1) = (32\cdot 1)$, см. рис. 3.9), изменит направление ребра и поэтому недопустимо.

Изъять лишний индекс w можно лишь в том случае, если он будет равен нулю. Для чего величину, обращающую его в ноль, следует добавить ко всем трем первым индексам символа:

$$[rswt] = [r-w \ s-w \ w-w \ t] = [r-w \ s-w \ t] = [r's' \cdot t'].$$

Из рис. 3.11 видно, что добавление одной и той же величины $(-w)$ к трем координатам точки по горизонтальным осям X , Y и Z оставляет точку на месте.

Проиллюстрируем сказанное на конкретном примере графически (рис. 3.12).

Пусть $[rswt] = [14\bar{5}3]$, тогда $[14\bar{5}3] = [(1 + 5) \ (4 + 5) \ (\bar{5} + 5) \ 3] = [6903] = [69 \cdot 3] = [23 \cdot 1]$.

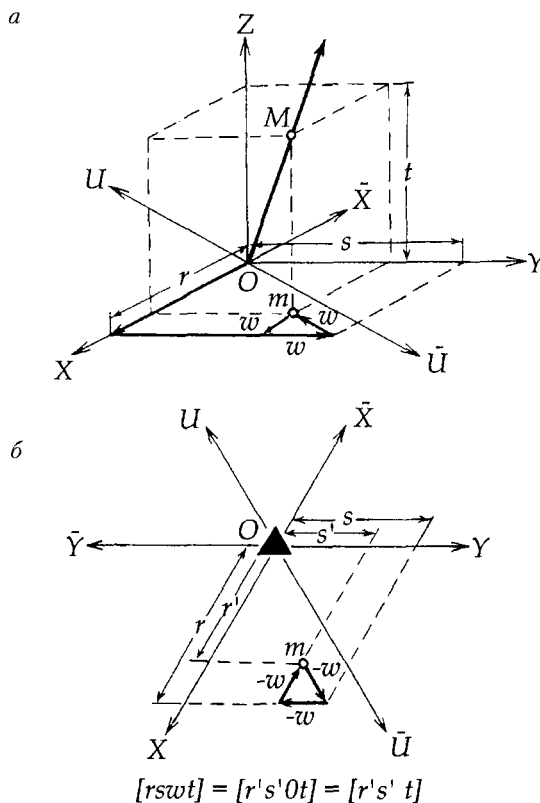


Рис. 3.11. Переход четырехчленного символа ребра к трехчленному: а – аксонометрия; б – план

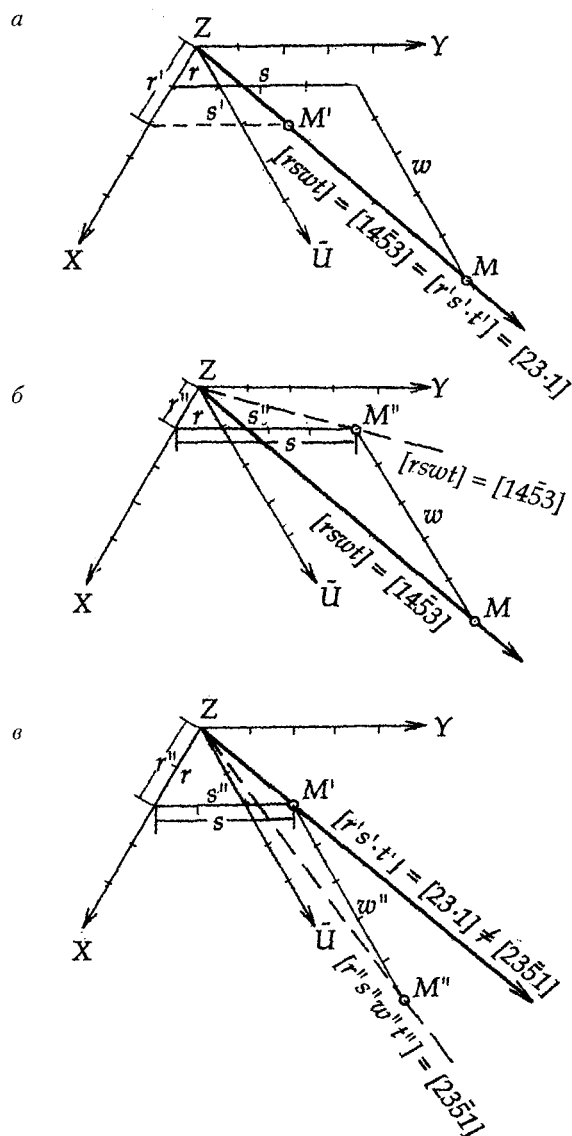


Рис. 3.12. Взаимные переходы между символами направлений $[rswt]$ и $[r's'·t']$ на конкретном примере

Таким образом, $[14\bar{5}3] = [23\cdot 1]$ (рис. 3.12a), но $[14\bar{5}3] \neq [14\cdot 3]$ (рис. 3.12б).

Обратный переход: $[r's'·t'] = [(r' + f)(s' + f)ft']$; в нашем примере: $[23\cdot 1] = [(2 + f)(3 + f)f1]$, где f — любое число. Поэтому одному и тому же трехзначному символу $[r's'·t']$ будет отвечать бесконечное множество четырехзначных, и, чтобы сделать такой символ определенным,

приходится вводить какое-либо дополнительное условие. По аналогии с символами граней сумму первых трех индексов принято приравнять к нулю, хотя в данном случае геометрически это и неоправданно. Следовательно, в приведенном выше примере

$$(2 + f) + (3 + f) + f = 0 \text{ и } f = -5/3,$$

откуда $[(2 - \frac{5}{3}) \ (3 - \frac{5}{3}) \ \frac{5}{3} \ 1] = [\frac{1}{3} \ \frac{4}{3} \ \frac{5}{3} \ 1] = [14\bar{5}3]$.

Следует отметить, что отбрасывание знаменателя (так же как сокращение индексов — $[69 \cdot 3] \rightarrow [23 \cdot 1]$) приводит к тому, что индексы символа ребра перестают быть координатами избранной точки M , поскольку она сместится вдоль ребра в позицию M' на рис. 3.12а); однако само ребро при этом не изменит своего направления. Как очевидно из рис. 3.12в, $[23 \cdot 1] \neq [23\bar{5}1]$. Это служит наглядным подтверждением тому, что правила, справедливые для символов граней, нельзя механически переносить на символы ребер (координаты точек). На практике, например для получения символов ребер, связанных какой-либо операцией симметрии (рис. 3.13), можно вместо традиционного четырехчленного символа пользоваться упрощенным, где $f = 0$, т. е. $[23 \cdot 1] = [2301]$.

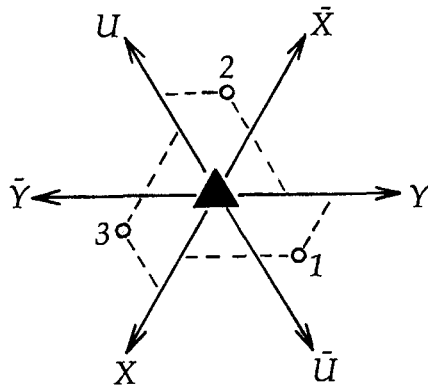


Рис. 3.13. Поворот ребра (точки) $[14\bar{5}3] = [2301]$ вертикальной осью 3-го порядка: 1. $[2301] \rightarrow 2. [0231] \rightarrow 3. [3021]$ или $[23 \cdot 1] \rightarrow [\bar{3}\bar{1} \cdot 1] \rightarrow [1\bar{2} \cdot 1]$

3.3. ЗАКОН ЗОН (ПОЯСОВ) — ЗАКОН ВЕЙССА

Часто предпочитают говорить не о символе отдельного ребра, а о символе *оси зоны* (или просто о символе зоны) (см. параграф 2.3.4). А так как *зоной* или *поясом* кристалла называют *совокупность граней, пересекающихся по параллельным ребрам*, то, зная символы пересекающихся

граней, можно рассчитать символ ребра, по которому они пересекаются, т. е. определить символ зоны. Для этого необходимо установить связь между символами двух пересекающихся граней (плоскостей) и символом лежащего в плоскостях этих граней ребра (направления), по которому они пересекаются.

3.3.1. Связь между символами граней и ребер кристалла

Положение грани кристалла, как всякой плоскости, может быть определено 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. Поскольку в кристаллах это расстояние не может быть зафиксировано, то свободный член D можно приравнять к нулю, рассмотрев уравнение плоскости, параллельной данной и проходящей через начало координат:

$$Ax + By + Cz = 0. \quad (3.3.1)$$

Известное из аналитической геометрии уравнение плоскости можно записать в отрезках:

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

где a, b, c — отрезки, отсекаемые плоскостью (гранью) на координатных осях X, Y и Z . И так же, перенеся плоскость в начало координат, получим:

$$\frac{x}{a} + \frac{y}{b} + \frac{z}{c} = 0,$$

или

$$\frac{1}{a}x + \frac{1}{b}y + \frac{1}{c}z = 0. \quad (3.3.2)$$

Сопоставляя уравнения (3.3.1) и (3.3.2), увидим, что отношения обратных параметров — это не что иное, как отношение коэффициентов A, B, C . С другой стороны, это отношение соответствует отношению индексов Миллера h, k, l 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 уравнение плоскости примет вид:

$$hx + ky + lz = 0. \quad (3.3.3)$$

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 о том, 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*. В этом и состоит кристаллографическое «прочтение» уравнения плоскости.

Какова же связь символа грани кристалла (hkl) и символа ребра $[rst]$, лежащего в этой плоскости?

Поскольку символом ребра служат относительные координаты любой его точки, а само ребро кристалла лежит в плоскости, то координаты любой точки этого ребра должны удовлетворять уравнению данной плоскости. В этом случае текущие координаты x, y, z в уравнении плоскости оказываются не чем иным, как индексами символа ребра, лежащего в данной плоскости (или параллельного ей), т. е. $x : y : z = r : s : t$. Из определения символов грани и ребра следует, что

$$a : b : c = \frac{a_c}{h} : \frac{b_c}{k} : \frac{c_c}{l}$$

$$\text{и } x : y : z = r \cdot a_c : s \cdot b_c : t \cdot c_c,$$

поэтому уравнение (3.3.3) в кристаллографической системе координат примет вид:

$$hr + ks + lt = 0. \quad (3.3.4)$$

Это фундаментальное уравнение, выведенное Вейссом, связывает символы грани и ребра кристалла, параллельного этой грани, или, что то же самое, символы грани и оси зоны, включающей эту грань.

Пользуясь уравнением (3.3.4) и зная символы двух граней ($h_1k_1l_1$) и ($h_2k_2l_2$), можно определить символ ребра $[rst]$, по которому они пересекаются. Для этого нужно решить систему уравнений, составленных для каждой из пересекающихся плоскостей:

$$\left. \begin{aligned} h_1r + k_1s + l_1t &= 0, \\ h_2r + k_2s + l_2t &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (3.3.5)$$

Такие системы удобно решать способом перекрестного умножения:

$$\begin{array}{c|ccc|c}
 h_1 & k_1 & l_1 & h_1 & k_1 & l_1 \\
 & \swarrow & \searrow & \swarrow & \searrow & \\
 h_2 & k_2 & l_2 & h_2 & k_2 & l_2 \\
 \hline
 r:s:t & = & (k_1 l_2 - k_2 l_1) : & (h_2 l_1 - h_1 l_2) : & (h_1 k_2 - h_2 k_1) .
 \end{array}$$

Таким же образом можно вычислить и символ грани (hkl) , в плоскости которой лежат два пересекающихся ребра $[r_1 s_1 t_1]$ и $[r_2 s_2 t_2]$:

$$\left. \begin{array}{l}
 hr_1 + ks_1 + lt_1 = 0, \\
 hr_2 + ks_2 + lt_2 = 0.
 \end{array} \right\} \quad (3.3.6)$$

Например, зная символы двух пересекающихся ребер куба, т. е. двух координатных осей кристалла: $[100]$ — оси X и $[001]$ — оси Z , можно рассчитать символ грани (hkl) , в плоскости которой они располагаются (рис. 3.14). Для этого, составив систему уравнений:

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

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

$$\begin{array}{c|ccc|c}
 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \\
 & \swarrow & \searrow & \swarrow & \searrow & \\
 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\
 \hline
 (nkl) & = & (0-0) : & (1-0) : & (0-0) = & (010).
 \end{array}$$

Итак, две грани определяют ребро (ось зоны), два ребра (две зоны) — грань кристалла. Отсюда ясно, что возможные грани и ребра кристалла легко получить по четырем с известными символами граням, три из которых не пересекаются по параллельным ребрам (т. е. не принадлежат одной зоне), или по четырем ребрам, три из которых не лежат в одной плоскости. Это положение отражает сущность закона Вейсса (1804 г.), или закона поясов (закона 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.

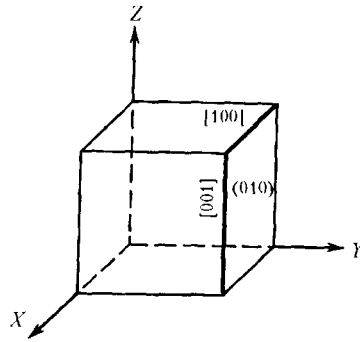


Рис. 3.14. К определению символа грани по символам двух пересекающихся ребер куба

3.3.2. Графический метод определения символов граней и ребер кристаллов

Графический метод индирования кристалла позволяет не только рассчитывать символы возможных граней и ребер кристаллов, но и определять их сферические координаты ϕ и ρ . Этот метод использует как *стереографическое* проецирование, где плоскость изображается дугой большого круга, а направление — точкой (см. параграф 2.3.2), так и *гноностереографическое*, при котором плоскость (грань) заменяется нормалью к ней и на проекции изображается точкой, а соответственно направление (ребро) заменяется перпендикулярной к нему плоскостью, которая на проекции выглядит как дуга большого круга.

Например, найдем символ ребра $[rst]$, по которому пересекаются грани (111) и $(\bar{1}\bar{1}1)$ в октаэдре.

Графически (рис. 3.15а) дуга большого круга, проходящая через гномостереографические проекции граней (111) и $(\bar{1}\bar{1}1)$ кубического кристалла, проецирующихся на выходы осей 3-го порядка, представляет собой гномостереографическую проекцию ребра, по которому пересекаются эти грани. Полюс данной дуги, удаленный от нее на 90° (см. параграф 2.3.4) и имеющий в нашем случае координаты $\phi = 270^\circ$ и $\rho = 45^\circ$, является стереографической проекцией данного ребра, совпадающего с одной из диагональных осей 2-го порядка кубического кристалла — $2_{[\bar{1}01]}$. Расчет символа $[rst]$ искомого ребра подтверждает результат графического решения:

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{c|ccc|c}
 1 & \bar{1} & 1 & 1 & \bar{1} & 1 \\
 & \swarrow & \searrow & \swarrow & \searrow & \\
 1 & 1 & \bar{1} & 1 & \bar{1} & 1 \\
 \hline
 \end{array} \\
 [rst] = (-1-1):(1-1):(1+1) = [\bar{2}02] = [\bar{1}01],
 \end{array}$$

или, что то же самое, — $[10\bar{1}]$.

Таким же образом можно рассчитать и символ плоскости (hkl), параллельной двум пересекающимся осям 2-го порядка — $2_{[101]}$ и $2_{[0\bar{1}1]}$, которая окажется гранью октаэдра с символом (111) и проецируется на выход оси 3-го порядка — $3_{[111]}$ (рис. 3.15б). При этом дуга, проходящая через выходы указанных осей 2-го порядка, не что иное, как стереографическая проекция искомой плоскости (111). Напомним, что при работе с кристаллами гексагональной сингонии при подобных расчетах традиционные символы граней следует перевести в трехзначные (см. параграф 3.1.1).

Итак, для получения возможных граней и ребер кристалла графическим методом необходимо нанести на стереограмму как минимум четыре грани с известными символами. Дуги больших кругов, каждая из которых проведена через любую пару граней, будут не чем иным, как гномо-стереографическими 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 кристалла, символы которых также могут быть рассчитаны.

Если необходимо определить символ какой-либо определенной грани данного кристалла, то, нанеся на стереограмму эту грань и четыре грани с известными символами, следует проводить дуги больших кругов до тех пор, пока искомая грань не окажется на пересечении двух дуг.

Метод графического получения возможных граней и ребер кристалла называется *методом развития зон (поясов)* или *методом Вейсса*.

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

1. В символе любой параллельной координатной оси грани индекс, соответствующий этой оси, равен нулю. Например, в символах граней,

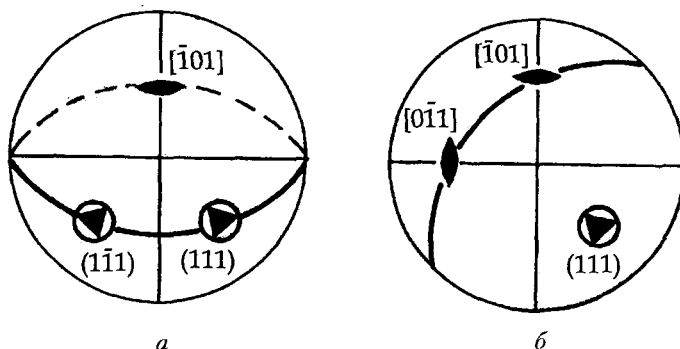


Рис. 3.15. К определению в кубическом кристалле символов и позиций: a — ребра, по которому пересекаются грани (111) и $(1\bar{1}1)$; b — грани, параллельной осям $2_{[101]}$ и $2_{[0\bar{1}1]}$

параллельных оси X , $h = 0$. Действительно, символ оси $X - [100]$, следовательно, $h \cdot 1 + k \cdot 0 + l \cdot 0 = 0$, откуда $h = 0$. Так, на рис. 3.16а грань 4 параллельна координатной оси Y , поэтому в символе этой грани индекс, соответствующий указанной оси, равен нулю $-(h_4 0 l_4)$.

Напротив, если ребро $[rst]$ параллельно какой-нибудь координатной грани (зона содержит координатную грань) $-(100)$, (010) или (001) , то в символе ребра (зоны) нулю будут равны соответственно первый, второй или третий индексы. Так, для любой зоны, включающей грань (010) (например, для зоны, выделенной на рис. 3.16б жирной линией), индекс $s = 0$, поскольку $0 \cdot r + 1 \cdot s + 0 \cdot t = 0$.

2. Для всех граней, принадлежащих любой из проходящей через грань (001) зон (рис. 3.16а), кроме самой грани (001) , постоянно отношение $h : k$. Действительно, грани $1'$, 1 и 2 , принадлежащие той же зоне, что и грань 3 (001) (зона на гномостереографической проекции выделена жирной линией), пересекают плоскость осей XY 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) (рис. 3.16б), постоянно отношение $h : l$, а через грань $(100) - k : l$ (рис. 3.16в).

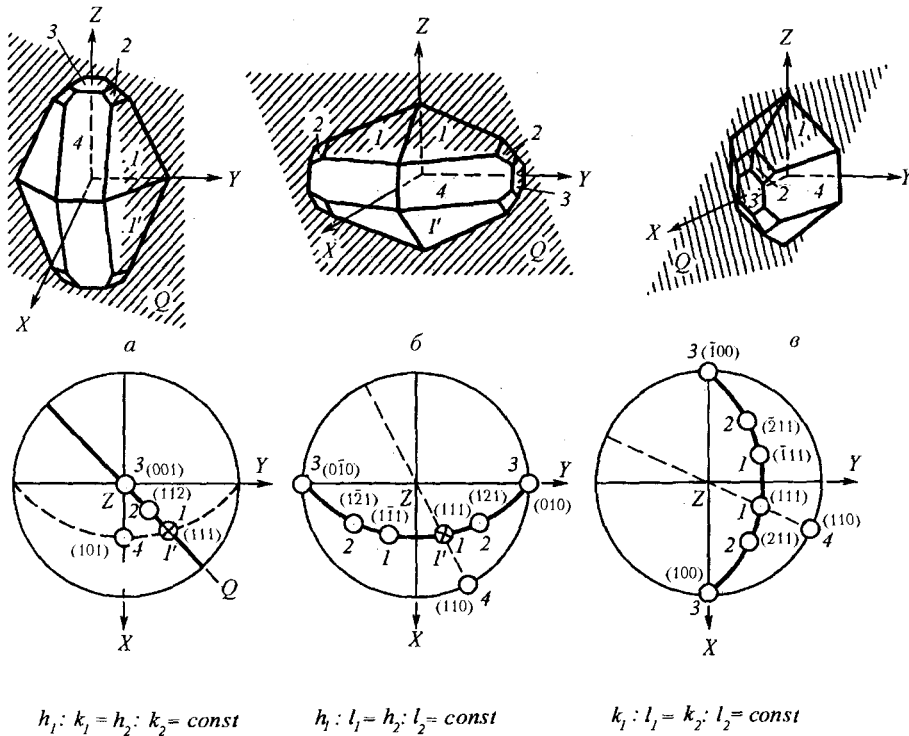


Рис. 3.16. Иллюстрация закона зон (поясов) на кристалле ромбической серы

3. Для символов таутозональных (см. параграф 2.3.4) граней (hkl) , $(h_1k_1l_1)$, $(h_2k_2l_2)$ и т. д., т. е. граней, принадлежащих к одной зоне, существует следующая зависимость: грань, символ которой получен простым почленным сложением индексов двух других граней, принадлежит этой же зоне. Конкретное положение этой грани в зоне укажут такие две грани из другой зоны, сложение символов которых даст тот же результат.

Действительно, если две грани с символами $(h_1k_1l_1)$ и $(h_2k_2l_2)$ пересекаются по ребру с символом $[rst]$, 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 $[rst]$.

Например, символ грани 4 (рис. 3.16б) можно получить, суммируя символы граней 1 и 1': $(111) + (11\bar{1}) = (220) = (110)$ (индекс $l = 0$ указывает на то, что эта грань параллельна координатной оси Z с символом $[001]$).

Процедуру графического вывода возможных граней и ребер кристалла *методом развития зон* можно существенно упростить, если взять в качестве исходных не любые случайные грани с известными символами, а три координатные — (100) , (010) , (001) и предварительно выбранную единичную — (111) и использовать приведенные выше следствия из уравнения $hr + ks + lt = 0$.

Зоны рекомендуется проводить в следующей последовательности:

- ◆ через координатные грани (рис. 3.17а) — получим зоны координатных осей;
- ◆ через единичную и координатные грани (рис. 3.17б) — получим двуединичные грани (011) , (101) , (110) ¹;
- ◆ через двуединичные грани (рис. 3.17в) — получим грани с символами $(112) = (111) + (001)$, $(121) = (111) + (010)$, $(211) = (111) + (100)$ и т. д.

¹ Для расчета символов двуединичных граней и в других случаях при таком (последовательном) развитии зон нет необходимости прибегать к решению систем уравнений, достаточно воспользоваться приведенными выше следствиями. Так, из следствия 1 очевиден символ грани (110) , поскольку она параллельна оси Z (следовательно, $l = 0$) и вместе с единичной гранью (111) принадлежит проходящей через координатную грань (001) зоне (следствие 2), для которой постоянно отношение $h : k = 1 : 1$.

Во избежание ошибок и неоправданных усложнений рекомендуется каждую последующую зону проводить через две грани с минимальной суммой индексов. Например, проведя зону через две грани с известными простейшими символами (001) и (121), получим три новые позиции (I, II и III) возможных граней кристалла (рис. 3.17*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 $h : k = 1 : 2$. Однако сумма индексов двух граней (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 зоны, пересекающейся с рассматриваемой, 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) однозначно укажет на $l = 0$.

Таким же образом решается и обратная задача: зная позицию (координаты ϕ и ρ) некоторой грани, можно, последовательно развивая зоны, прийти к ее символу. Или, наоборот, зная символ грани (hkl), можно определить на стереограмме (по четырем исходным граням) ее сферические координаты ϕ и ρ (рис. 3.18). Эта задача может быть решена, если правило сложения индексов, связывающее таутозональные грани, применить в «противоположном» направлении, т. е. воспользоваться *правилом расщепления символов*.

Например, для того чтобы определить сферические координаты грани с символом (213) в ромбическом кристалле, где положение единичной грани фиксируется координатами ϕ и ρ , следует представить символ этой грани как сумму символов различных пар. Расщепив символ (213)

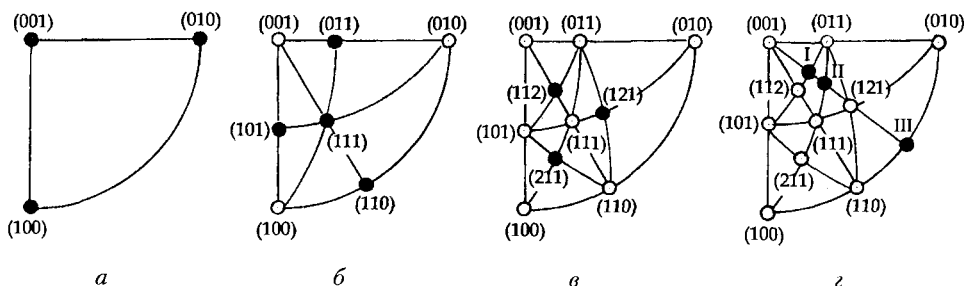


Рис. 3.17. Последовательность развития зон при определении символов граней кристаллов

двумя способами, найдем две такие зоны: $(101)-(112)$ и $(001)-(212)$, на пересечении которых находится искомая грань. Для определения позиций граней (112) и (212) символ каждой из них также расщепим на две пары: $(111)-(001)$, $(101)-(011)$ и $(111)-(101)$, $(211)-(001)$ соответственно. И наконец, для получения грани (211) ее символ можно расщепить на $(100)-(111)$ и $(101)-(110)$. Как видим, операцию расщепления проводим до тех пор, пока не получаем грани с символами, составленными из 1 и 0. Далее на стереографическую проекцию ромбического кристалла с известной прямоугольной координатной системой и четко фиксированными координатными гранями (100) , (010) и (001) (рис. 3.18) наносим с помощью сетки Вульфа единичную грань (111) , методом развития зон получаем положение искомой грани (213) и находим ее координаты (см. параграф 2.3.6).

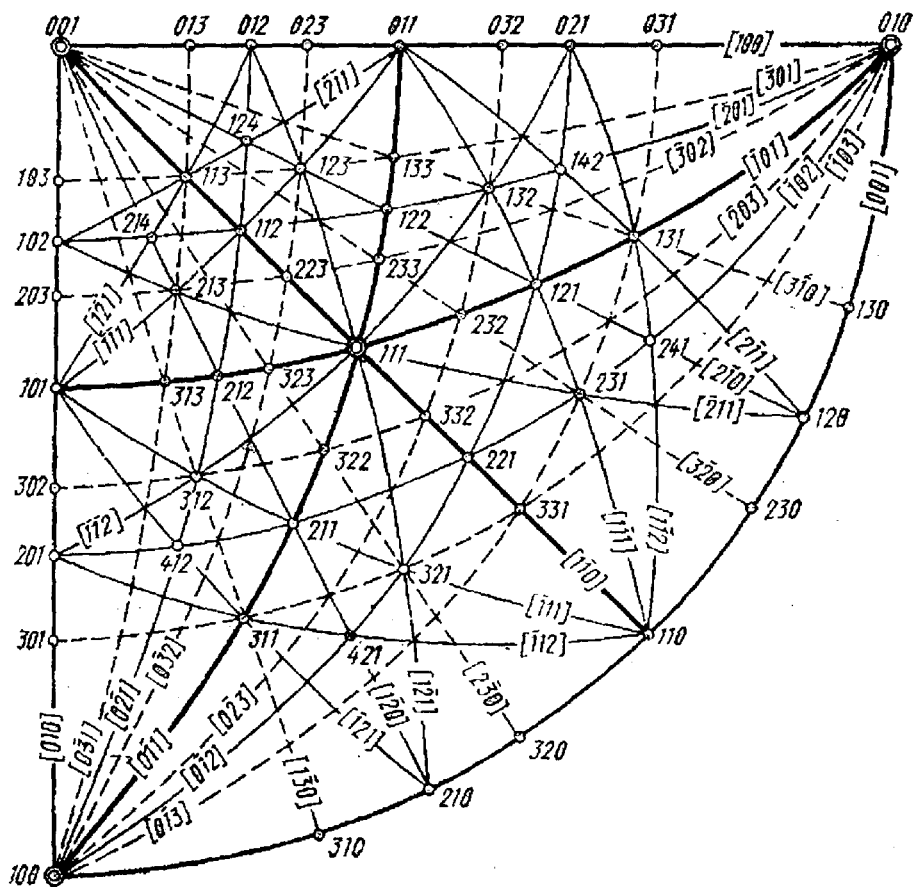


Рис. 3.18. Схема получения возможных граней кристалла методом развития зон (поясов)

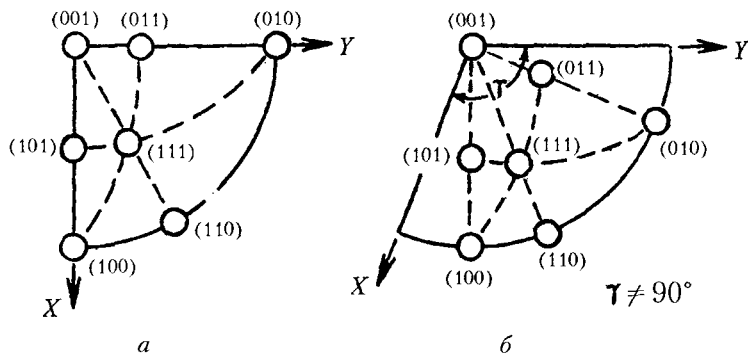


Рис. 3.19. Положения основных граней в кристаллах с прямоугольной (а) и косоугольной (б) системами координат

Итак, для решения задач методом развития зон необходимо знать позиции единичной и координатных граней, положение которых различно в кристаллах с прямоугольной и косоугольной координатными системами (рис. 3.19). А поскольку зональные отношения не зависят от координатной системы, *метод развития зон универсален*: с его помощью можно не только определять символы граней, расположенных в определенных позициях, но и решать обратную задачу — определять позиции граней по заданным символам, для чего удобно пользоваться готовой стереограммой (см. рис. 3.18).

Глава 4

ПРОСТЫЕ ФОРМЫ КРИСТАЛЛОВ

4.1. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

Огранка кристалла является важной характеристикой кристаллического вещества, отличающей кристаллы одного минерала от кристаллов другого. Именно при изучении внешней формы кристаллов кристаллография и родилась как наука. Внешняя форма кристаллов до сих пор остается важнейшим диагностическим признаком. Главным методом, с помощью которого изучается расположение граней, является *гонометрия* — метод, основанный на измерении углов между гранями кристалла (см. параграф 4.4).

В природе кристаллы одного и того же вещества могут иметь самую разную форму, при этом одни грани встречаются часто, другие — реже. Присутствие одних и тех же граней в разных кристаллах одного и того же вещества послужило основанием для установления первого основного закона кристаллографии — *закона постоянства углов* между соответственными¹ гранями (рис. 4.1).

Огранка каждого кристалла строго подчиняется его симметрии, т. е. одной из 32 точечных групп. При равномерном развитии кристаллического многогранника кристалл получает идеальную форму. Но поскольку в природе идеальных условий роста не существует, то форма реального

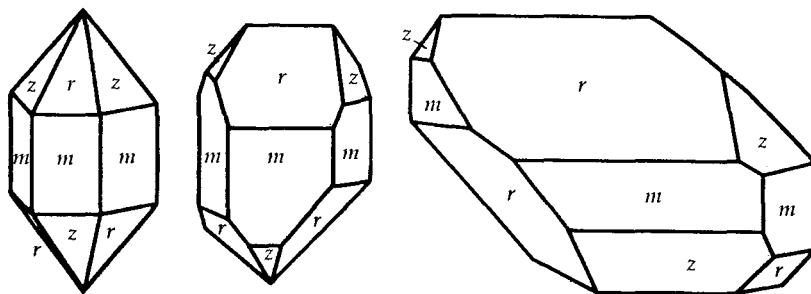


Рис. 4.1. Кристаллы кварца с различным развитием соответственных граней

¹ *Соответственные грани* — это те грани кристаллов одного и того же вещества, которые при одинаковой ориентировке кристаллов оказываются параллельными.

кристалла искажается. Однако тот факт, что при росте кристаллов все грани кристалла (и его ребра) перемещаются параллельно самим себе, позволяет фиксировать грани их нормальными, с помощью которых любой кристалл, независимо от индивидуальных особенностей, получает единое описание. А использование стереографических проекций позволяет определять углы между гранями и выявлять симметрические закономерности расположения граней (см. параграф 2.3.6).

Совокупность граней, взаимосвязанных всеми симметрическими операциями точечной группы (класса) симметрии, называют простой формой кристалла. Грани, принадлежащие одной простой (идеальной) форме, равны не только геометрически (по своей форме), но также по своим физическим и химическим свойствам.

Легко видеть, что число граней одной простой формы и ее облик¹ определяются положением исходной грани относительно элементов симметрии класса.

Термин *габитус* (от лат. *habitus*) используется при более детальной характеристике внешней формы кристаллов, отражая степень развития тех или иных простых форм (например, призматический, бипирамидальный, кубический и т. д.).

Кроме того, различают частное и общее положения граней: *грань частного положения* фиксирована какими-либо элементами симметрии — либо перпендикулярна единичному особому направлению, либо параллельна ему, либо равнонаклонна к эквивалентным особым направлениям; все остальные положения граней — *общие*, т. е. не зафиксированные относительно особых направлений в кристалле. Отсюда простые формы, образованные гранями первого типа, называют *частными*, второго — *общими*.

С точки зрения симметрии понятие «простая форма» тесно связано с понятием «правильная система точек» кристаллографической пространственной группы (см. параграф 6.2.5). И число граней каждой простой формы соответствует кратности правильной системы точек (см. там же), которую грани занимают. Грань общего положения подвергается действию всех операций симметрии данной группы. Поэтому число граней общей формы в данной группе максимально и равно числу операций симметрии, составляющих эту группу, т. е. равно ее порядку. Число граней частной простой формы может быть либо равно, либо

¹ В строгом смысле слова термин *облик* используется при описании внешнего вида кристаллов, которые могут быть как изометричными, т. е. иметь одинаковые размеры во всех направлениях (например, кристаллы алмаза, пирита, граната и т. п.), так и неизометричными. Столбчатый, игольчатый, нитевидный облик подразумевает вытянутость кристалла в одном направлении (например, кристаллы турмалина, берилла и др.), таблитчатый, листоватый — уплощенный облик (например, кристаллы биотита, гематита и др.).

меньше числа граней общей формы, так как элементы симметрии, перпендикулярные к грани, ее не размножают.

Например, грань, перпендикулярная оси 2-го порядка, даст вдвое меньшее число граней; грань, перпендикулярная оси 3-го порядка, — втрое меньшее количество и т. д. Грань, перпендикулярная нескольким элементам симметрии, порождает простую форму, число граней которой уменьшается в соответствии с размножающей способностью совокупности тех элементов симметрии, которые фиксируют грань. Группа таких элементов симметрии называется *стабилизатором*.

Так, на рис. 4.2 грань *A* ромбического кристалла (с симметрией $mm2$) перпендикулярна одной плоскости симметрии, грань *B* — двум плоскостям, т. е. их положение описывается группами 2-го (собственная симметрия грани — m) и 4-го (симметрия грани — $mm2$) порядков соответственно. Поэтому число граней частной простой формы *A* будет в два, а формы *B* — в четыре раза меньше числа граней общей простой формы *B*.

В характеристику каждой простой формы кроме положения грани относительно элементов симметрии (т. е. определения, частная это простая форма или общая) входит понятие *открытая* или *закрытая*. Если совокупность граней одной простой формы полностью замыкает заключенное между ними пространство (например, куб), то она считается закрытой, если не замыкает — то открытой. Открытые формы характерны для кристаллов сингоний низшей категории и возможны в кристаллах всех сингоний, кроме кубической.

Простые формы кристаллов отражают особенности не только отдельных классов симметрии, но и целых семейств родственных классов. Так, появление на кристалле только открытых простых форм предопределяет классы с единичным *полярным*¹ *направлением*; возникновение лишь закрытых форм говорит о классах без единичных направлений, а существование в кристаллах открытых и закрытых форм характеризует классы с *биполярными*² особыми направлениями.

В любом выпуклом многограннике число вершин (v), граней (z) и ребер (p) подчиняется *формуле Эйлера*³:

$$v + z = p + 2.$$

¹ Полярным называется направление, «концы» которого кристаллографически неэквивалентны, т. е. не могут быть совмещены друг с другом симметрическими операциями данного класса (например, направление оси 3 в классе $3m$).

² «Концы» биполярного направления эквивалентны (например, направление оси 4 в классе $4/m$).

³ Теорема, сформулированная Эйлером, была открыта французским ученым Р. Декартом еще в 1640 г. Затем забыта и переоткрыта Эйлером более чем через 100 лет — в 1752 г.

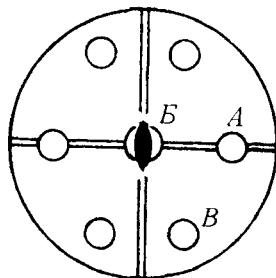


Рис. 4.2. К расчету числа граней частной простой формы

В огранке кристалла могут участвовать грани либо одной простой формы, либо нескольких, образуя в этом случае комбинационные многогранники. Несмотря на бесконечное разнообразие типов комбинационных огранений, число простых форм кристаллов конечно и равно 47, поскольку конечно как число кристаллографических групп симметрии (32), так и число различных положений граней в каждой из этих групп. Очевидно, что в одном классе (группе) может быть несколько принципиально разных частных положений и только одно общее. Именно поэтому общая простая форма служит характеристикой данного класса симметрии, в частности передает ему свое название.

В названиях кристаллографических форм часто отражены число граней и их форма¹. Однако надо иметь в виду, что в комбинационных кристаллах очертание грани может быть сильно искажено, что в значительной степени затрудняет идентификацию простой формы, к которой относятся эти грани.

¹ В основу названий многих простых форм положены греческие слова, обозначающие число граней, или термины, описывающие геометрические объекты:

μονο (моно) — один;

δι (ди) — дважды;

τρι (три) — три, трижды;

тетра (тетра) — четыре, четырежды;

πεντα (пента) — пять, пятью;

εξα (гекса) — шесть, шестью;

окта (окта) — восемь, восемью;

δεκα (дека) — десять;

δωδεκα (додека) — двенадцать;

εδρα (эдра) — грань;

γωνια (гония) — угол;

πιναξ (пинакс) — дощечка;

κλινω (клино) — наклоняю;

δηαληνοξ (скаленос) — разносторонний треугольник;

τραπεξα (трапеца) — неправильный четырехугольник.

4.2. ВЫВОД ПРОСТЫХ ФОРМ КРИСТАЛЛОВ В КЛАССАХ НИЗШЕЙ И СРЕДНЕЙ КАТЕГОРИЙ

Простые формы можно получить размножением исходной грани, задаваемой в разные положения относительно элементов симметрии того или иного класса.

В классах, содержащих единственное особое направление — C_n , C_{nh} , S_{2n} , представленное осью симметрии того или иного порядка (например, в классе C_3 , рис. 4.3а), грань может занимать три принципиально различных положения: перпендикулярно этому направлению (грань 1), параллельно (грань 2) или наклонно (грань 3), порождая при этом три типа простых форм. Грани первых двух позиций оказываются зафиксированными относительно особого направления и поэтому создают частные простые формы, наклонные незафиксированные грани (грани общего положения) — общие простые формы.

В классах C_{nv} , D_n , D_{nh} , D_{nd} , содержащих помимо главного еще и побочные особые направления, перпендикулярные главному, появляются дополнительные относительно побочных элементов симметрии позиции. Причем если побочные направления — оси 2-го порядка (I_2) или нормали к зеркальным плоскостям ($\Sigma_2 = P$) — в классе, описывающем симметрию одного кристалла, будут эквивалентны (например, в классе $D_3 = L_3 3L_2$, рис. 4.3б), то частные положения могут занимать не только грани, перпендикулярные или параллельные каким-либо элементам симметрии (грани 1, 2, 3, 4), но и грани (5 и 6), равнонаклонные к этим эквивалентным направлениям. Если побочные особые направления

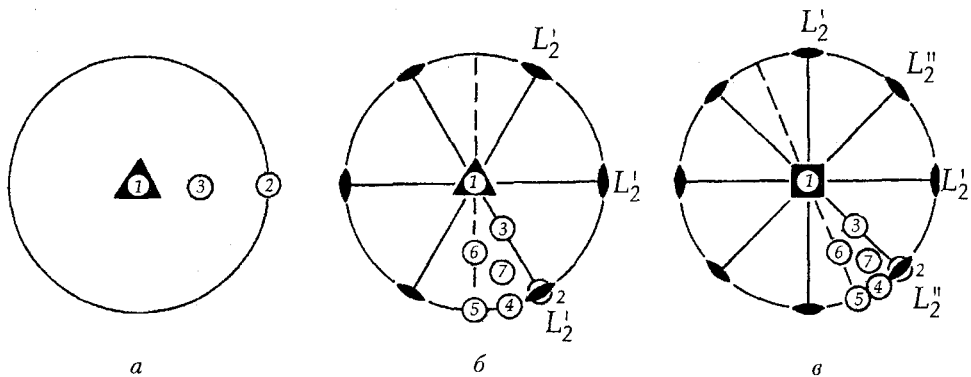


Рис. 4.3. Принципиально разные положения граней в классах: а — с единственным особым направлением — класс L_3 (грань 3 — общего положения); б — с эквивалентными побочными направлениями — класс $L_3 3L_2'$ (грань 6 — частного, грань 7 — общего положения); в — с неэквивалентными побочными направлениями — класс $L_4 2L_2' 2L_2''$ (грани 6 и 7 — общего положения). Штриховой линией показаны биссектрисы углов между горизонтальными осями L_2

неэквивалентны (например, в классе $D_4 = L_4 2L_2' 2L_2''$, рис. 4.3в), то равнонаклонное к ним положение грани ничем не отличается от общего (например, грань 6 от 7).

4.2.1. Простые формы кристаллов в классах $C_n = L_n$

1. Грань 1, перпендикулярная единственной расположенной вертикально поворотной оси L_n (на рис. 4.4 — оси L_4), не размножается этой осью, т. е. остается в единственном числе. Такая одногранная форма независимо от порядка оси называется *моноэдром* (устар. *педион*).

2. Грань 2 (рис. 4.4), параллельная оси L_n , размножаясь этой осью, создает простую форму, грани которой пересекаются по параллельным ребрам, — *n-гональную призму* с правильным *n*-угольником в перпендикулярном к этой оси сечении. Кристаллографические *n*-гональные призмы в зависимости от порядка главной оси могут быть *гексагональными*, *тетрагональными*, *тригональными*. В случае с вертикальной осью 2-го порядка (класс C_2) получаем две параллельные грани — «вырожденную» двугранную *дигональную призму*, называемую *пинакоидом* (рис. 4.5а).

3. Грань 3, расположенная под косым углом к оси L_n , размножаясь ею, образует форму, все грани которой пересекаются в одной лежащей на этой оси точке, — *n-гональную пирамиду*. Так же как и *n*-гональные призмы, *n*-гональные пирамиды различаются своими сечениями, перпендикулярными главной оси L_n : *гексагональная пирамида*, *тетрагональная*, *тригональная*. Если главная ось 2-го порядка, то *дигональная пирамида* вырождается в форму из двух наклонных пересекающихся граней, напоминающую косую «крышу» и называемую *осевым диэдром* (устар. *сфеноид*) (рис. 4.5б).

Очевидно, что в семействе классов $C_n = L_n$ моноэдры и *n*-гональные призмы — частные, а *n*-гональные пирамиды — общие простые формы. И поскольку в любом классе симметрии частные простые формы могут иметь несколько названий, а общая форма — только одна, то каждый класс симметрии по предложению Е. С. Федорова определяется названием присущей ему общей простой формы. Отсюда классы C_n называются *n-гонально-пирамидальными* (например, класс C_3 — *тригонально-пирамидальный*, класс C_2 — *диэдрический осевой*, или *сфеноидальный*). Класс же C_1 , где грань любого положения остается в единственном числе, т. е. образует общую простую форму — *моноэдр*, называется *моноэдрическим*.

4.2.2. 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, проецирующиеся на плоскости симметрии

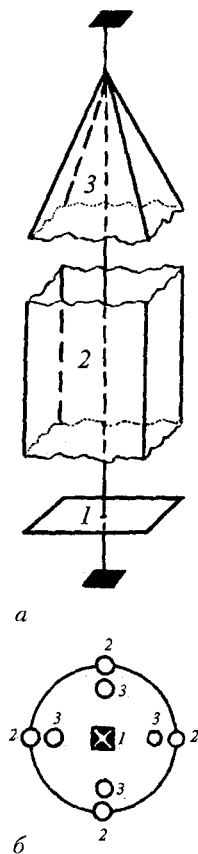


Рис. 4.4. Примеры простых форм в кристалле с единственной осью 4-го порядка (класс L_4):
a – аксонометрия; *б* – гномостереографическая проекция граней простых форм:
 моноэдра (1), тетрагональной призмы (2), тетрагональной пирамиды (3)

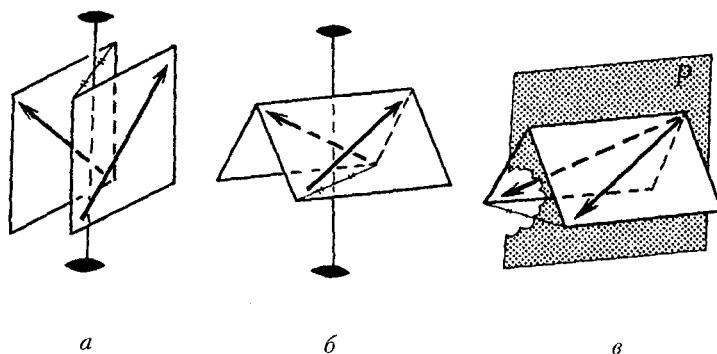


Рис. 4.5. Двугранные простые формы: *a* – пинакоид (класс L_2); *б* – осевой диэдр (сфеноид) (класс L_2); *в* – плоскостной диэдр (дóма) (класс P)

или равнонаклонные к эквивалентным плоскостям симметрии, образуют *n*-гональные призмы, если они параллельны главной оси, и *n*-гональные пирамиды, если наклонны к ней (рис. 4.6а, б). Все перечисленные простые формы в классах C_{nv} являются частными, так как образованы гранями, зафиксированными относительно элементов симметрии.

Однако помимо призм и пирамид с *n*-гональными сечениями в указанных классах есть простые формы, образованные гранями, расположенными под разными (произвольными) углами к эквивалентным плоскостям симметрии. В главных сечениях таких форм при равных сторонах углы равны через один (рис. 4.6в) — это так называемые *ди-n*-гональные сечения. Отсюда и названия образованных такими гранями простых форм — *ди-n*-гональные призмы (частные простые формы) и *ди-n*-гональные пирамиды (общие простые формы).

В классе C_{2v} грани, расположенные параллельно одной из плоскостей и перпендикулярно другой, образуют пинакоид (вырожденную двухгранную призму) (рис. 4.7а), грани же, расположенные наклонно к плоскостям симметрии, образуют в перпендикулярном оси L_2 сечении ромб (рис. 4.7б). Отсюда частная простая форма, образованная гранями, параллельными оси L_2 , называется *ромбической призмой* и общая, образованная наклонными гранями, — *ромбической пирамидой*.

В классе $C_s = P$ грани размножаются лишь отражением в единственной плоскости симметрии, и новой будет лишь общая простая форма, образованная двумя наклонными к плоскости гранями — «прямая крыша», — *диэдр плоскостной* (устар. *дóма*) (рис. 4.5в). Однако *собственная симметрия* такого диэдра, т. е. симметрия отдельно взятой простой формы (формы в «чистом виде»), описываемая точечной группой $L_2 2P = C_{2v}$, не отличается от собственной симметрии диэдра осевого (сфеноида). Поэтому эти две формы чаще не различают, придавая им «нейтральное» название — *диэдр*, тем более что в классе C_{2v} частной простой формой является диэдр, грани которого связаны как осью 2-го порядка, так и плоскостью симметрии.

Классы C_{nv} по их общим простым формам называют *ди-n*-гонально-пирамидальными, класс C_{2v} — *ромбо-пирамидальным*, класс C_s — *диэдрическим плоскостным*.

4.2.3. 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 в классах C_{nh} и D_{nh} останутся лишь призматические формы — *n*-гональные и *ди-n*-гональные призмы. Остальные простые формы получают отражением выведенных ранее в классах C_n и C_{nv} простых форм в горизонтальной плоскости симметрии P_{\perp} , перпендикулярной

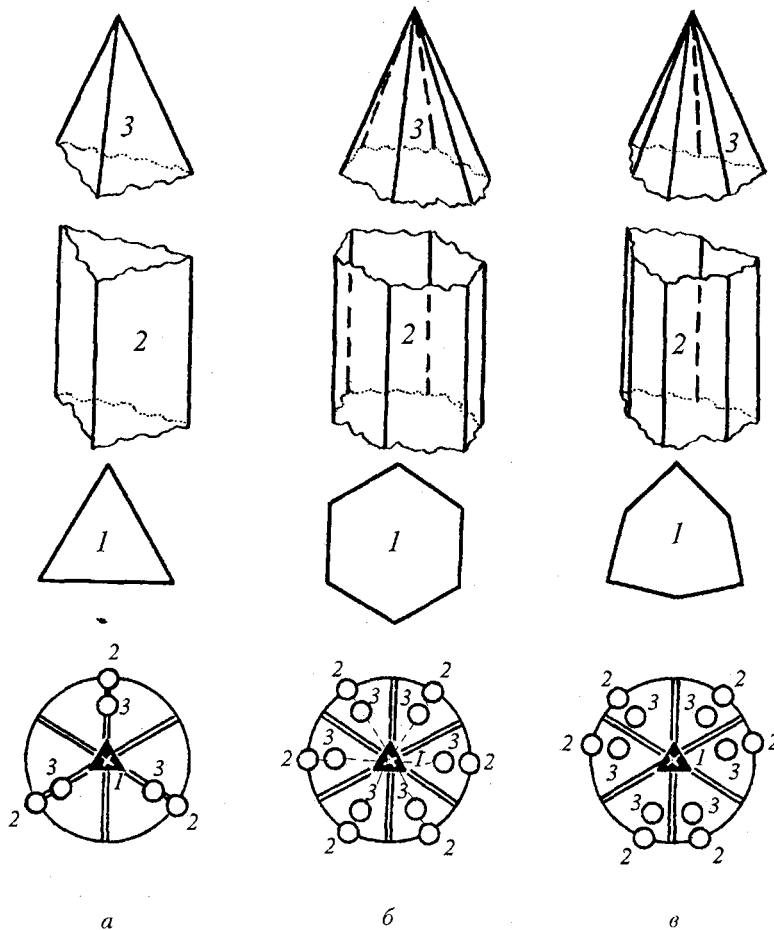


Рис. 4.6. Тригональные (а), гексагональные (б) и дитригональные (в) призмы (2) и пирамиды (3) в классе симметрии C_{3v} , их сечения (1) и гномостереографические проекции граней этих простых форм

главной оси: моноэдры при этом превратятся в *пинакоиды*¹; пирамиды создадут новые, но уже закрытые простые формы — *n-гональные* и *ди-n-гональные бипирамиды*² (рис. 4.8); диэдры из классов L_2 и L_2P пре-

¹ Следует учитывать, что в классе C_{2h} имеется два пинакоида, грани которых различно расположены относительно элементов симметрии: грани одного пинакоида параллельны оси L_2 , грани другого — перпендикулярны.

² При удвоении грани вертикальной плоскостью принято использовать греческую приставку *ди*. При отражении пирамиды в горизонтальной плоскости удобно использовать латинскую приставку *би*, также показывающую удвоение простой формы: пирамида трансформируется в бипирамиду.

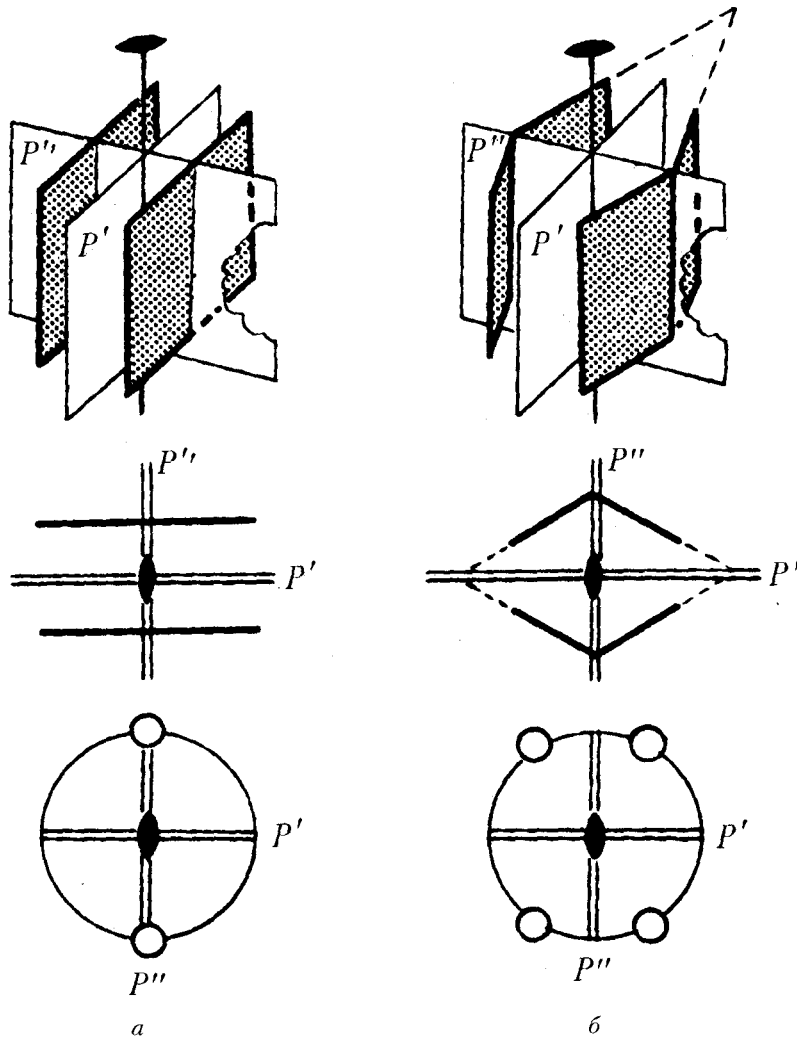


Рис. 4.7. Переход от пинакоида (вырожденной двугранной призмы) (а) к ромбической призме (б), их сечения и стереограммы

вратятся в простую форму из четырех попарно параллельных граней, пересекающихся по параллельным ребрам, т. е. призму с ромбическим сечением — *ромбическую призму* (лежащую на боку), геометрически подобную выведенной ранее в классе C_{2v} .

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

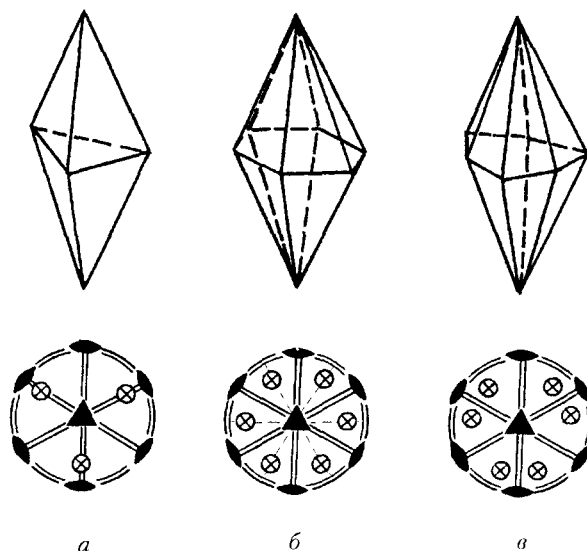


Рис. 4.8. Закрытые простые формы в классе D_{3h} : тригональная (а), гексагональная (б) и дитригональная (в) бипирамиды и их стереограммы

4.2.4. Простые формы кристаллов в классах $D_n = L_n \Pi L_2$

Без изменений из бипирамидальных классов C_{nh} и D_{nh} в группы D_n переходят такие формы, грани которых либо перпендикулярны, либо параллельны главной оси симметрии, — это *пинакоиды* и *n-гональные* или *ди-n-гональные призмы* (позиции 1, 2, 4, 5 на рис. 4.3а и б). Грани в позиции 3 также дадут уже выведенные ранее формы — *n-гональные бипирамиды*. Однако «удвоение» граней пирамид происходит в классах D_n не за счет отражения в горизонтальной плоскости симметрии, как в классах C_{nh} и D_{nh} , а за счет поворота вокруг горизонтальной оси L_2 . Обратим внимание на то, что в классе $D_2 = 3L_2$ грань в позиции 3 даст также уже выведенную в классах C_{2h} и D_{2h} простую форму — *ромбическую призму*.

Семейство новых простых форм в классах D_n дадут грани общего положения (позиция 7 на рис. 4.3б и позиции 6 и 7 на рис. 4.3в) — это *n-гональные трапецоэдры* с гранями в форме неправильных четырехугольников (от греч. *трапеца* (трапеза) — стол, неправильный четырехугольник) (рис. 4.9). Если в бипирамидах верхняя пирамида располагается четко над нижней, то в трапецоэдрах они связаны друг с другом поворотом вокруг горизонтальной оси 2-го порядка и в проекции на перпендикулярную главной оси плоскость оказываются повернутыми одна относительно другой на произвольный угол, т. е. угол, не фиксированный симметрическими операциями данного класса. Это является признаком, облегчающим распознавание трапецоэдрических форм в комбинационных кристаллах (рис. 4.9).

В классе D_2 четырехугольная форма грани общего положения «вырождается» в разносторонний треугольник, являющийся гранью так называемого *ромбического тетраэдра*, в котором две верхние грани относительно двух нижних повернуты вокруг вертикальной оси 2-го порядка на произвольный угол (рис. 4.9в).

Поскольку верхняя пирамида многогранника в классах D_n может быть повернута относительно нижней по часовой стрелке или в противоположном направлении, то и трапецоэдры соответственно могут быть «правыми» и «левыми», т. е. *энантиоморфными* (рис. 4.9а, в). Такие простые формы встречаются лишь в классах, не содержащих операций симметрии II рода (см. параграф 2.2.1).

В классе D_3 с нечетным порядком главной оси кроме тригональных бипирамиды и трапецоэдра появляется новая простая форма, образованная гранями, равнонаклонными к эквивалентным горизонтальным осям L_2 , т. е. каждая верхняя грань расположена симметрично относительно двух нижних граней (позиция 6 на рис. 4.3б). Такая частная простая форма — как бы «симметризованный трапецоэдр» — носит название *ромбоэдра*, что связано с формой граней этой простой формы в виде ромбов (рис. 4.9б). В классах D_4 и D_6 грани, расположенные симметрично относительно двух нижних, оказываются гранями общего положения, так как они хотя и равнонаклонны, но к неэквивалентным осям 2-го порядка;

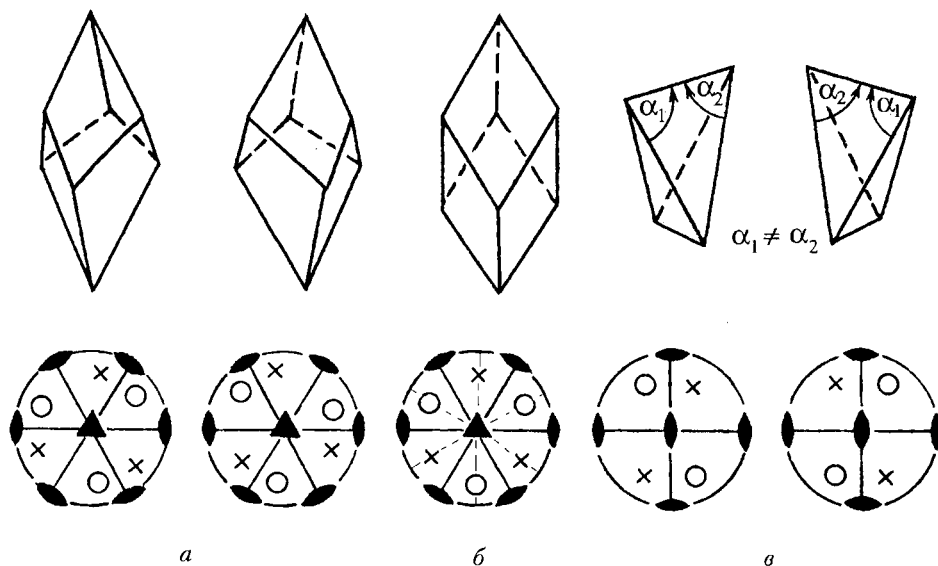


Рис. 4.9. Простые формы класса D_3 и их стереограммы: правый и левый тригональные трапецоэдры (а), ромбоэдр (симметризованный трапецоэдр) (б) и класса D_2 : левый и правый ромбические тетраэдры («вырожденные» дигональные трапецоэдры) (в)

отсюда названия образованных такими гранями общих простых форм — трапецэдры — соответственно тетрагональный и гексагональный.

В соответствии с названиями общих простых форм классы D_n называют n -гонально-трапецэдрическими. Класс D_2 обычно называют ромбо-тетраэдрическим.

4.2.5. Простые формы кристаллов в классах $S_{2n} = \Phi_{2n}, \Phi_{4n}, \Phi_{6n}$

Кристаллографическими классами, не повторяющими уже рассмотренные комбинации элементов симметрии, будут $S_2 = \mathcal{L}_2 = C$, $S_4 = \mathcal{L}_4$, $S_6 = \mathcal{L}_3C$. Размножив грани, перпендикулярные или параллельные главной оси, убеждаемся, что интересной в указанных классах будет лишь общая позиция исходной грани. Зеркальный поворот располагает верхние грани симметрично относительно нижних. В классе S_6 это не что иное, как ромбоэдр (рис. 4.10а), выведенный ранее как частная форма в классе D_3 (рис. 4.9б). В классе S_4 получаем четырехгранник, в котором две верхние грани развернуты относительно двух нижних на 90° , — тетрагональный тетраэдр; его грани — равнобедренные треугольники (рис. 4.10б). Следует отметить, что, несмотря на то что ромбоэдр и тетрагональный тетраэдр получены как общие простые формы в классах S_6 и S_4 соответственно, их собственная симметрия значительно выше и описывается для ромбоэдра группой симметрии $\mathcal{L}_33L_23P = D_{3d}$, а для тетрагонального тетраэдра — $\mathcal{L}_42L_22P = D_{2d}$. В классе S_2 (только с центром инверсии) имеются лишь общие простые формы — пинакоиды, образованные двумя параллельными гранями.

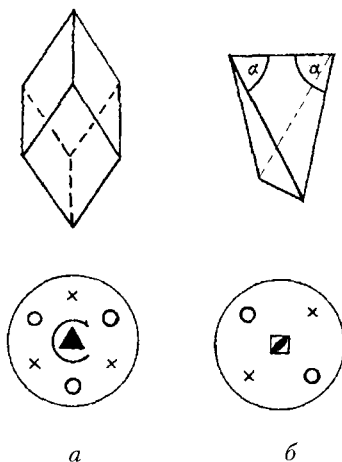


Рис. 4.10. Общие формы классов S_{2n} : а — ромбоэдр (класс S_6); б — тетрагональный тетраэдр (класс S_4)

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

4.2.6. Простые формы кристаллов в классах $D_{nd} = \overline{C}_{2n} \cdot nL_2 \cdot nP_{\parallel}$

В классах D_{nd} ромбоэдр (D_{3d}) и тетрагональный тетраэдр (D_{2d}) называются (в отличие от подобных простых форм в классах S_6 и S_4 соответственно) частными формами, так как их грани перпендикулярны плоскостям симметрии. Будучи выведенными в общее положение, грани этих простых форм удваиваются — преломляются, образуя новые простые формы — *n-гональные скаленоэдры* (греч. *скалена* — разносторонний треугольник) (рис. 4.11). Причем каждая из верхних пар граней расположена симметрично между двумя парами нижних граней.

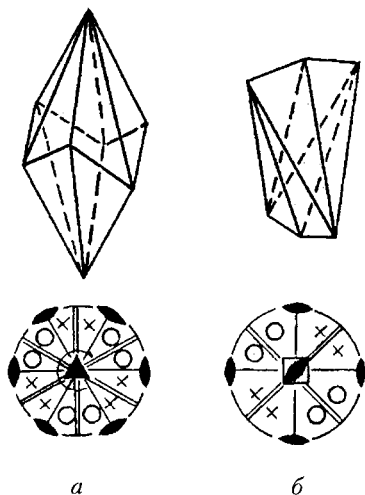


Рис. 4.11. Общие формы классов D_{nd} : а — тригональный скаленоэдр (класс D_{3d}); б — тетрагональный скаленоэдр (класс D_{2d})

В кристаллах возможны лишь две скаленоэдрические формы: *тригональный скаленоэдр* (преломленный ромбоэдр) с главной осью $L_6 = L_3$ (в классе D_{3d}) (рис. 4.11а) и *тетрагональный скаленоэдр* (преломленный тетрагональный тетраэдр) с главной осью $L_4 = L_4$ (в классе D_{2d}) (рис. 4.11б).

Классы D_{nd} называют *n-гонально-скаленоэдрическими*.

Итак, в итоге нами выведены 32 простые формы кристаллов низшей и средней категорий.

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

Простые формы кристаллов кубической сингонии, так же как и кристаллов низшей и средней категорий, можно вывести, задавая исходную грань в различные положения относительно элементов симметрии соответствующих классов. Однако из-за большого числа симметрических

операций в кубических группах такой путь окажется слишком громоздким. Более изящен и прост способ Н. В. Белова, предложившего осуществить вывод простых форм кристаллов кубической сингонии как производных от простейших основных форм (рис. 4.12).

4.3.1. Основные простые формы $\{100\}$, $\{111\}$, $\{11\bar{1}\}$ и $\{110\}$

Основные простые формы кубических кристаллов — это простейшие кристаллографические фигуры с несколькими осями высшего порядка, не имеющие осей 5-го порядка: *куб (гексаэдр)*, *октаэдр*, *тетраэдр* и *ромбододекаэдр* (см. рис. 1.7 и 2.45). Грани этих простых форм занимают строго фиксированное положение, как бы подчеркивая основные особые направления классов кубической сингонии — три координатные оси симметрии, четыре равнонаклонные к ним оси 3-го порядка и шесть диагональных особых направлений.

Грани, перпендикулярные координатным направлениям, во всех пяти классах кубической системы образуют *куб (гексаэдр)* с символами граней $\{100\}$ (рис. 4.13). Задание граней, перпендикулярных осям 3-го порядка, приводит в классах $m\bar{3}m$, 432 , $m\bar{3}$ с биполярными осями 3-го порядка к возникновению *октаэдра* — простой формы из восьми треугольных граней с символами $\{111\}$. В классах же $\bar{4}3m$ и 23 грани, перпендикулярные теперь уже полярным тройным осям, образуют *тетраэдр* с четырьмя также треугольными гранями с символами $\{111\}$ и $\{11\bar{1}\}$. Четвертой постоянной формой можно считать 12-гранную простую форму — *ромбододекаэдр*, грани которого с символами $\{110\}$ равнонаклонны к двум координатным осям и параллельны третьей, т. е. занимают (как и грани трех основных форм) также строго фиксированное положение. Ромбододекаэдр, так же как и гексаэдр, встречается во всех пяти классах кубической сингонии.

Остальные простые формы кубических кристаллов выводятся из перечисленных основных форм путем вывода их из строго фиксированных

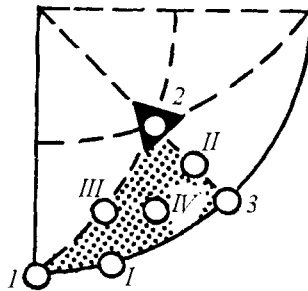


Рис. 4.12. Различные позиции граней на стереограмме кубических классов симметрии. Грани основных простых форм: 1 — гексаэдра (100), 2 — октаэдра или тетраэдра (111) и 3 — ромбододекаэдра (110); грани производных форм: I — $\{hk0\}$, II — $\{hhl\}$, III — $\{hll\}$, IV — $\{hkl\}$ ($h > k > l$)

позиций, что выражается в «наращивании» на их гранях «пирамидок» — двух-, трех-, четырех- или шестискатных «крыш», допускаемых плоскостной симметрией граней.

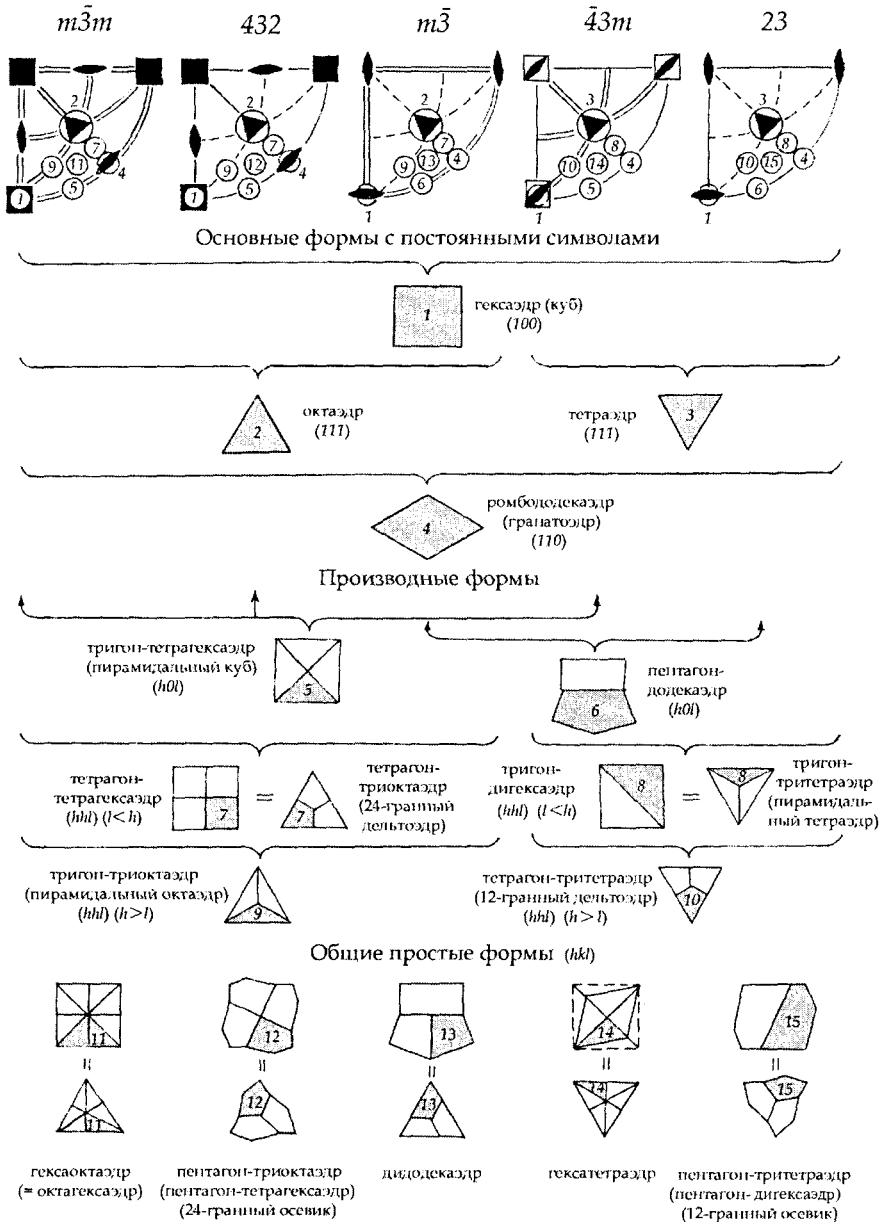


Рис. 4.13. Схема вывода простых форм кристаллов кубической сингонии

4.3.2. Простые формы $\{hk0\}$ – производные куба (гексаэдра)

Если грань гексаэдра перевести из положения (100) в положение $(hk0)$, то ее симметрия понизится либо в четыре, либо в два раза и соответственно увеличится по сравнению с числом граней гексаэдра (6) число граней простой формы: в четыре раза в классах $m\bar{3}m$, 432 , $\bar{4}3m$ и в два – в классах $m\bar{3}$ и 23 . Таким образом, вместо каждой квадратной грани гексаэдра появится либо четырехгранная пирамида, либо двухскатная крыша (см. рис. 4.13). Двдцатичетырехгранная ($6 \times 4 = 24$) форма $\{hk0\}$ называется *тригон-тетрагексаэдром*¹. Очень выразительно и классическое ее название – *пирамидальный куб* (рис. 4.14б–д).

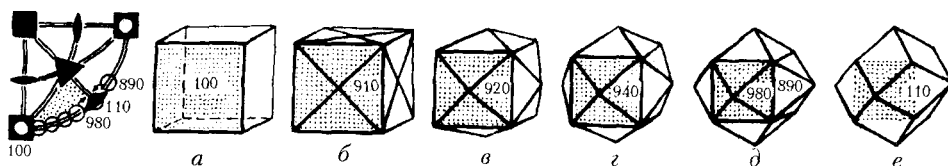


Рис. 4.14. Тригон-тетрагексаэдр и его генезис в классе $m\bar{3}m$

Двенадцатигранная форма может быть названа соответственно *пентагон-дигексаэдром*, так как ее грани имеют форму неправильных пятиугольников, но поскольку по-гречески *додека* – двенадцать, то эту простую форму обычно называют *пентагон-додекаэдром* (рис. 4.15б–д).

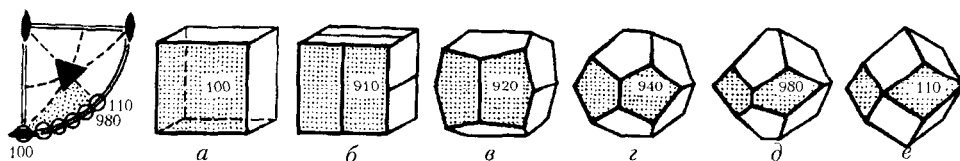


Рис. 4.15. Пентагон-додекаэдр и его генезис в классе $m\bar{3}$

Четырехгранные пирамиды и двухскатные «крыши», образовавшиеся на грани гексаэдра (куба), могут менять свою крутизну в зависимости от

¹ Названия большинства производных простых форм кристаллов кубической сингонии строятся по следующей схеме:

- ♦ сначала характеризуется *форма грани*: *тригон* – треугольная, *тетрагон* – четырехугольная, *пентагон* – пятиугольная;
- ♦ затем фиксируется *количество граней*, заменивших исходную грань основной простой формы;
- ♦ указывается название простой формы, на основе которой выводится полученная производная форма. Например, *тригон-тетрагексаэдр* – простая форма с гранями треугольной формы, грань исходной формы – *гексаэдра* – учетверилась и т. д.

соотношения индексов h и k . По мере перемещения проекции грани от положения (100) к (110) индексы h и k будут все более выравниваться и при $h = k$ ($hk0$) = (110) возникнет одна из основных форм — *ромбододекаэдр*. При этом вначале индекс h будет существенно больше k (например, $(hk0) = (910)$). В результате этого облик всей формы окажется кубическим, так как пирамиды на грани куба будут очень пологими. При сближении значений h и k (например, $(910) \rightarrow (920) \rightarrow (940) \rightarrow (980) \rightarrow (990)$) пирамиды будут становиться все круче и при равенстве $h = k$ в первом случае (рис. 4.14д, е) стереографические проекции двух треугольных граней предельно крутого тетрагексаэдра сольются в одну ромбовидную грань: $(980) \rightarrow (110) \leftarrow (890)$ (количество граней при этом сократится вдвое — $24 : 2 = 12$), во втором — грани пятиугольной формы трансформируются в ромбы (рис. 4.15д, е), но количество граней (12) при этом сохранится. В итоге грани полученного ромбододекаэдра окажутся равнонаклонны к двум координатным осям и параллельны третьей, т. е. займут строго фиксированное положение.

4.3.3. Простые формы $\{hhl\}$ ($h > l$) — производные октаэдра и тетраэдра

Если в качестве исходной взять грань октаэдра или тетраэдра с символом (111) и сместить ее в направлении к грани ромбододекаэдра (110), то символ такой грани в общем виде запишется как (hhl) (где $h > l$), количество же граней при этом увеличится под действием оси 3-го порядка в три раза.

В классах $m\bar{3}m$, 432 , $m\bar{3}$ вместо грани октаэдра возникнет трехгранная пирамидка из треугольных граней, и форма полученного 24-гранника ($8 \cdot 3 = 24$) будет называться *тригон-триоктаэдром* (или *пирамидальным октаэдром*) (рис. 4.16 б–г). Вместо грани тетраэдра в классах $\bar{4}3m$ и 23 образуется пирамидка из четырехугольных граней, отсюда обычное название этой 12-гранной ($4 \cdot 3 = 12$) простой формы — *тетрагон-три-тетраэдр* (рис. 4.17б–д), но ее также называют *12-гранным дельтоэдром*, так как грань состоит как бы из двух «дельт».

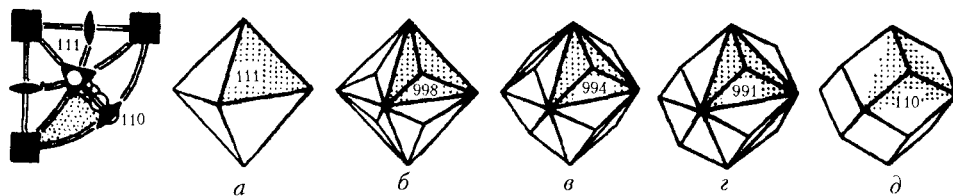
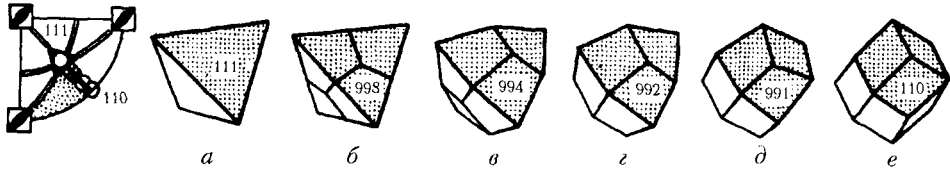


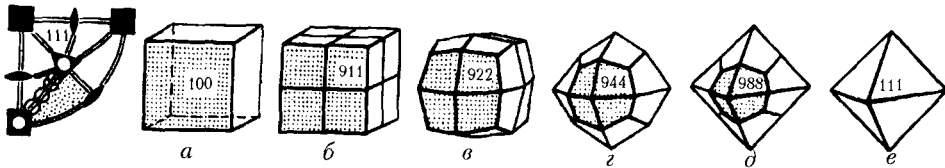
Рис. 4.16. Тригон-триоктаэдр и его генезис в классе $m\bar{3}m$

Предельное увеличение крутизны пирамидок этих производных форм скажется на изменении символов их граней: $(111) \rightarrow (998) \rightarrow (994) \rightarrow (991) \rightarrow (110)$ и в конечном итоге приведет к уже известной простой форме с постоянным символом — *ромбододекаэдру* (рис. 4.16 и 4.17).

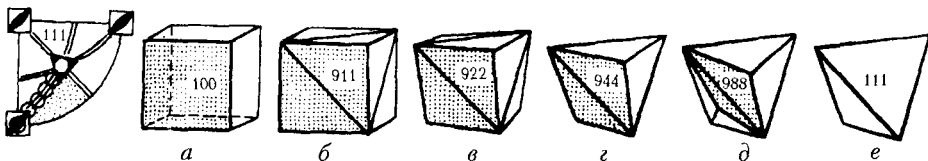
Рис. 4.17. Тетрагон-тритетраэдр и его генезис в классе $\bar{4}3m$

4.3.4. Простые формы $\{hll\}$ ($h > l$) – производные октаэдра (тетраэдра) или гексаэдра

Переводя грань с символом (111) в положение (hll) (где $h > l$), т. е. в направлении к грани гексаэдра (100), в классах $m\bar{3}m$, 432 , $m\bar{3}$ вместо грани октаэдра получим трехгранную пирамидку из четырехугольных граней. Такая 24-гранная форма называется *тетрагон-триоктаэдром* или *24-гранным дельтоэдром* (рис. 4.18б–д). В классах $\bar{4}3m$ и 23 , где грань (111) принадлежит тетраэдру, получим 12-гранную форму – *тригон-тритетраэдр*, называемый также *пирамидальным тетраэдром* (рис. 4.19б–д).

Рис. 4.18. Тетрагон-триоктаэдр и его генезис от октаэдра и куба в классе $m\bar{3}m$

Эти же простые формы можно получить и как производные гексаэдра $\{100\}$ (рис. 4.18 и 4.19). 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 в том случае, когда в символе $\{hll\}$ индекс h существенно больше l , т. е. символ этой простой формы приближается к символу грани гексаэдра $\{100\}$ (например, (911)). Однако при $\{hll\} = \{988\}$, где индексы h и l близки, 24-гранную простую форму логичнее назвать на основе грани октаэдра $\{111\}$ – *тетрагон-триоктаэдром*.

Рис. 4.19. Тригон-тритетраэдр и его генезис от куба и тетраэдра в классе $\bar{4}3m$

В классах $\bar{4}3m$ и 23 вместо грани гексаэдра образуется двухскатная «крыша» (рис. 4.19), и возникшую в этом случае форму можно было бы назвать *тригон-дигексаэдром* (особенно если в ее символе $h \gg l$). Однако наиболее распространенное название этой простой формы — *тригон-тритетраэдр*, — по существу, оправдывается лишь в том случае, когда в символе $\{hll\}$ $h \approx l$.

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

Класс $m\bar{3}m$. Общую простую форму в этом классе можно получить либо на основе грани октаэдра, либо грани гексаэдра (рис. 4.20). Если в общее положение (hkl) перевести грань октаэдра (111) , то она под действием диагональных плоскостей симметрии ушестерится, в результате чего возникнет 48-гранник ($8 \cdot 6 = 48$) (рис. 4.20д). Если же данную простую форму получать на основе гексаэдра (100) , то на каждой его грани возникнет восьмигранная пирамида, т. е. вновь получим 48-гранник ($6 \cdot 8 = 48$) (рис. 4.20б). Однако подобные реализованные в кристаллах простые формы, как правило, имеют октаэдрический габитус ($h \approx k \approx l$), поэтому общепринятое название этой простой формы — *гексаоктаэдр*, хотя при $\{hkl\}$, где $(k \approx l) \ll h$, предпочтительнее было бы назвать эту форму *октагексаэдром*. Как видим, в характеристике формы грани данной простой формы в приставке *тригон* нет надобности, так как эта единственная 48-гранная простая форма может иметь только треугольные грани.

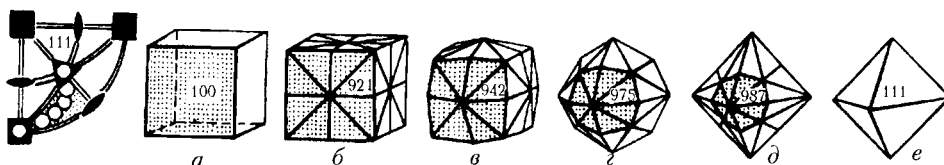


Рис. 4.20. Общая форма в классе $m\bar{3}m$ — сорокавосьмигранник = гексаоктаэдр = октагексаэдр — и его генезис

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

Класс $\bar{4}3m$. Общую простую форму в этом классе можно получить, переведя грань тетраэдра (111) в общее положение, при этом на треугольной грани тетраэдра возникнет шестигранная пирамидка. Отсюда наиболее распространенное название этой формы — *гексатетраэдр* (рис. 4.21г, д), хотя эту простую форму можно считать производной гексаэдра и называть тригон-тетрагексаэдром (особенно при $(h \approx l) \ll h$) (рис. 4.21б, в), однако это название уже использовано в характеристике частных простых форм.

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

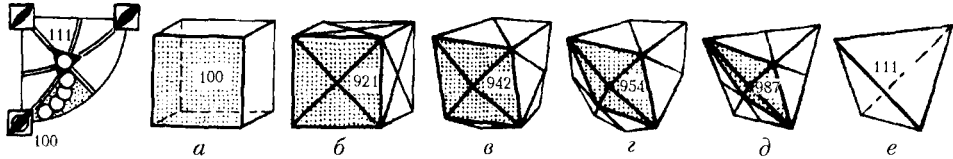


Рис. 4.21. Общая простая форма в классе $\bar{4}3m$ — гексатетраэдр — и его генезис

Класс $m\bar{3}$. Общую форму этого класса логично рассматривать как «вторичную» производную от гексаэдра: сначала грань куба (100) выведи на координатную плоскость, получив при этом пентагон-додекаэдр ($hk0$) (рис. 4.22б, в), и затем уже вывести ее в общее положение. В результате пятиугольная грань пентагон-додекаэдра удвоится (сломается) координатной плоскостью, что приведет к 24-граннику — преломленному пентагон-додекаэдру, который обычно называют *дидодекаэдром* (рис. 4.22г–е). Эту же форму можно считать и производной октаэдра, получив вместо одной треугольной грани три четырехугольных. Однако название *тетрагон-триоктаэдр* и в этом случае оказывается уже использованным для частной простой формы.

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

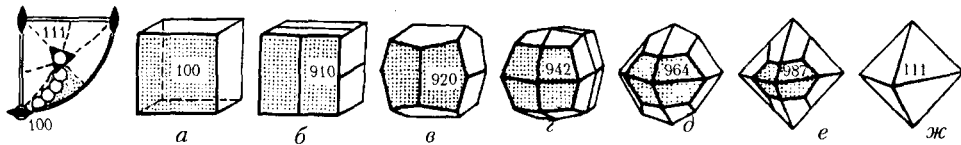


Рис. 4.22. Общая простая форма класса $m\bar{3}$ — дидодекаэдр — и его генезис

Классы 432 и 23 . Это старшие (наиболее симметричные) кристаллографические осевые классы. Общие формы в кристаллах такой симметрии можно получить на основе грани куба, октаэдра или тетраэдра. При этом в классе 432 вместо грани гексаэдра возникают четырехгранные пирамидки с пятиугольными гранями (рис. 4.23в) либо трехгранные вместо грани октаэдра (рис. 4.23г). Полученная 24-гранная форма (в классе 432) называется *пентагон-триоктаэдром* (*24-гранным гироздром* или *осевиком*, от греч. *гира* — ось) (рис. 4.23) или, при ($k \approx l$) $\ll h$, — пентагон-тетрагексаэдром.

В классе 23 грань куба трансформируется в две также пятиугольные грани. Если как вариант эту простую форму получать на основе грани тетраэдра, то вместо одной его грани возникнет пирамидка из трех граней, т. е. *12-гранный осевик*, или *гироздр*, с современным названием *пентагон-тритетраэдр* (рис. 4.24г, д). Если же данную простую форму рассматривать как производную от гексаэдра при ($k \approx l$) $\ll h$, ее можно было бы назвать «несимметричным» *пентагон-дигексаэдром* (рис. 4.24в).

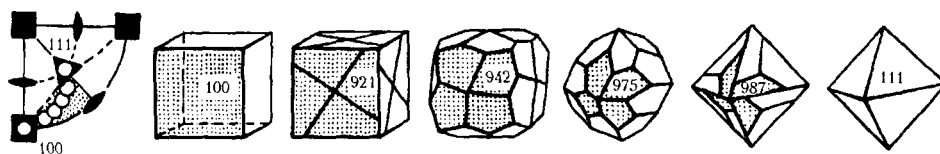


Рис. 4.23. Общая простая форма класса 432 — пентагон-триоктаэдр (24-гранный осевик) — и его генезис

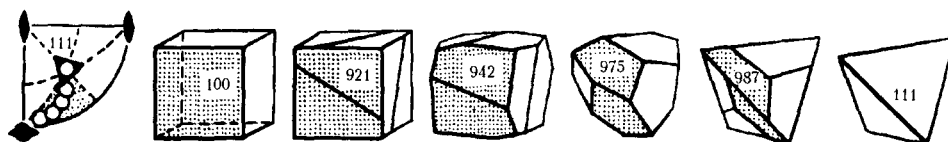


Рис. 4.24. Общая простая форма класса 23 — пентагон-тритетраэдр (12-гранный осевик) и его генезис

Класс 432 называют *пентагон-триоктаэдрическим*, а класс 23 — *пентагон-тритетраэдрическим*.

Вывод 15 простых форм кубической сингонии удобно представить в виде схемы, изображенной на рис. 4.13.

При определении названий простых форм кристаллов кубической сингонии, в которых используются характеристики форм граней — приставки «тригон-», «тетрагон-», «пентагон-», а также в кристаллах низшей и средней категорий — приставки «ромбо-», «трапеца-», «скалена-» и т. д., надо иметь в виду, что такое название составить легко, если в огранке кристалла участвуют грани лишь одной простой формы. Если же кристалл комбинационный, т. е. является комбинацией нескольких простых форм, то истинные очертания граней каждой простой формы могут быть сильно искажены. В этом случае их «ложная» форма не может входить в название той или иной простой формы (рис. 4.25). В таких случаях надежнее обратиться к стереографической проекции комбинационного кристалла и с ее помощью получить сведения и о симметрии кристалла, и о взаимном расположении граней каждой простой формы, участвующей в огранке кристалла, что позволит правильно составить название той или иной простой формы.

Как было показано выше, одна и та же простая форма может встречаться в различных классах симметрии, причем в одном классе форма может быть частной, а в другом — общей (например, ромбоэдр в классе $\bar{3}m$ — частная форма, а в классе $\bar{3}$ — общая). Поэтому, естественно, грани одной (по названию) формы могут отличаться по своей симметрии. Например, диэдр может быть осевым или плоскостным (см. рис. 4.5), а моноэдр может быть реализован в десяти различных классах. У реальных кристаллов это различие выступает при изучении физических свойств

поверхностей граней, и в первую очередь фигур их роста (см. параграф 5.8.1), растворения, травления и других особенностей скульптуры граней. Например, гексаэдры, как отметил А. В. Шубников, могут иметь различную по симметрии штриховку граней в соответствии с пятью видами симметрии кубической сингонии (рис. 4.26).

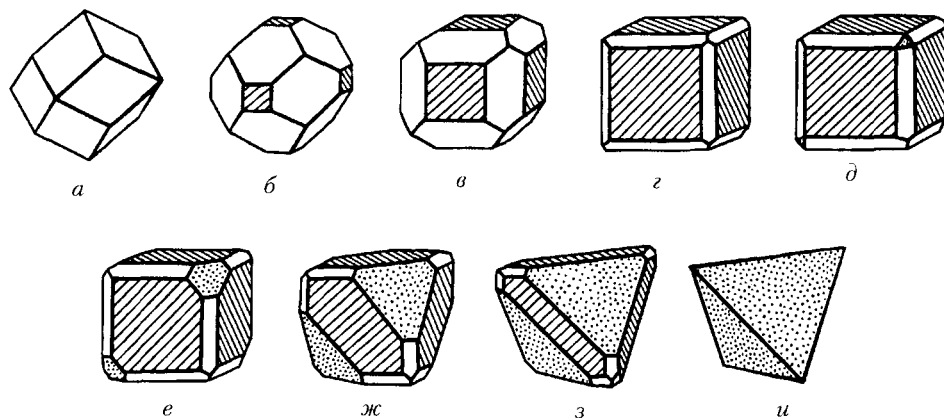


Рис. 4.25. Переход от простой формы ромбододекаэдра через его комбинации с гексаэдром и тетраэдром к простой форме — тетраэдру, иллюстрирующий искаженные очертания граней простой формы в комбинационном кристалле

Учет симметрии простых форм, а следовательно, и их физических свойств позволил кристаллохимику Г. Б. Бокию (1909–2002) увеличить общее число простых форм с 47 до 146 физически различных форм, а при учете энантиоморфных пар — до 193. Если же учесть тот факт, что в классах с полярными направлениями параллельные друг другу грани с символами (hkl) и $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ могут не выводиться друг из друга операциями симметрии класса и образовывать так называемые *положительные* и *отрицательные* формы, то число простых форм будет 318 (например, грани положительного (111) и отрицательного $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ тетраэдров в классе 23).

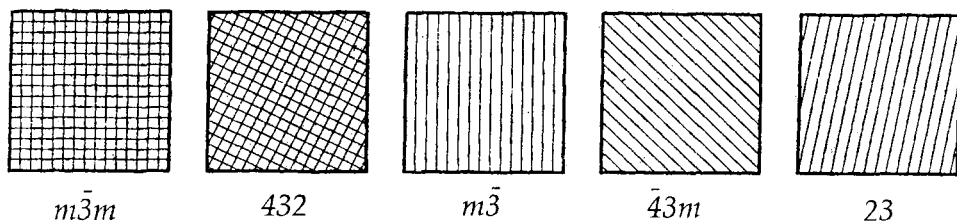


Рис. 4.26. Собственная симметрия граней пяти разновидностей куба, принадлежащих пяти классам кубической сингонии (по А. В. Шубникову)

4.4. ГОНИОМЕТРИЯ

Первый эмпирический закон кристаллографии — закон постоянства углов, открытый еще в XVII в. Н. Стеноном, послужил основой и первого кристаллографического метода — *гонометрии* (от греч. *го́ния* (ῥῶνις) — угол, *метро* — меряю) — метода измерения углов между гранями кристаллов, долгое время являвшегося основным при изучении огранки кристаллов. С помощью первого примитивного приспособления — *прикладного гониометра М. Каранжо*, сконструированного в 1772 г. (см. рис. 1.23), можно измерять углы между гранями достаточно крупных (более 0,5 см) и хорошо ограненных кристаллов с точностью до $0,5^\circ$. Не повысили точность измерения и более совершенные модели прикладных *одно- и двукружных гониометров* (рис. 4.27), недостатком которых, в частности, явились жесткая фиксация исследуемого кристалла в первом случае, а следовательно, необходимость его переклеивания для измерения углов между гранями разных поясов, а также требования к размеру кристаллов. Такие гониометры применяются в тех случаях, когда большой размер кристалла или несовершенство поверхности его граней не позволяют провести более точные измерения.

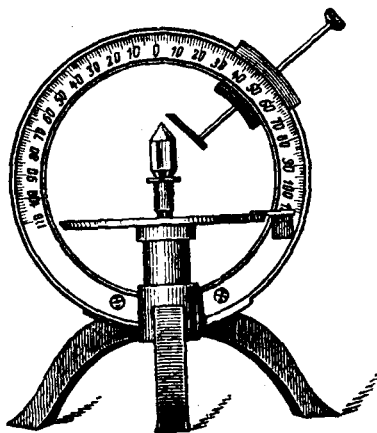


Рис. 4.27. Прикладной двукружный гониометр Гольдшмидта

Позднее были созданы *оптические отражательные гониометры*, с помощью которых стало возможным исследовать более мелкие кристаллики с блестящими гранями. Принцип работы на таком гониометре, схема которого показана на рис. 4.28, заключается в получении последовательных отражений световых лучей от граней кристалла и в их регистрации. Узкий пучок света, пройдя коллиматор, падает на грань кристалла. Если отразившийся луч попадает в зрительную трубу, это значит, что нормаль KN_1 к отражающей грани кристалла (рис. 4.29) совпала с биссектрисой

угла между падающим и отраженным от грани кристалла лучами. Зафиксировав положение лимба (рис. 4.28) 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.

Если гониометр снабжен двумя лимбами — вертикальным и горизонтальным, каждый со своей осью вращения, то в результате измерения любая грань кристалла может быть зафиксирована соответствующими значениями сферических координат ϕ по горизонтальному и ρ по вертикальному лимбам. Оба лимба снабжены нониусами, позволяющими получать отсчеты с точностью до $0,5'$.

Большой вклад в развитие методики гониометрических исследований кристаллов и использование их результатов внесли *Н. И. Кокшаров* (1818–1892), *В. Гольдшмидт* (1853–1933), составивший многотомный

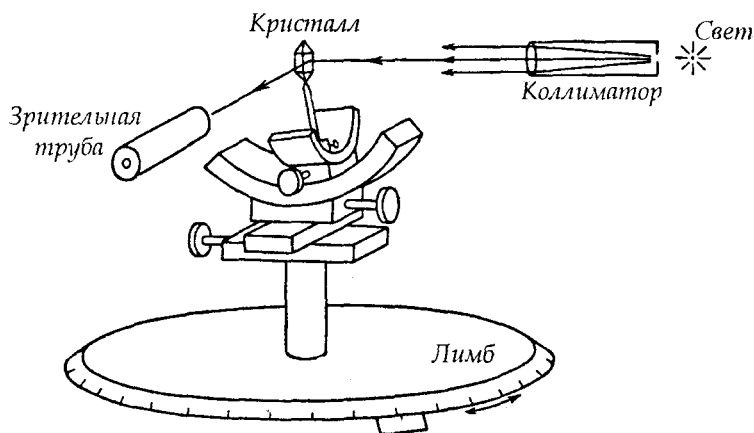


Рис. 4.28. Принципиальная схема действия отражательного гониометра

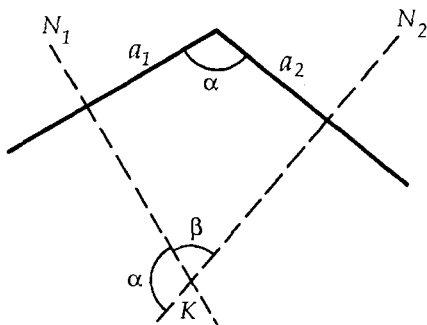


Рис. 4.29. Соотношение углов между гранями кристалла и нормальными к ним

«Атлас форм кристаллов», Е. С. Федоров, внедривший вместе с В. Гольдшмидтом в 1893 г. в практику *двукружный отражательный (теодолитный) гониометр*, а также *Е. Е. Флинт* (1887–1978).

В настоящее время широко используются две модели двукружных 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 каждой грани кристалла — позволяют, с одной стороны, рассчитать основные характеристики кристаллов: их симметрию, символы граней и ребер и в конечном счете геометрические константы кристаллов (см. параграф 3.1), а с другой, построив гномостереографическую проекцию исследуемого кристалла, на ее основе воссоздать (вычертить) его общий вид.

Ниже в качестве примера приведен один из основанных на законе поясов приемов вычерчивания кристалла, представляющего собой комбинацию двух простых форм — куба и ромбододекаэдра (рис. 4.30).

На первом этапе строят *ортогональную проекцию кристалла* (рис. 4.30б), т. е. вид на кристалл сверху вдоль оси c , для чего на стереограмме (рис. 4.30а) 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 линии (проекции вертикальных граней), оконтуривающие ортогональную проекцию кристалла, т. е. линии c_1 и c_3 (рис. 4.30б) (проведенные перпендикулярно диаметру c_1-c_3 , рис. 4.30а), линии c_2 и c_4 (рис. 4.30б) (перпендикулярные диаметру c_2-c_4 , рис. 4.30а), d_1 и d_7 , d_5 и d_6 , перпендикулярные диаметрам d_1-d_7 , d_5-d_6 соответственно. Затем в виде взаимно параллельных линий проецируются ребра между гранями каждой зоны (например, между гранями c_1 , d , c , d_3 , c_3 и т. д.), при этом следует учитывать симметрию и относительные размеры граней. В результате получим ортогональную проекцию кристалла (рис. 4.30б).

Чтобы получить полную информацию о внешнем виде кристалла, необходимо его представить в выгодном ракурсе, так, чтобы были отчетливо видны наиболее характерные особенности огранки. Для этого нужно выбрать иную плоскость проекций (плоскость, перпендикулярно которой рассматривается кристалл) — это и будет *аксонометрическая проекция* (рис. 4.30в). Обычно в качестве плоскости проекции выбирают такую плоскость, сферические координаты полюса P которой $\phi \approx 70^\circ$, $\rho \approx 80^\circ$, 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. параграф 2.3.2) — дуга большого круга AB (рис. 4.30а).

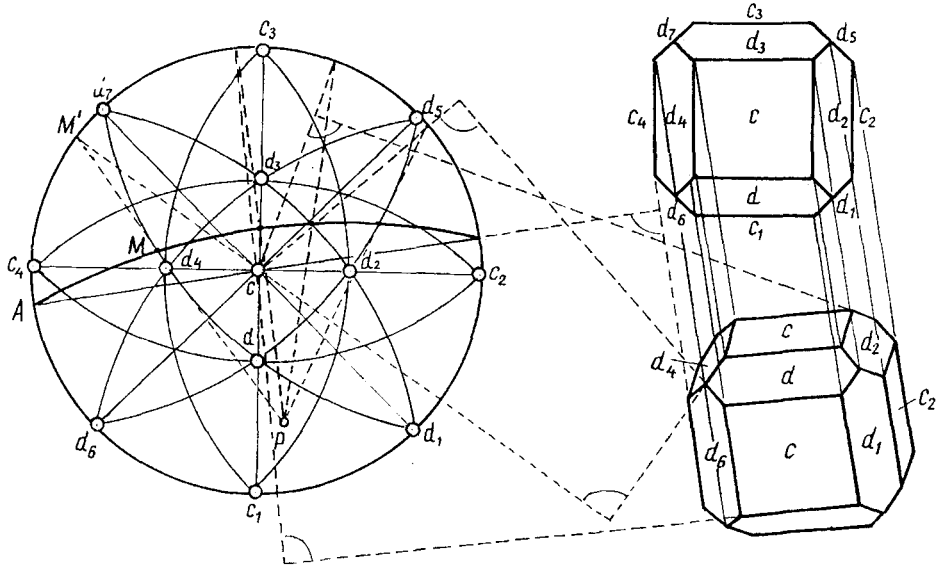


Рис. 4.30. Построение ортогональной и аксонометрической проекции кубического кристалла по его стереограмме (по И. Костову)

Для определения направления ребра между двумя гранями кристалла (например, d и d_1) на аксонометрической проекции (рис. 4.30в) полюс плоскости проекции — точку P — соединяют прямой с точкой пересечения (M) дуги AB и зональной дугой, проведенной через искомые грани (d и d_1), и продолжают эту прямую до пересечения с основным кругом проекции (получают точку M'). Нормаль к линии, проведенной через полученную точку M' на окружности с центром круга проекции (c), и будет направлением искомого ребра между гранями (d и d_1), принадлежащими указанной зоне.

Построение аксонометрической проекции удобно начать с определения направления ребер вертикального пояса между гранями d_6, c_1, d_1, c_2, d_5 (рис. 4.30а), 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. При этом крайняя левая точка аксонометрической проекции находится на перпендикуляре к диаметру AB , проходящем через крайнюю левую точку начерченной ранее ортогональной проекции. Проведя аналогичные построения для всех поясов, получим аксонометрическую проекцию исследуемого кристалла (рис. 4.30в).

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.

В итоге гониометрический метод исследования кристаллов позволяет путем сравнения измеренных углов между их гранями с данными, собранными в таблицы справочников, определить принадлежность исследуемого кристалла к тому или иному веществу. Однако проведение таких исследований возможно лишь для достаточно хорошо ограненных кристаллов. С развитием рентгенографических исследований метод гониометрии больше не является основным в геометрической кристаллографии, однако он сохраняет свое значение при изучении морфологии кристаллов и их роста, в технической кристаллографии, в минералогии, в геммологии, а также находит ряд других применений. В сочетании с анализом химического состава гониометрические данные кристаллов и микрокристаллов используют для определения фазового состава синтетических и природных веществ.

Глава 5

РОСТ КРИСТАЛЛОВ (КРИСТАЛЛОГЕНЕЗИС)

5.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ОБРАЗОВАНИИ КРИСТАЛЛОВ

Земная кора на 95 % состоит из кристаллического вещества. Поэтому геологи, в частности минералоги, петрографы, геохимики, должны хорошо знать и представлять процессы образования кристаллов. В течение многих веков исследователи не могли получить достаточно достоверные сведения о процессах возникновения и роста многих кристаллов, так как процессы минералообразования скрыты от глаз наблюдателя. И лишь в последние десятилетия благодаря развитию таких отраслей науки, как экспериментальная минералогия и рост кристаллов, представления о кристаллогенезисе сформировались в самостоятельную науку о росте и преобразовании кристаллов. Непосредственные наблюдения за ростом кристаллов в лабораторных условиях позволяют распространить получаемые сведения и на природные процессы и объекты.

Для понимания процессов, приводящих к зарождению и росту кристаллов, необходимы знания из области физики, химии, кристаллографии и других ветвей науки (например, теории информации, кибернетики, компьютерного моделирования и т. д.). Однако подход к изучению кристаллов у разных специалистов разный: физиков кристаллы интересуют как материал, используемый в технике и обладающий интересными физическими свойствами; минералоги же на основе результатов изучения тех или иных особенностей кристаллов пытаются выяснить историю их зарождения, роста и последующих превращений — определить температуру, давление и состав среды, в которой кристаллы зарождались и росли, т. е. определить последовательность тех физико-химических процессов, которые привели к образованию кристалла.

5.1.1. Образование кристаллов в природе

В природе кристаллы образуются при различных геологических процессах из растворов, расплавов, газовой или 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 свободных полостей в породах,

возникающих в результате их растворения, на стенках трещин и пустот, при гидротермальных процессах на больших глубинах в условиях высоких давлений и температур, и образование отдельных кристаллов вторичных минералов в зонах окисления рудных месторождений. Некоторые кристаллы возникают на поздних стадиях кристаллизации магмы в полостях, называемых миароловыми пустотами (миаролами).

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 химического состава среды. Например, если при обычных условиях в 1 л воды растворяется около 0,004 г кварца (SiO_2), 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 кристаллообразующих растворов.

Кристаллы многих минералов образуются из *многокомпонентного расплава — 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 ограненными. Если же остывание магмы происходит быстро (например, при вулканических извержениях, излияниях лавы на поверхность Земли), наблюдается практически мгновенная кристаллизация с образованием мельчайших кристалликов минералов и даже стекол.

Кристаллы одних и тех же минералов (например, оливина, пироксенов, кварца, слюды и др.) могут образовываться в природе как из водных растворов, так и из магматического расплава.

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

Кристаллы могут образоваться *при перекристаллизации твердых веществ*, при этом вещество переносится с более мелких кристалликов на более крупные. Процесс перекристаллизации ведет к уменьшению суммарной поверхностной энергии системы, что и является его термодинамической движущей силой.

Например, путем длительного нагревания (отжига) можно получить из мелкокристаллических агрегатов крупнокристаллические и даже монокристаллы. В 1967 г. сотрудники Института кристаллографии АН СССР провели следующий эксперимент по перекристаллизации сегнетовой

соли ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Исходным материалом служил мелкий порошок растертого в ступе вещества, помещенный в герметически закрытый кристаллизатор, температура в котором искусственно повышалась и понижалась с амплитудой $0,6-0,7^\circ\text{C}$ и с интервалом $\approx 1,3$ часа. Через шесть суток средний размер кристалликов достиг ≈ 1 мм, через 50 суток — 3 мм. Аналогичный процесс наблюдается и в природе, например при перекристаллизации под действием высоких температур и давлений мелко- или скрытокристаллических известняков в крупнокристаллический агрегат — мрамор.

5.1.2. Причины и условия образования кристаллов

Материальные частицы (атомы, молекулы, ионы), слагающие газообразные или жидкие (расплавленные) вещества, обладая высокой кинетической энергией, 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. Однако для начала кристаллизации необходимо, чтобы зародыш достиг критической величины, т. е. содержал такое количество частиц, при котором присоединение следующей частицы сделало бы разрастание зародыша энергетически более 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. к возникновению зародышей.

Таким образом, рост кристаллов можно рассматривать как процесс, посредством которого мельчайшие кристаллические частицы — зародыши — достигают макроскопических размеров. Причем кристаллизация протекает не во всем объеме, а лишь там, где возникнут зародыши. Факторами, влияющими на появление зародышей, являются не только переохлаждение и повышение концентрации раствора или вязкости расплава, но и присутствие посторонних обломков кристаллов или пылинок, на поверхности которых сорбируются частицы, облегчая этим начало процесса кристаллизации.

Процесс образования кристаллических зародышей в принципе близок к процессам образования капель жидкости в переохлажденном паре. Число зародышей, возникающих в единице объема за единицу времени, чрезвычайно сильно зависит от пересыщения. Существует такое пересыщение, ниже которого зарождение кристаллов практически отсутствует, а выше — идет достаточно интенсивно. Такое отклонение от равновесия определяет *границу метастабильности* (рис. 5.1). Ширина метастабильных

зон для разных фаз разная. Однако введение в систему малого количества поверхностно-активных примесей может облегчить образование зародышей и таким образом сузить зону метастабильности. Зарождение облегчается также, если в паре присутствуют ионы.

Причина кристаллизации, т. е. перегруппировки беспорядочно расположенных частиц в регулярную кристаллическую постройку, заключается в том, что энергетически наиболее выгодно (при определенных P -, T -условиях) такое состояние, при котором силы, действующие между частицами, окажутся уравновешенными, а это достигается лишь в случае упорядоченного расположения материальных частиц.

Таким образом, процесс кристаллизации оказывается энергетически выгодным. И, казалось бы, растущий кристалл, стремясь к равновесному состоянию, должен был приобретать определенную, единственную для каждого вещества физически возможную идеальную *равновесную форму*¹, обусловленную лишь составом и структурой. На самом деле кристаллы одного и того же минерала или соединения встречаются в самых разнообразных формах. Это можно объяснить тем, что на форму кристалла накладывают отпечаток различные изменяющиеся условия кристаллизации: температура, давление, сила тяжести, химический состав и динамика среды и т. д. И кристаллы, приспособляясь к изменяющимся условиям и используя все возможности для быстрого роста, меняют свой облик.

Безусловно, реальный кристалл существенно отличается от своей идеализированной модели и дает ответы на целый ряд вопросов, на которые



Рис. 5.1. Фазовая диаграмма пар — кристалл — жидкая фаза с границами метастабильности, показанными штриховыми линиями

¹ Если кристалл произвольной формы погрузить в насыщенный раствор, то одни его участки будут растворяться, а другие — расти за счет пересыщения. Изменение формы кристалла прекратится лишь после установления равновесия над всей его поверхностью. Форма поверхности кристалла, обеспечивающая выполнение этого условия, называется *равновесной*.

идеальная модель ответить не может. Например, почему одни кристаллы одного и того же минерала многогранны, а другие нет; как связана внешняя форма кристаллов с их внутренним строением; в каких условиях рос тот или иной кристалл; чем вызваны искажения формы и симметрии реальных кристаллов и т. д. На все эти вопросы пытаются получить ответ, с одной стороны, геологи, чтобы узнать условия образования кристаллов, с другой — специалисты по росту кристаллов, чтобы иметь возможность их искусственного получения.

5.1.3. Краткая история получения искусственных кристаллов

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 вырастить кристаллы драгоценных камней, таких как рубин, сапфир, алмаз и т. д., или получали кристаллы некоторых минералов в качестве побочных фаз.

Целенаправленное создание искусственных кристаллов минералов связано с именем французского химика *М. Годена*, которому в 1837 г. удалось получить мельчайшие (в 1 карат = 0,2 г) 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 $MgAl_2O_4$.

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

В последние полвека 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. п. 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 промышленного выращивания искусственных кристаллов.

Работы по теории и практике выращивания кристаллов способствовали интенсивному развитию научных исследований в области процессов реального кристаллообразования, в частности в природных

условиях. Кроме того, учение о реальных кристаллах было подготовлено обширным фактическим материалом, который накапливался многими поколениями физиков, химиков, минералогов, изучающих возникновение, рост и существование кристаллов в природных условиях, и петрографов, изучающих законы массовой кристаллизации вещества.

Моделирование природных процессов кристаллообразования в лаборатории позволяет понять и объяснить ряд причин зарождения, роста и разрушения кристаллов в реальных условиях. Однако, поскольку образование кристаллов зависит от большого количества изменяющихся условий, к настоящему времени удовлетворительной теории образования реального кристалла еще нет.

5.2. МЕХАНИЗМЫ РОСТА КРИСТАЛЛОВ

Существенный вклад в решение вопросов о механизме роста кристаллов внесли разработанные теории роста идеальных кристаллов.

В конце XIX в. американским физиком *Дж. Гиббсом* (1839–1903), французским физиком П. Кюри и русским кристаллографом Г. В. Вульфом на термодинамической основе была разработана количественная теория зарождения и роста кристаллов. Несколько позже, в 20-х гг. XX в., немецким физиком *М. Фольмером* (1885–1965) была выдвинута теория самопроизвольного зарождения кристаллов и их роста.

Вслед за термодинамическим учением Гиббса в 1927 г. наибольшее признание получили теоретические работы немецкого физико-химика *В. Косселя* (1888–1956) и болгарского физика *И. Н. Странского* (1897–1979), положившие начало *молекулярно-кинетической теории роста кристаллов*. Они рассмотрели рост идеального кристалла при незначительном пересыщении без учета несовершенств реальных кристаллов и влияния среды кристаллизации. Эта теория объяснила явления послынного роста кристаллов с позиций атомно-молекулярного состояния поверхности растущего кристалла, опираясь на энергетическую выгодность присоединения отдельных частиц вещества в различные позиции на свободной от дефектов поверхности кристалла (рис. 5.2).

На рис. 5.2 показаны различные позиции присоединения идеализированных частиц на поверхности растущего кристалла. Нетрудно понять, что новые частицы будут присоединяться к поверхности кристалла в самые энергетически выгодные позиции: такой будет позиция 1, где присоединившаяся частица наиболее прочно свяжется с поверхностью кристалла, обеспечивая максимальное выделение свободной энергии, в результате чего достройка ряда получит энергетическое преимущество.

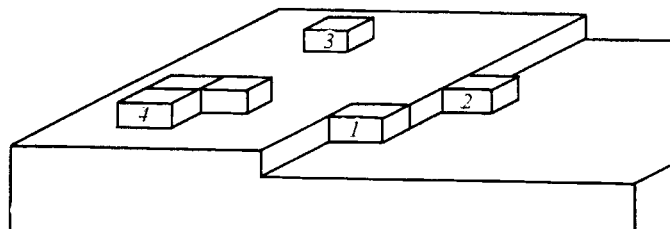


Рис. 5.2. Различные способы присоединения частиц к поверхности растущего кристалла

Следующим по энергетической выгодности будет положение 2, поскольку в этом случае образуется связь с поверхностью кристалла в двух направлениях. И наконец, наименее благоприятным для присоединения частиц будет положение 3 — на гладкой поверхности грани. Связь таких частиц с кристаллом слаба, и они не в состоянии на ней удержаться из-за тепловых колебаний по нормали к поверхности. Кроме того, адсорбированные частицы (атомы) совершают тепловые колебания и параллельно плоскости грани, на которую они присоединяются. Это приводит к их перескокам в соседние положения, т. е. к диффузии вдоль поверхности. Поэтому, чтобы грань росла, необходимо, чтобы на ее поверхности образовался устойчивый двухмерный зародыш (4), который может возникнуть из нескольких случайно слипшихся частиц. Часть из них возвращается в окружающую среду, другая адсорбируется поверхностью. Вероятность же появления двухмерного зародыша зависит от степени пересыщения (или переохлаждения), и она будет ничтожно мала при малых пересыщениях. Таким образом, процесс роста при зарождении новых слоев прерывается — образуются паузы. Именно *паузы, возникающие при зарождении новых слоев, и определяют скорость роста грани кристалла.*

В процессе рассмотренного роста могут возникнуть две разновидности граней: *атомно-гладкие* (рис. 5.3а) — с изломами лишь в области ступенек и *атомно-шероховатые* (рис. 5.3б), характеризующиеся беспорядочным расположением адсорбированных частиц на поверхности грани. Кристаллографически различные грани имеют и различную структуру плоских сеток, а следовательно, будут либо гладкими, либо шероховатыми.

Атомно-гладкие грани растут путем послойного отложения вещества, т. е. тангенциального перемещения ступеней, и остаются в процессе роста макроскопически плоскими. Такой рост называется *тангенциальным* или *послойным*. При этом скорость роста разных граней будет различна. В итоге кристаллы будут расти в виде многогранников.

Кристаллы с атомно-шероховатыми гранями могут присоединять частицы с макроскопической точки зрения практически в любой точке поверхности. Поэтому поверхность грани в процессе роста перемещается

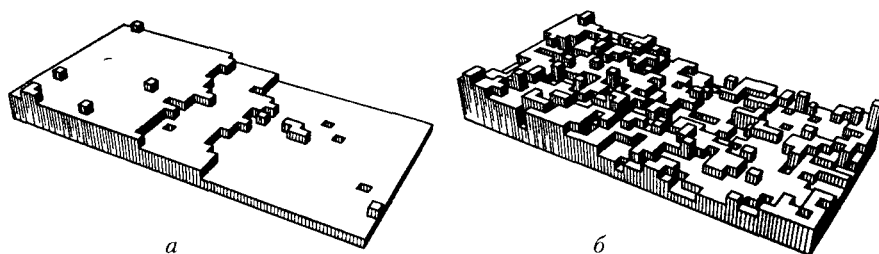


Рис. 5.3. Схематическое изображение двух разновидностей граней:
 а — атомно-гладкой; б — атомно-шероховатой (по: *Leamy, 1975*)

по нормали к самой себе в каждой своей точке. Такой рост называется *нормальным*. При этом скорости роста граней кристалла в разных направлениях будут примерно одинаковы и кристаллы приобретут округлые формы изотерм кристаллизации. Исследование морфологии кристаллов дает информацию об атомных процессах, происходящих на поверхности растущего кристалла.

Рост на атомно-шероховатых плоскостях и торцах ступеней требует лишь преодоления потенциальных барьеров для встраивания отдельных атомов или молекул. Рост же атомно-гладких поверхностей требует еще и образования ступеней, т. е. для роста каждого нового слоя необходимо появление на поверхности нового зародыша, а это не всегда возможно из-за недостатка пересыщения. В этом случае рост осуществляется лишь путем движения уже имеющихся ступеней. Таким образом, первый процесс с энергетической точки зрения оказывается более выгодным¹.

Молекулярно-кинетическая теория роста Косселя–Странского подразумевает, что для зарождения новой ступени на атомно-гладкой поверхности требуются достаточно большие пересыщения или охлаждения. Однако на практике реальные процессы кристаллизации начинаются при таких малых пересыщениях (порядка долей процента), при которых теория Косселя–Странского считает рост невозможным. Мало того, реальные кристаллы растут тем более совершенными, чем меньше пересыщение. Поэтому с помощью лишь одной идеи послойного роста не удалось объяснить все процессы кристаллизации, ибо молекулярно-кинетическая теория Косселя–Странского исходила из постулата об идеальной (бездефектной) структуре кристалла. Слабым местом этой теории была исчезающая ступенька роста, и проблема зарождения нового слоя долгое время оставалась неясной.

¹ Известный российский кристаллограф *М. Б. Шаскольская* (1913–1983) удачно сравнила такую теоретическую схему роста кристаллов с кирпичной кладкой, где каждый новый слой не будет выложен, пока не закончится кладка предыдущего слоя, ибо достраивать значительно легче, чем начинать слой заново.

Лишь в 1945 г. российский кристаллограф Г. Г. Леммлейн обратил внимание на присутствие на поверхности граней кристаллов спиралей (рис. 5.4), однако объяснить их возникновение не смог. А в 1949 г. появилась теория несовершенного роста кристаллов, предложенная английским ученым *Ф. Франком* (1884–1966), который пришел к пониманию механизма роста граней на основе представлений о винтовых дислокациях, генерирующих на своей поверхности не исчезающую в процессе роста ступеньку.

Дело в том, что грани реальных кристаллов практически никогда не бывают идеальны. На их поверхности всегда имеются нарушения — дефекты, благодаря которым возникают *винтовые и краевые дислокации* (рис. 5.5). Нарастание граней происходит по спирали путем навивания одного слоя на другой. И такой рост может происходить при сколь угодно малых пересыщениях и даже из паров. Дислокации, следовательно, являются непрерывно действующим источником возникновения слоев

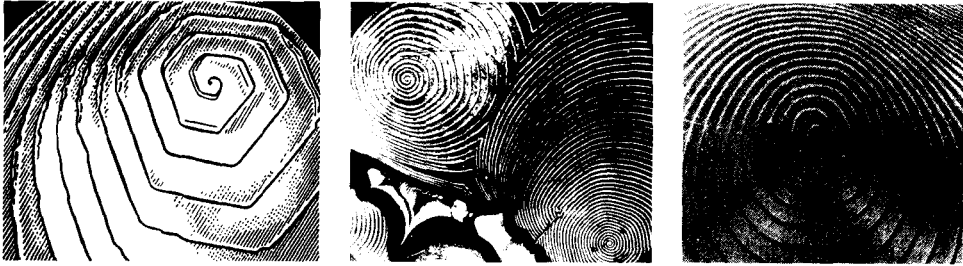


Рис. 5.4. Спирали роста на гранях кристаллов

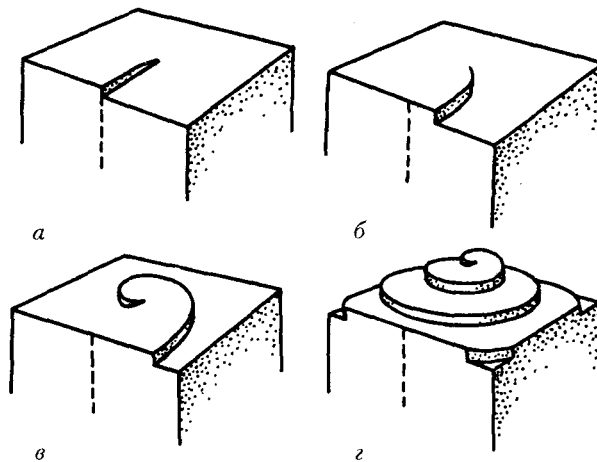


Рис. 5.5. Схема спирального роста кристалла

и снимают необходимость появления на поверхности растущей грани двухмерных зародышей.

Однако такие представления оказались неприменимы для сильно пересыщенных растворов и расплавов. В условиях больших пересыщений возможны и другие механизмы роста. Исследование морфологии поверхностей роста дает возможность сделать важные выводы о механизмах кристаллизации. Существует много методов исследования поверхностей граней, главными из которых являются оптическая и электронная микроскопия; кроме того, структура и состав поверхности изучаются методами дифракции медленных электронов, масс-спектроскопии, ультрафиолетовой и рентгеновской спектроскопии и т. д.

5.3. СТРУКТУРНЫЕ ДЕФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ

Нарушения правильности в расположении частиц, слагающих структуры реальных кристаллов, т. е. отклонения от их идеальной структуры, порождают дефекты. Для исследователя дефект — это источник информации о событиях, происшедших с данным кристаллом. Количество же и разнообразие дефектов зависят от условий роста, развития и особенностей структуры самого кристалла.

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

Классификация дефектов основана на геометрических признаках. Выделяют четыре типа дефектов: точечные — *нульмерные*, линейные — *одномерные*, поверхностные — *двухмерные* и объемные — *трехмерные* дефекты.

Точечные (нульмерные) дефекты — это нарушения структуры в отдельных точках кристаллического пространства, малые во всех трех измерениях, локализованные в областях кристалла величиной от одного до нескольких атомных объемов. Это наиболее распространенный тип дефектов, связанных с нарушением периодичности в структурах кристаллов. Точечные дефекты подразделяются на *вакансии (А)* (рис. 5.6) — пустые, не занятые атомами позиции структуры и *атомы внедрения (Б)*, расположенные в междузлиях.

Точечные дефекты, свойственные в той или иной мере всем природным кристаллам без исключения, возникают главным образом в процессе роста кристаллов, при их деформации или облучении и, как правило, распределены по всему их объему неравномерно. В кристаллах данного

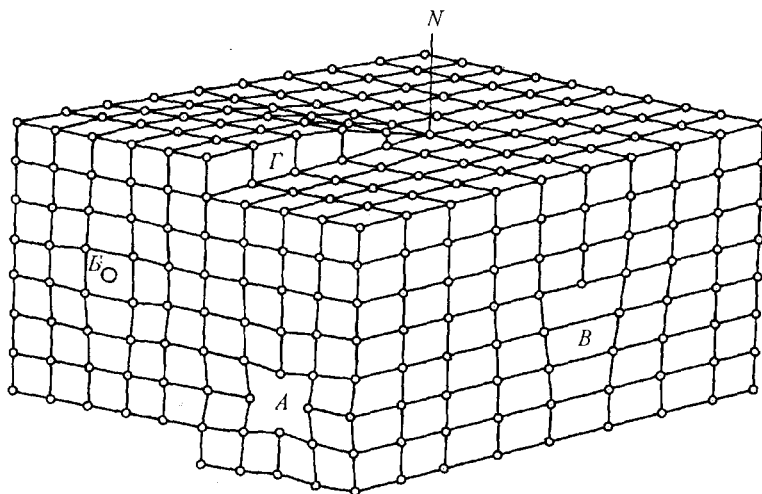


Рис. 5.6. Типы дефектов кристаллических структур: точечные дефекты — вакансии (A); внедрение атома в межузلية (B_0); линейные дефекты — краевая дислокация (B); винтовая дислокация (Γ)

вещества при каждой температуре существует некая равновесная концентрация точечных дефектов, тем большая, чем выше температура. Выявляют точечные дефекты различными структурно-чувствительными методами: спектральными, магнитными, ядерными и т. д.

Точечные дефекты вызывают заметные искажения кристаллической структуры, связанные со смещением окружающих дефект атомов от их «идеальных» положений. Значительна геохимическая роль этих дефектов, так как они во многом определяют транспортные явления в минералах, поскольку механизм наиболее быстрой диффузии связан чаще всего с перемещением вакансий в их структурах.

Линейные (одномерные) дефекты — дислокации¹, цепочки вакансий или межузельных атомов — это нарушения в структуре, малые в двух измерениях, но сравнительно протяженные в третьем.

Главную роль среди дефектов этого типа играют дислокации, основными типами которых являются *краевая* (B) и *винтовая дислокации* (Γ). Дислокации последнего типа обеспечивают неисчезающую ступеньку для спирального роста за счет сдвига одной части кристалла относительно другой. Ось N (рис. 5.6), вокруг которой происходит закручивание

¹ Согласно основоположнику теории дислокаций *Г. И. Тейлору*, дислокация представляет собой край недостроенной атомной плоскости, обрывающийся внутри кристалла. *В. Л. Инденбом* (1960) дал более общее определение: «Дислокация — это линейный дефект, нарушающий правильное чередование атомных плоскостей».

слоев, называется *осью винтовой дислокации*, при этом закручивание может происходить как по часовой стрелке, так и против нее (положительная или отрицательная дислокация).

Впервые линейные дислокации открыты в кристаллах с помощью рентгенографических исследований. Ростовые дислокации прямолинейны и ориентированы согласно направлениям роста кристалла. Дислокации деформационного происхождения часто криволинейны или состоят из произвольно ориентированных прямолинейных отрезков. Эти типы дефектов часто наблюдаются в минералах, испытавших пластическую деформацию.

Плоские (двухмерные) дефекты — это граница кристаллических зерен и двойников, блоков мозаичных кристаллов, межфазовые границы, дефекты упаковки, а также сама поверхность кристалла (поскольку свойства атомов в поверхностном слое существенно отличны от свойств атомов, расположенных внутри кристалла). Рельеф граней кристаллов бывает очень сложным: высота ступеней сильно варьирует как в макро-, так и в микромасштабе. В первом случае рельеф поверхности имеет исключительное значение для образования дислокаций, блоков, а также адсорбции примесных атомов из внешней среды.

Объемные (трехмерные) дефекты — нарушения структуры, включающие в себя макроскопические ассоциации точечных дефектов (поры, пустоты, включения группировок частиц другой фазы, кристаллические и жидкие включения и т. п.). Блоки также можно рассматривать как объемные несовершенства кристаллов.

Образование дефектов — это реакция кристаллов на внешние воздействия. Чтобы скомпенсировать это влияние, сохраняя свое физическое и термодинамическое состояние, кристалл усложняет свою структуру, что при определенных уровнях воздействия оказывается более выгодным, чем полное разрушение связей или аморфизация вещества.

Дефекты, присутствующие в кристаллах всегда, существенно влияют на те или иные физические свойства. При этом концентрация дефектов зависит от температуры: так, если при температуре абсолютного нуля кристалл практически бездефектен, то уже при комнатной температуре один дефект приходится на 10⁹ атомов, при $T = 350^\circ \text{C}$ — один дефект на каждые 10⁵, а при $T = 650^\circ \text{C}$ — на каждые 10² атома. Следовательно, при выращивании кристаллов можно целенаправленно изменять их физические свойства, вводя определенные примеси (и этим увеличивая (или уменьшая) количество дефектов) или изменяя температурный режим кристаллизации.

Например, электросопротивление металлов при низких температурах меняется на несколько порядков в зависимости от блочности, плотности дислокаций и примесей. Велико влияние точечных дефектов на

электропроводность кристаллов; электрические свойства полупроводников почти полностью определяются примесями. Примесные атомы, фазовые выделения и другие особенности реальной структуры кристалла определяют все явления пластичности и прочности кристаллов; оптическое поглощение чаще всего оказывается примесным; дефекты структуры кварца (дислокации, примеси ионов OH^-) в несколько раз меняют добротность элементов стабилизации радиочастот и ухудшают оптическое пропускание в инфракрасной области; движение заряженных точечных дефектов определяет ионную проводимость в кристаллах при наложении электрического поля. В конце концов, дефекты могут оказывать влияние и на внешний облик кристаллов. Поэтому структурные дефекты и свойства, на которые они влияют, следует рассматривать в совокупности.

5.4. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ВНЕШНИЙ ОБЛИК КРИСТАЛЛОВ

Поскольку внешняя форма кристаллов в первую очередь является отражением их внутреннего строения, предпринималось много попыток объяснить возникновение на кристалле тех или иных граней. Наибольшее признание получило предположение О. Браве о том, что *грани кристалла растут со скоростями, обратно пропорциональными плотностям их узловых сеток — ретикулярным плотностям граней* (закон Браве).

Согласно этому закону минимальными скоростями роста обладают грани, параллельные тем атомным сеткам в структуре кристалла, расстояние (d) между которыми наибольшее, а следовательно, сила связи между которыми наименьшая (рис. 5.7). Именно эти грани часто образуют огранку кристалла, и именно они образованы наиболее плотно упакованными атомными сетками, т. е. это грани с наибольшей ретикулярной плотностью.

На поверхности кристалла между частицами действуют два типа сил: *тангенциальные*, т. е. силы между частицами в атомарном слое, и *нормальные*, действующие в направлении, перпендикулярном слою. В сетках с наибольшей плотностью материальных частиц тангенциальные силы преобладают над нормальными. Скорость роста грани в этом случае невелика. Грани, характеризующиеся меньшей ретикулярной плотностью, растут с большей скоростью за счет преобладания в них нормальных сил. Отсюда можно сделать вывод о том, что *кристалл огранен гранями с наибольшей ретикулярной плотностью*.

Энергия связи¹ между атомами (молекулами) убывает с увеличением расстояний между ними. Связь между каждыми двумя атомами можно

¹ Энергия связи — работа, которую надо затратить на разрыв этой связи.

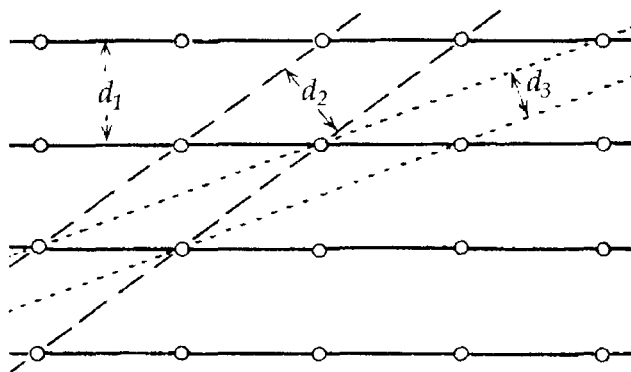


Рис. 5.7. Схема, иллюстрирующая различные межплоскостные расстояния (d) в структуре кристалла

представить в виде соединяющего их отрезка прямой, длина которого зависит от энергии связи. В результате все связи в кристаллической структуре разобьются на группы, каждая из которых представлена отрезками одинаковой длины. При этом отрезки одинаковой длины окажутся расположенными цепями вдоль определенных кристаллографических направлений. Цепи, состоящие из отрезков определенной длины, расположены в структуре периодически и называются *периодическими цепями связи* — ПЦС (англ. термин *PBC* — *periodic bond chain*). Скорость роста грани кристалла тем меньше, чем меньше цепей сильной связи (ПЦС) пересекает эту грань. Эта теория во многих случаях достаточно хорошо объясняет наиболее общие черты огранки кристаллов.

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 и 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*.

Поскольку грани разных простых форм растут с различными скоростями, что зависит от их атомного строения, то нередко можно наблюдать зарастание некоторых граней. На рисунке 5.8, на котором схематично изображены два исходных одинаково ограненных кристалла, нетрудно увидеть, что зарастание одних граней и развитие других связано с различными скоростями их роста. Так, в первом случае (рис. 5.8а) скорость роста грани n превышает скорость роста грани m , во втором случае (рис. 5.8б) — наоборот. В результате такого неравномерного роста быстро растущие грани выклиниваются и в конце концов зарастают, увеличиваются же в размерах медленно растущие грани.

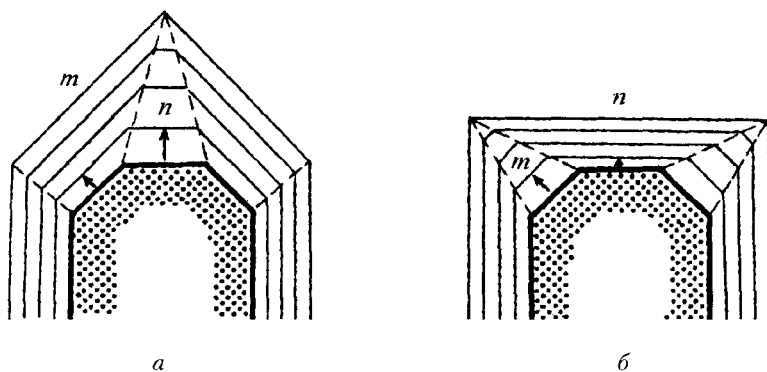


Рис. 5.8. Схема зарастания быстро растущих граней кристалла

Отсюда можно сделать вывод о том, что *огранка кристалла определяется медленно растущими гранями*, а сама форма кристаллов — это поверхность скоростей роста кристалла в данных конкретных условиях. В этом суть еще одного правила — *правила Кюри–Вульфа: наиболее развитыми на поверхности кристалла являются грани с наименьшими скоростями роста*.

Форма кристалла часто бывает искажена и не соответствует его кристаллической структуре. Так, кубические кристаллы NaCl, лежащие на дне кристаллизатора, приобретают уплощенную форму, что связано с неравномерным поступлением питающего раствора к граням растущего кристалла и, значит, с разными скоростями 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 раствор поднимается вверх в виде конвекционных струй, называемых *концентрационными потоками*¹ (рис. 5.9а).

В процессе растворения наблюдается обратная картина: благодаря повышению концентрации пограничного с кристаллом слоя раствора, а следовательно, и плотности возникают нисходящие концентрационные потоки (рис. 5.9б). 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. 5.9а). При растворении недонасыщенный раствор поступает к верхней грани, способствуя ее растворению (рис. 5.9б).

¹ Явление концентрационных потоков при образовании кристаллов было открыто Леманном, подробно изучено Г. В. Вульфом в 1895 г.

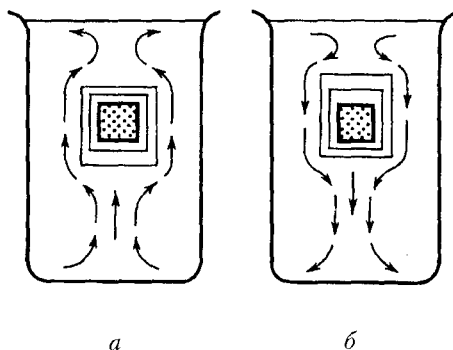


Рис. 5.9. Направление концентрационных потоков при росте (а) и растворении (б) кристаллов

Помимо концентрационных потоков, обязанных своим возникновением градиенту концентрации раствора при росте или растворении кристалла, на его облик оказывают существенное влияние *тепловые конвекционные потоки*, обусловленные выделением или поглощением тепла, сопровождающим кристаллизацию или растворение.

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

Структура поверхности и механизм роста граней кристалла существенно зависят от пересыщения, температуры, состава окружающей среды. Отсюда следует, что и внешняя форма кристалла зависит не только от его структуры, но и от перечисленных факторов. Например, кристаллы алюмокалиевых квасцов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ при пересыщении $< 1\%$ растут в форме только октаэдра, а при пересыщении $> 1\%$ — в форме октаэдра, куба и ромбододекаэдра; кристаллы $NaCl$ имеют кубический габитус при малых пересыщениях и октаэдрический — при больших.

К вопросам влияния на форму кристалла окружающей среды 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 закон — *принцип диссимметрии Кюри* (см. параграф 1.2), 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 ($\infty/\infty mm$) (см. рис. 7.1), ибо для каждого элемента симметрии кристалла найдется соответствующий элемент симметрии среды. Если симметрия среды отвечает симметрии цилиндра (∞/mmm) или конуса (∞mm), то часть элементов симметрии кристалла может не проявиться в его внешней форме (в соответствии с принципом диссимметрии происходит потеря части элементов симметрии).

Например, если кубический кристалл NaCl, симметрия которого описывается точечной группой $m\bar{3}m = 3L_4 4L_3 6L_2 9PC$, растет в движущемся потоке (с симметрией конуса), с направлением движения которого L_∞ совпадает одна из осей L_4 , то симметрия сформировавшегося кристалла понизится до тетрагональной $4mm = L_4 4P$ (рис. 5.10). Если растущий кристалл ориентирован относительно оси L_∞ потока по одной из осей L_3 , то его симметрия будет описана точечной группой $3m = L_3 3P$ и т. д.

Кристаллы очень чутко реагируют на многочисленные внешние факторы (температуру, давление, симметрию и химический состав среды) не только изменением своего габитуса, но и появлением ряда других признаков, анализ которых может дать информацию об истории их развития — *онтогении*. Признаки, указывающие на историю развития кристалла, называются *типоморфными признаками*.

Например, грани разных простых форм захватывают примеси из маточного раствора в различных количествах. В результате кристалл оказывается дефектным, как бы разбитым на секторы — *пирамиды роста* (рис. 5.11), основанием которых служат грани кристалла, а вершинами — точка, совпадающая с началом кристаллизации. Неравномерное распределение примесей 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.

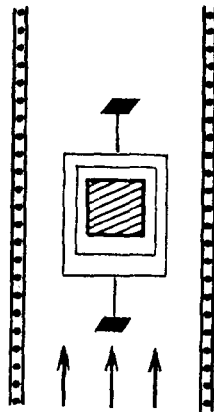


Рис. 5.10. Иллюстрация закона Кюри

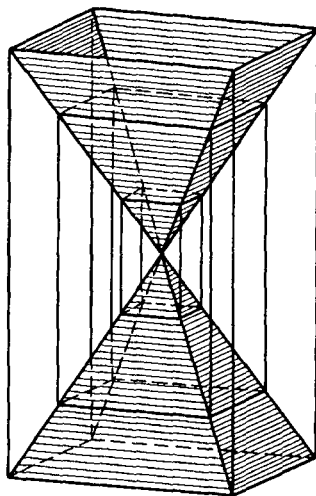


Рис. 5.11. Пирамиды роста граней в кристалле (по Г. Г. Леммлейну)

Если условия роста меняются периодически, то кристалл приобретает *зональное строение* (рис. 5.12), в основном являющееся следствием неравномерного распределения в разных слоях роста точечных дефектов. Зоны роста могут отличаться окраской, прозрачностью, наличием включений. Например, в кристаллах турмалина нередко наблюдается чередование разноокрашенных зон: розовых, зеленых, коричневых, по которым можно восстановить облик кристалла в разные периоды его развития. Изучение зональности может быть осуществлено многими методами: под бинокляром и микроскопом, травлением, облучением рентгеновскими лучами и др.

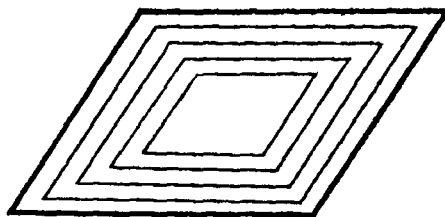


Рис. 5.12. Схема зонального строения кристалла

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. раствор теряет свою однородность. Поэтому, нагревая

кристалл до момента гомогенизации содержимого пузырьков, можно определить температуру кристаллизации, а следовательно, и условия кристаллообразования.

Исследуя с помощью рентгеноспектрального микроанализа состав газовой-жидких включений, можно установить химический состав минералообразующего раствора. Химический состав среды и характерные примесные элементы являются основными (после структурного) факторами, влияющими 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. В соответствии с законами термодинамики примесь смещает точку равновесия между кристаллом и средой (паром, раствором, расплавом) в соответствии с диаграммой состояния.

Например, примеси KCl, KBr, KI и др., введенные в водный раствор алюмокалиевых квасцов $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, понижают их растворимость. Добавка Sr, наоборот, повышает их растворимость. Общеизвестно понижение точки плавления воды (льда) при добавлении в воду поваренной соли.

Наиболее сильное действие примесь оказывает на процессы кристаллизации на поверхности кристалла. Основа этого воздействия связана с адсорбцией примеси в виде атомов, молекул, комплексов в различных положениях на растущей поверхности — в изломах, на ступенях роста, на атомно-гладких участках граней и т. д. Если плохо входящая в кристалл примесь прочно адсорбирована изломом, то такой излом (ступень и поверхность в целом) лишается возможности присоединять новые частицы, слагающие кристалл. В этом случае примесь снижает скорость роста, естественно, по-разному для граней с различным строением.

Есть и другой механизм замедления роста граней из-за влияния примесей. При адсорбции примеси на атомно-гладких участках поверхности движущиеся ступени должны счищать эту примесь, т. е. производить работу по отрыву атома примеси от поверхности растущего кристалла. В дальнейшем отодвинутый ступенью атом может адсорбироваться на новой поверхности, образованной ступенью. В результате возникает связанный с примесью дополнительный энергетический барьер для роста. Примесный адсорбционный слой раствора препятствует не только движению имеющейся ступени, но и образованию новых зародышей на поверхности грани. Поэтому примесь чрезвычайно сильно влияет не только на послойный рост, но и на послойное растворение кристаллов.

В одних случаях примеси могут захватываться в виде механических включений — так называемый *гетерогенный* (от греч. *гетеро* (έτερος) —

разный) *захват*, либо отторгаться (как в случае с NaCl и мочевиной). Скапливаясь у определенных граней и этим уменьшая скорость их роста, примеси изменяют соотношение скоростей роста разных граней и, как следствие, саму форму кристалла. 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 слагающих кристалл частиц, они могут встраиваться в его структуру (*гомогенный* (от греч. *гомо* (ὁμοῖος) — одинаковый) *захват*) без ее нарушения: заменять атомы структуры, образуя кристаллы смешанного типа — твердые растворы (см. параграф 6.11.4). Такие примеси, называемые *изоморфными*, практически не влияют на форму кристаллов.

5.5. МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РЕАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ

5.5.1. Скульптура граней кристалла

На изменение внешних условий кристаллы реагируют не только изменением своей внешней формы, но и появлением на гранях различных образований в виде слосов, штриховки, фигур растворения (травления) и т. д. Такая скульптура может отражать симметрию грани, на которой она возникла, и являться чутким индикатором условий кристаллизации.

Наиболее распространенной морфологической особенностью кристаллов являются фигуры роста — штриховка на их гранях, которая связана с определенным механизмом роста. Хорошо известна штриховка на гранях пирита FeS_2 (рис. 5.13а). 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 кристаллов кварца SiO_2 также характерна штриховка (рис. 5.13б), 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 *вициальные холмики* имеют самую разнообразную форму и ориентацию. Их можно увидеть на гранях кристаллов везувиана (видуита) $\text{Ca}_{10}(\text{Mg, Fe})_2\text{Al}_4[(\text{OH})_4](\text{SiO}_4)_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$ (рис. 5.14), турмалина $\text{Na}(\text{Mg, Fe})_3(\text{Al, Fe})_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}][\text{BO}_3]_3(\text{OH, F})_4$ и многих других минералов.

Реальную симметрию кристаллов можно выявить не только по фигурам роста, но и по *фигурам растворения*, образующимся под действием

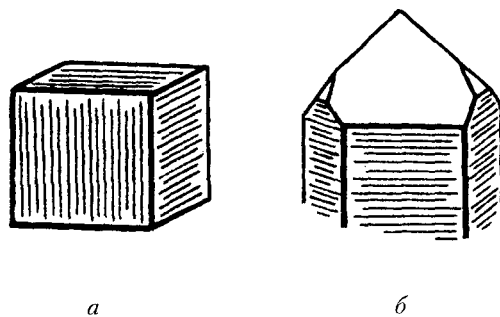


Рис. 5.13. Характерная штриховка на гранях кристаллов пирита FeS_2 (а) и кварца SiO_2 (б) (по *Е. К. Лазаренко*)

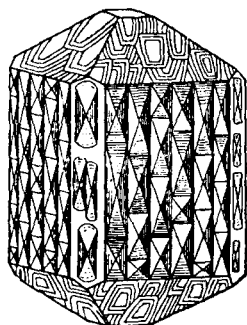


Рис. 5.14. Вицинали на гранях кристалла везувияна (по *Р. А. Пренделю*)

природных растворов. Кроме того, подобрав соответствующий растворитель и нанеся его капли на разные по симметрии грани кристалла, получим в результате растворения поверхности кристалла фигуры травления, отличающиеся по форме и указывающие на истинную симметрию граней (рис. 5.15).

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.

Если кристалл целиком поместить в ненасыщенный раствор, он сразу начнет растворяться, причем в первую очередь растворяться будут наиболее выступающие его части — вершины и ребра, вследствие чего кристалл приобретает округлую форму (рис. 5.16). Кристалл, искаженный процессами растворения, будучи помещенным в пересыщенную среду, начинает восстанавливать свою плоскогранную форму — «залечивать»

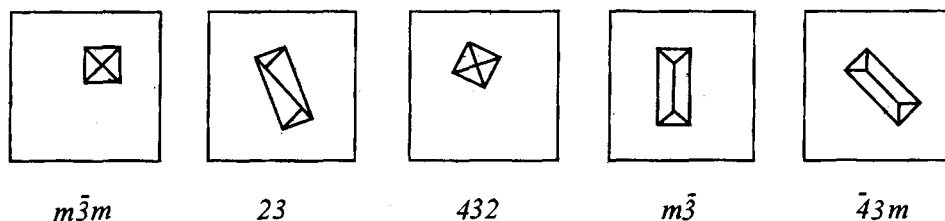


Рис. 5.15. Схематическое представление фигур травления на гранях куба различной симметрии

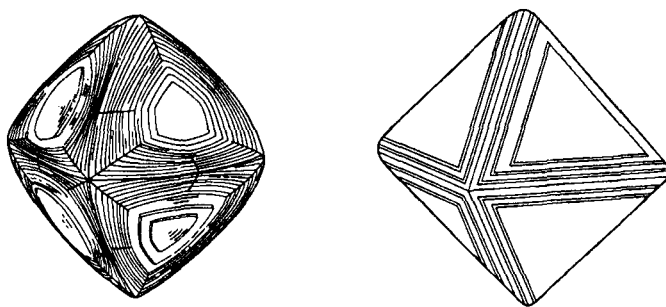


Рис. 5.16. Фигуры растворения на гранях кристаллов алмаза

искажения; происходит процесс, называемый *регенерацией*. Чаще всего регенерируют грани важнейших для данного кристалла форм.

5.5.2. Формы роста кристаллов

В природе можно встретить кристаллы самых причудливых форм. При различных отклонениях от идеальных условий кристаллизации (например, в вязких, загрязненных или сильно пересыщенных средах) вырастают экзотические образования. Опыт показывает, что при малых пересыщениях и переохлаждениях на фронте роста возникают совершенные — гранные — формы кристаллов. С увеличением отклонения от равновесия кристаллы меняют свой облик, превращаясь в скелеты, дендриты (от греч. *дендрон* (δενδρον) — дерево), нитевидные образования или кристаллы сферической формы. Указанные формы отличаются тем, что *скелетные кристаллы* — это монокристаллы, а *дендриты* — чаще всего поликристаллические агрегаты.

Скелетные кристаллы развиваются в условиях быстрого роста и высокой степени пересыщения. Главной причиной образования таких форм является то, что к выступающим частям кристалла — вершинам и ребрам — подток питающего вещества более интенсивен, чем к граням, которые в результате отстают в росте. Кристалл, как бы стремясь навстречу

питательной среде, быстро наращивает массу ценой искажения формы. При быстром росте ребер и вершин на некоторых гранях образуются внутренние полости — в результате возникают воронкообразные кристаллы (например, галита NaCl , пирита FeS_2 — см. рис. 5.17).

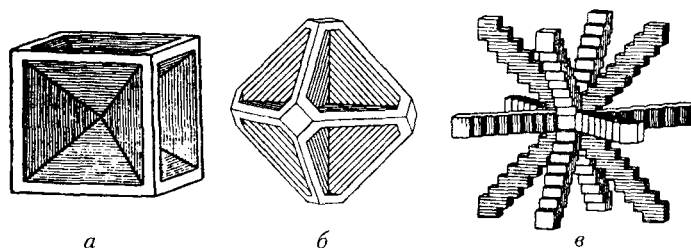


Рис. 5.17. Реберные и вершинные формы скелетных кристаллов галита NaCl (а), пирита FeS_2 (б) и меди Cu (а)

Наиболее эффектным примером скелетных форм служат снежинки (рис. 5.18), каждая из которых является монокристалльным образованием и, будучи помещенной в подходящие условия, может регенерировать в кристалл полиэдрической формы.

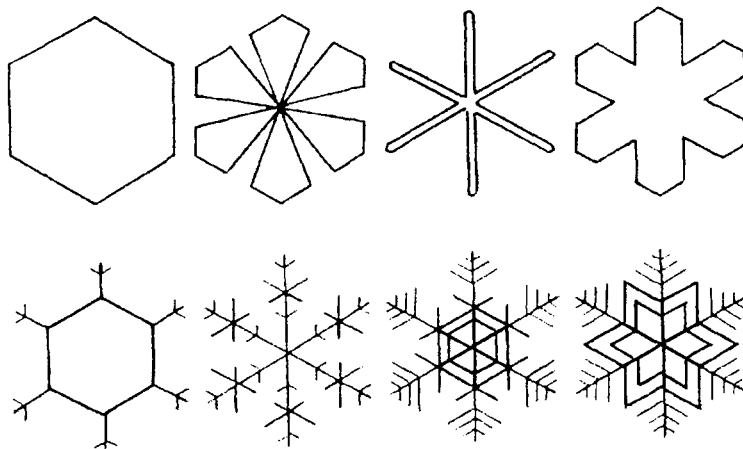


Рис. 5.18. Схемы восьми основных типов снежинок (по У. Накайя)

Дендритные формы характерны для кристаллов самородных металлов — золота, меди, серебра — и других веществ. Это дендриты хлористого аммония (рис. 5.19а), «ледяные узоры» на окнах, моховой агат (кристаллы пиролюзита MnO_2 на агате), ветвистые образования окислов марганца (рис. 5.19б) на стенках трещин горных пород и т. д.

Одной из распространенных форм являются *нитевидные образования* («усы») — такие монокристаллы, сечение которых в сотни раз меньше

их длины. Форма нитевидных кристаллов определяется как 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 превышающая прочность обычных кристаллов тех же веществ, и химическая стойкость. Причина этого — их низкая дефектность.

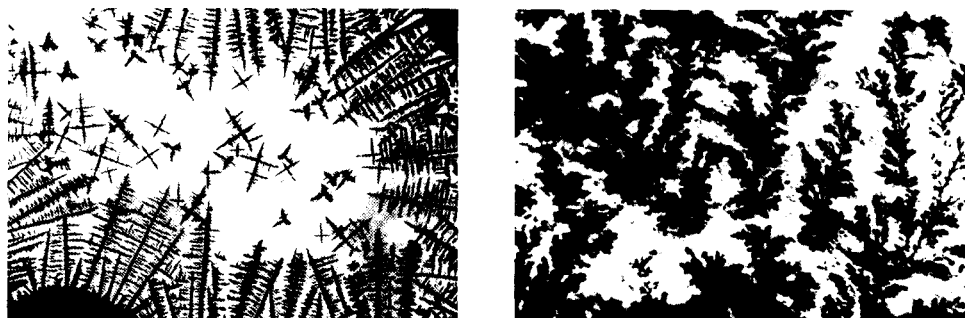


Рис. 5.19. Дендритные формы роста хлористого аммония (а) и окислов марганца (б)

В природе широко известны нитевидные кристаллы турмалина, цеолитов, рутила TiO_2 , антимонита Sb_2S_3 и др. Если нити перечисленных минералов как бы пронизывают кристаллы других минералов, например кальцита CaCO_3 , кварца SiO_2 (рис. 5.20), флюорита CaF_2 , то такие образования называются *волосатиками*.

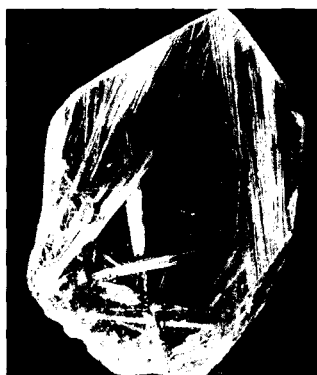


Рис. 5.20. Нитевидные кристаллы рутила в кварце (фото М. Н. Малеева)

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

Своеобразными формами минеральных выделений являются *радиально-лучистые агрегаты*. Образование одних из них — *сферокристаллов* — связывают, как правило, с расщеплением монокристаллов в процессе роста (рис. 5.21*а–в*), других — *сферолитов*, состоящих из многочисленных волокон — *кристаллитов*, — также с ростом, но уже отдельных монокристалльных волокон, выходящих радиально из одного центра кристаллизации, каждое из которых — огранный самостоятельный индивид (рис. 5.21*г*). Морфологически такие образования трудно различимы.

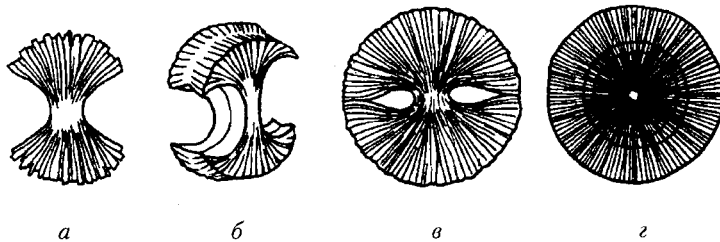


Рис. 5.21. Схема расщепления кристалла во время роста с образованием сферокристалла (*а–в*); сферолит (*г*)

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

Таким образом, 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, ограничивающими это многообразие. И форма растущего кристалла представляет собой результат взаимодействия этих двух факторов.

5.5.3. Сrostки кристаллов

Помимо роста монокристаллов широко развита, особенно в природе, массовая кристаллизация. Это прежде всего образование горных пород (например, гранитов, мраморов и т. д.), садка солей, образование металлических слитков, почечных камней, твердение бетона, получение столового сахарного песка и пищевой соли, удобрений, пенициллина и т. п. Все это примеры массовой кристаллизации, при которой кристаллические образования нередко встречаются в виде сrostков (агрегатов) — незакономерных (со случайной ориентацией отдельных индивидов относительно друг друга) и закономерных, в которых составляющие индивиды расположены вполне определенно.

Незакономерные сростания кристаллов. К незакономерным сросткам можно отнести любые минеральные агрегаты со случайной ориентировкой кристаллических зерен: металлы, кристаллические горные породы, в которых иногда проявляется известная степень упорядоченности — текстура. К таким незакономерным сросткам помимо ранее описанных сферолитов можно отнести друзы (рис. 5.22) и щетки — группы кристаллов, выросших одним концом на общем основании (рис. 5.23).

Друзы в своем развитии проходят несколько стадий (рис. 5.24). Вначале ориентированные произвольным образом на подложке кристаллы развиваются равномерно. Это может произойти, например, при затвердении металлов, которое начинается на охлажденных стенках изложницы, где появляются и начинают расти первые кристаллы, либо при росте из перемешиваемого раствора. При этом кристаллики, достигнув

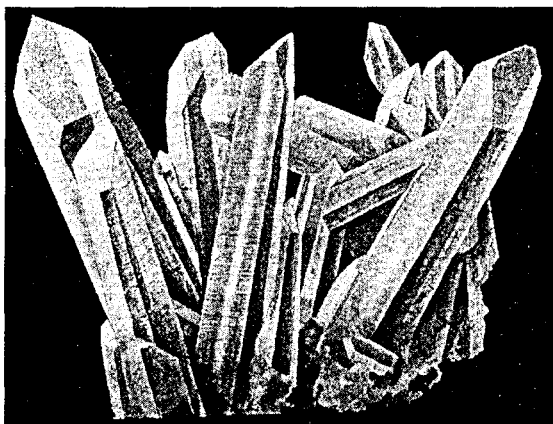


Рис. 5.22. Друза кварца SiO_2

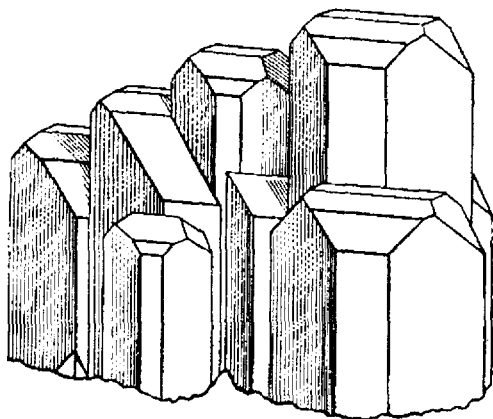


Рис. 5.23. Параллельный сросток кристаллов барита BaSO_4

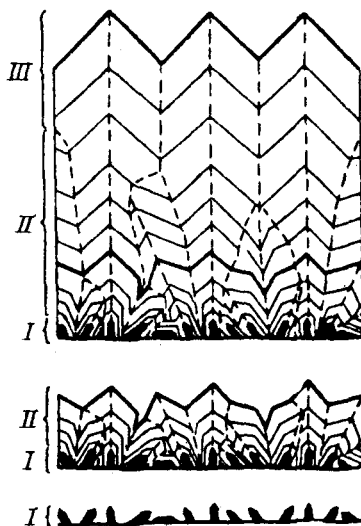


Рис. 5.24. Схема образования друзы и щетки в результате геометрического отбора:
 I — рост отдельных кристаллов; II — друза; III — щетка

величины $\sim 10\text{--}100$ микрон, опускаются на дно кристаллизатора (I), образуют там слой осадка из тесно прилегающих друг к другу кристалликов и там продолжают расти. Затем, разрастаясь, они соприкасаются друг с другом (II), и развитие кристаллов с направлением преимущественного роста, ориентированным параллельно или под косыми углами к подложке, замедляется или прекращается вовсе. Преимущественное развитие получают лишь те кристаллы, направление максимальной скорости роста которых оказывается перпендикулярным подложке (III). Описанный процесс, названный А. В. Шубниковым геометрическим отбором, приводит к уменьшению числа растущих индивидов с примерно одинаковой их ориентацией, т. е. к возникновению на конечной стадии роста щетки — так называемой столбчатой структуры.

В виде друз и щеток часто встречаются кристаллы горного хрусталя (кварца) SiO_2 (рис. 5.22), барита BaSO_4 (рис. 5.23), 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 двойники.

Параллельные сростки образованы одинаково ориентированными индивидами, поверхности сростания которых выражены тем меньше, чем ближе их кристаллографическая ориентировка (см. рис. 5.23). На следующих двух типах закономерных сростаний кристаллов остановимся более подробно.

Эпитаксические срастания кристаллов

Эпитаксия (от греч. *эпи* (επι) — на, *таксис* (ταξισ) — упорядоченность) — это *закономерно ориентированное нарастание кристаллов одного минерала на поверхность другого*. При этом если на грань кристалла нарастает несколько индивидов, то их кристаллографическая ориентировка оказывается одинаковой.

Основным условием существования эпитаксических пар служит сходство кристаллических структур, выраженное в соразмерности отдельных атомных сеток (слоев), по которым происходит срастание. Например, нарастание кристаллов селитры NaNO_3 на грани ромбоэдра кристаллов кальцита CaCO_3 . Эти соединения изоструктурны, т. е. имеют одинаковую структуру, и их кристаллы соприкасаются гранями ромбоэдров так, что основные кристаллографические направления на гранях обеих структур совпадают.

Действительно, эпитаксия чаще всего имеет место при сравнительно небольших (10–12 %) различиях параметров решеток (см. параграф 6.2.2). Однако ориентированное нарастание происходит и при разнице параметров, составляющей десятки процентов. Такая ситуация складывается, например, при эпитаксии гранецентрированных (см. параграф 6.2.3) кубических кристаллов металлов на гранях (100) щелочно-галогидных кристаллов.

В природе встречено большое количество эпитаксических срастаний минералов. Наиболее известны нарастания кристаллов халькопирита CuFeS_2 на тетраэдрит $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (рис. 5.25), рутила TiO_2 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 $\text{Al}_2\text{Fe}^{2+}[\text{O}|\text{OH}|\text{SiO}_4]_2$.

Если происходит ориентированное нарастание кристаллов одного и того же минерала, такое явление называется *автоэпитаксией*. Примером может служить скипетровидный кристалл кварца (рис. 5.26), где на

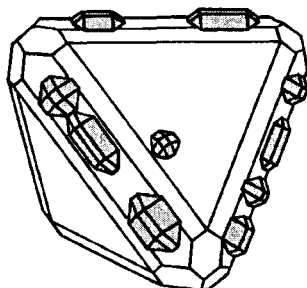


Рис. 5.25. Эпитаксическое нарастание кристаллов халькопирита CuFeS_2 на тетраэдрит $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$

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.

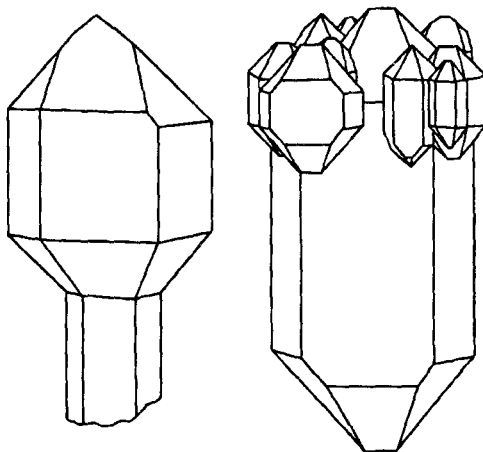


Рис. 5.26. Скипетровидные кристаллы кварца SiO_2

Эпитаксия возможна не только при нарастании одного кристалла непосредственно на поверхность другого, но и при нарастании на подложке (см. параграф 5.6.4), предварительно покрытой тонкой пленкой пластического вещества. Причина ориентации через промежуточный слой до сих пор остается неясной. Говоря о нерешенных проблемах эпитаксии, следует упомянуть о механизме действия примесей, присутствие которых часто улучшает эпитаксию в том смысле, что несколько ориентаций нарастающих кристаллов заменяются одной.

В настоящее время явление эпитаксии широко используется в современной микроэлектронике при выращивании тонких монокристаллических полупроводниковых пленок. Путем последовательного наращивания эпитаксиальных пленок образуются так называемые сэндвич-структуры, на основе которых создаются интегральные схемы, устойчивая магнитная память и т. п.

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 одновременно. 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 удваивающих операций симметрии: поворотом на 180° , отражением в плоскости или инверсией.

Таким образом, двойнивающими элементами симметрии могут быть: либо ось 2-го порядка (2), либо зеркальная плоскость симметрии (m), либо центр инверсии ($\bar{1}$). При этом двойнивающие элементы симметрии не должны совпадать с уже имеющимися элементами симметрии индивидов (рис. 5.27), 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. 5.28а, д, е, ж, м), известен другой тип — двойники прорастания, в которых индивиды как бы взаимно проникают друг в друга (рис. 5.28б–г, з–л).

В зависимости от числа двойниющихся индивидов кроме собственно двойников образуются тройники, четверники и т. д. Если при срастании нескольких кристаллов способ двойнивания многократно повторяется и двойнивающие элементы оказываются параллельными друг другу, то в двойниковом положении находятся лишь соседние индивиды, а следующие через один — взаимно параллельны. Такой двойник называется *полисинтетическим* (рис. 5.28д). Если двойнивающие элементы симметрии не параллельны, то возникают *коленчатые* или *циклические* двойники (рис. 5.28е).

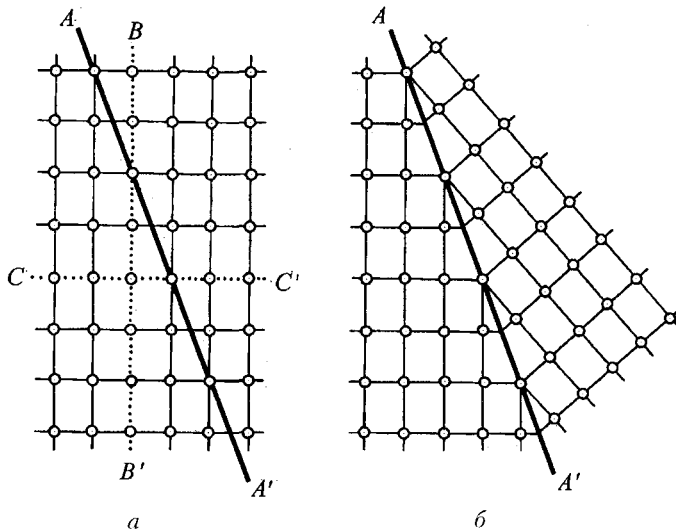


Рис. 5.27. Схема образования двойника: AA' — возможная плоскость двойнивания; BB' и CC' — реальные плоскости симметрии структуры — не могут служить двойнивающими элементами

В зависимости от взаимной ориентировки индивидов, т. е. от типа и ориентации двойнивающего элемента симметрии, различают разные *способы (законы) двойникования*. Причем кристаллы одного и того же минерала могут двойниковаться по разным законам. Некоторые из наиболее характерных и распространенных законов двойникования получили собственные имена, обычно связанные с названием минерала или местом находки двойника.

Для моноклинных кристаллов гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ характерны двойники срастания по плоскости $\{100\}$ — «*ласточкин хвост*» (рис. 5.28а).

Среди калиевых полевых шпатов (ортоклаз) наиболее распространен *карлсбадский закон* (двойнивающая ось 2 перпендикулярна плоскости (001)) (рис. 5.28б).

Для кубических кристаллов характерны двойники по *пиритовому закону*, когда два пентагон-додекаэдра $\{210\}$ прорастают друг друга (плоскость двойникования (110)), образуя «*железный крест*» (рис. 5.28в). В двойниках по *шпинелевому закону* двойнивающим элементом симметрии служит плоскость (111) (рис. 5.28г) или ось $2_{\{111\}}$.

Для кристаллов полевых шпатов — плагиоклазов — характерен *альбитовый закон* (двойниковая ось 2 перпендикулярна плоскости (010)), часто приводящий к образованию полисинтетических двойников (рис. 5.28д).

Рутил-касситеритовый закон двойникования приводит к образованию коленчатых (рис. 5.28е) и циклических двойников, шестерников и восьмерников (двойникование по плоскости $\{011\}$).

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. 5.28ж). Такие двойники имитируют гексагональную псевдосимметрию.

Иногда один из составляющих кристаллов двойника прорастает другим. В результате образуются двойники прорастания (рис. 5.28з, и). Например, *крестообразные двойники* ставролита $\text{Al}_2\text{Fe}^{2+}[\text{O}|\text{OH}|\text{SiO}_4]_2$ (от греч. *ставрос* (σταυρός) — крест) дали минералу его название.

Среди многочисленных законов двойникования кварца наиболее известными являются: *дофинейский двойник*, где двойнивающим элементом является ось 2, совпадающая с осью 3, при этом взаимно проникающие индивиды могут быть оба либо «правыми», либо «левыми» (рис. 5.28к); *бразильский закон*, когда «правый» кристалл срастается с «левым» по плоскости $\{11\bar{2}0\}$ (рис. 5.28л); *японский двойник* — срастание происходит по грани бипирамиды $\{11\bar{2}1\}$ (рис. 5.28м).

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

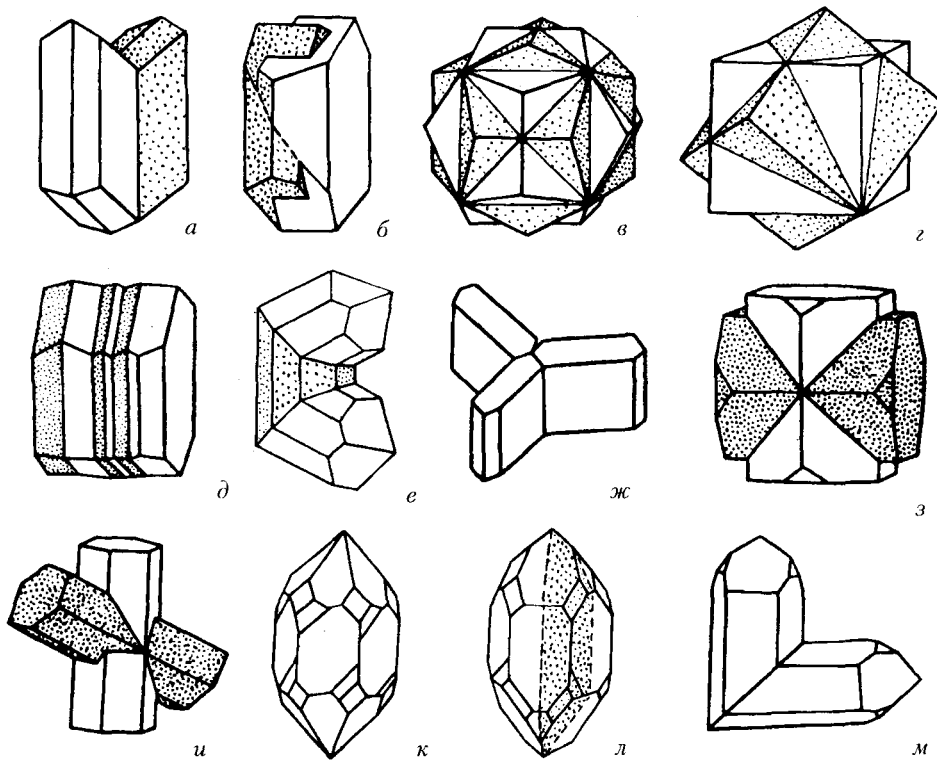


Рис. 5.28. Наиболее распространенные двойники кристаллов некоторых минералов: *a* — двойник гипса «ласточкин хвост»; *б* — карлсбадский двойник полевого шпата; *в* — двойник пирита «железный крест»; *г* — двойник флюорита по шпинелевому закону; *д* — двойник плагиоклаза; *е* — коленчатый тройник рутила; *ж* — арагонитовый тройник; *з, и* — двойники ставролита; *к* — дофинеийский двойник кварца; *л* — бразильский двойник кварца; *м* — японский двойник кварца

Двойникование, особенно микродвойникование, может маскировать истинную симметрию кристалла. Во многих кристаллах наблюдается способность раскалываться по двойниковым плоскостям (плоскостям срастания). При этом возникает так называемая *отдельность*, иногда похожая на спайность. Например, в кристаллах корунда спайность отсутствует, но для полисинтетических двойников этого минерала характерна прекрасная отдельность по $\{0001\}$ и (или) по $\{10\bar{1}1\}$.

Причин двойникования много: это и структурные дефекты растущих кристаллов, и наличие химических примесей, и перестройки при фазовых переходах, и механическое давление и т. д. Таким образом, двойникование является реакцией растущего кристалла на изменяющиеся условия кристаллизации. И для целого ряда минералов наличие двойников служит

одним из типоморфных признаков, свидетельствующих об определенных условиях образования этих минералов.

5.5.4. Симметрия двойников. Использование теории антисимметрии для описания двойников кристаллов

В 1957 г. В. А. Мокиевским была выдвинута идея использования групп антисимметрии (двухцветной, или черно-белой, симметрии) (см. параграф 2.10) для описания симметрии двойников кристаллов и их стереографического просеивания. Была предпринята попытка классификации двойников и вывода возможных двойниковых групп симметрии для 32 кристаллографических классов, а следовательно, и законов двойникового кристаллов, представляющих определенный интерес для установления генезиса минералов.

Вывод точечных групп симметрии двойников основан на выделении всех подгрупп каждого класса симметрии индивида и нахождении для каждой из них надгруппы антисимметрии. В двойниковых группах используются обозначения, принятые для элементов антисимметрии. При этом «штрих» следует рассматривать как условную маркировку двойникующих классических элементов симметрии (элементов связи между индивидами):

$$2_{ob} = 2', \quad \bar{2}_{ob}(m_{ob}) = \bar{2}'(m'), \quad \bar{2}_{ob}(\bar{1}_{ob}) = 2'(\bar{1}')$$

Взаимодействие двойникующих элементов симметрии ($2'$, m' , $\bar{1}'$) с классическими элементами группы симметрии индивида порождает новую группу симметрии — двойниковую, соответствующую данному закону двойникового кристаллов. Однако в образующуюся двойниковую группу входят лишь те элементы симметрии монокристалла, взаимодействие которых с двойникующими элементами симметрии приводит к кристаллографическому классу.

Например, если в классическую группу симметрии тетрагонального кристалла 422 (порядок группы 8) ввести двойникующую ось $2'_{[101]}$, занимающую позицию с координатами $\phi = 90^\circ$ и $\rho = 45^\circ$ (рис. 5.29а), то кристаллографически совместимыми с ней окажутся все элементы симметрии указанной группы: ось 4_z (угол между 4_z и $2'$ равен 45°), ось 2_x (угол между 2_x и $2'$ равен 45°), ось 2_y (угол между 2_y и $2'$ равен 90°) и диагональная ось $2_{d[110]}$ (угол между 2_d и $2'$ равен 60°). Взаимодействие этих элементов симметрии, образующих так называемую сохранившуюся классическую подгруппу двойника, с двойникующей осью $2'$, казалось бы, приведет к возникновению осей 3-го ($2_{d[101]} \wedge^{60^\circ} 2'_{[0\bar{1}1]} = 3_{[111]}$) и 4-го

$2_x \cdot \wedge^{45^\circ} 2'_{[101]} = 4'$) порядков, размножение которых друг другом даст полную осевую кубическую группу 432 , порядок которой втрое (!) превзойдет ($8 \cdot 3 = 24$) порядок исходной тетрагональной группы 422 (рис. 5.29а). Таким образом, анализ только порядков исходной и возникшей групп симметрии отвергает возможность подобного двойникования, ибо введение двойникового элемента симметрии должно удваивать порядок исходной кристаллографически совместимой с ним (сохранившейся) подгруппы. Кроме того, возникшие оси 3-го порядка являются результатом взаимодействия как однородных ($2'_{[101]} \wedge^{60^\circ} 2'_{[011]}$), так и разнородных ($2'_{[110]} \wedge^{60^\circ} 2'_{[101]}$) осей 2-го порядка, что приводит к возникновению элементов симметрии, связывающих двойникующие (элементы симметрии) и исходные классические оси симметрии: $2'_{[110]} - 2'_{[011]}$, $2'_{[110]} - 2'_{[101]}$, $4'_x - 4'_y$ и $4_z - 4'_y$, т. е. приводит к абсурду. В результате в сохранившуюся подгруппу войдут лишь те элементы симметрии исходной группы 422 , взаимодействие которых с двойникующими элементами симметрии не приведет к кубической группе симметрии, а именно 2_x , 2_y и 2_z (входящая в ось 4_z) (рис. 5.29б).

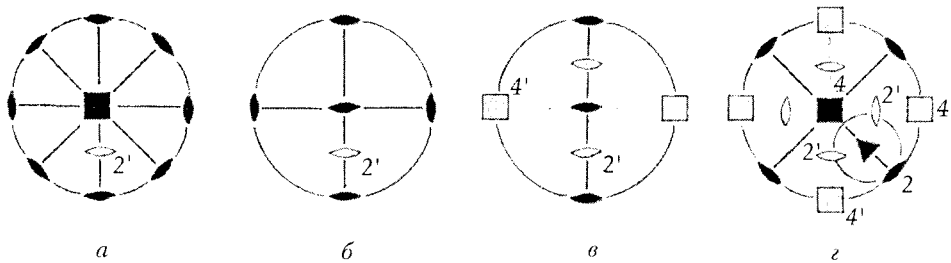


Рис. 5.29. Определение группы симметрии двойника: *a* – группа симметрии монокристалла 422 и позиция двойникующей оси $2'_{[101]}$ ($\phi = 90^\circ$, $\rho = 45^\circ$); *б* – стереограмма сохранившейся подгруппы – 222 ; *в* – группа симметрии двойника – $4'22'$; *г* – результат взаимодействия двойникующей оси $2'$ с неверно определенной сохранившейся подгруппой – 422 . Серым цветом выделены элементы антисимметрии

Взаимодействие элементов симметрии сохранившейся классической подгруппы 222 с двойниковой осью $2'_{[101]}$ ($2_x \cdot 2'_{[101]} = 2_z \cdot 2'_{[101]} = 4'_y$ приведет к двойниковой группе антисимметрии $4'22' = 4'_z 2'_{x=y} 2'$ (см. рис. 2.64в). Заметим, что порядок (8) получившейся двойниковой группы $4'22'$ в два раза превышает порядок (4) сохранившейся классической подгруппы 222 вследствие введения в последнюю двойникового элемента симметрии ($2'_{[101]}$).

Если в качестве исходного взять класс симметрии $C_4 = 4$ и при том же положении двойнивающей оси $2'_{\{101\}}$, как и в предыдущем случае, сохранить в качестве классической подгруппы ось 2_z в составе оси 4_z , то снова возникнет двойнивающая группа $4'22' = 4'2_z2'$. Однако порядок (8) этой двойниковой группы окажется не в два, а в четыре раза выше порядка (2) сохранившейся подгруппы 2_z . Следовательно, в этом случае ось 2_z не может входить в двойниковую группу, т. е. сохранится лишь классическая подгруппа 1-го порядка — 1 двойниковой группы $2'$.

В том случае, когда двойнивающий 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. 5.28л) двойниковая плоскость m' проходит через точку пересечения осей симметрии (рис. 5.30б). Поэтому в двойниковую группу перейдет весь комплекс элементов симметрии кристалла (рис. 5.30а), т. е. сохранившейся подгруппой в данном случае будет сама группа 32 , взаимодействие которой с двойнивающей плоскостью m' приведет к двойниковой группе $\bar{3}'m' = L_33L_23P'C'$ (рис. 5.30в).

Если двойнивающие элементы симметрии не проходят через центр кристалла, то в двойниковую группу перейдет меньшее количество элементов симметрии кристалла. При этом симметрия полученных двойников — *двойников сростания* — окажется ниже симметрии двойников прорастания. Такие двойники характерны для кристаллов гипса («ласточкин хвост», см. рис. 5.28а). Симметрия монокристалла гипса $2/m = L_2PC$. Если ввести двойнивающую плоскость P' , параллельную оси L_2 , но не проходящую через центр инверсии, то с ней способна взаимодействовать лишь зеркальная плоскость группы кристалла P . Отсюда симметрия двойника будет описана группой антисимметрии $mm'2' = L'_2PP'$ (рис. 5.31).

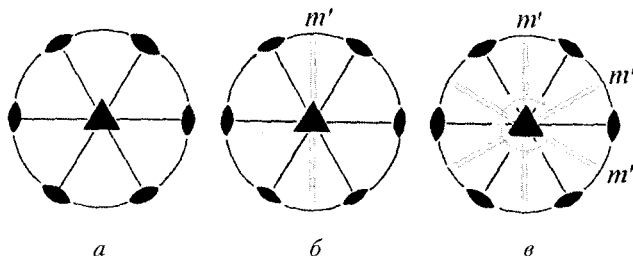


Рис. 5.30. Определение группы симметрии двойника прорастания — бразильского двойника кварца: *а* — группа симметрии монокристалла — 32 ; *б* — позиция двойнивающей плоскости — m' ; *в* — группа симметрии двойника — $\bar{3}'m'$.

Серым цветом выделены элементы антисимметрии

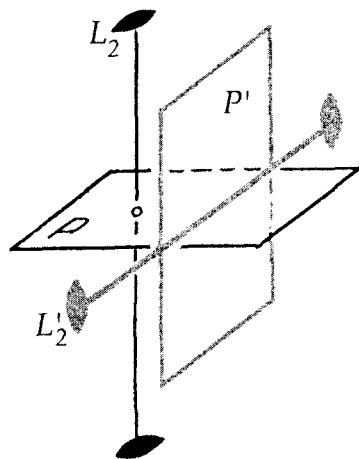


Рис. 5.31. К определению группы симметрии двойника срастания гипса.

Серым цветом показаны двойнивающие элементы симметрии

Исследуя в каждой группе симметрии различные позиции двойнивающих элементов симметрии, можно вывести все законы двойникования. При этом целесообразно пользоваться стереографическими проекциями.

5.6. КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О МЕТОДАХ ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ

К настоящему времени разработаны многочисленные методы промышленного массового получения кристаллов, а также выращивания монокристаллов.

Причины, по которым выращивают монокристаллы, самые разнообразные: в промышленности широко используются осцилляторы, преобразователи и фильтры, изготовленные из кристаллов кварца; из кристаллов кремния и германия изготавливаются полупроводниковые устройства; Y-Fe-гранаты $Y_3Fe_5O_{12}$ применяют для изготовления микроволновых устройств; материалом для лазеров служат кристаллы Y-Al-гранатов $Y_3Al_5O_{12}$, корунда Al_2O_3 , шеелита $CaWO_3$, флюорита CaF_2 и арсенида галлия GaAs; в ювелирном деле синтетические кристаллы используются как имитаторы природных драгоценных камней (например, синтетический рубин Al_2O_3 , титанат стронция $SrTiO_3$, рутил TiO_2 , редкоземельные гранаты, почти неотличимый от алмаза оксид циркония ZrO_2 с примесью Y_2O_3 и т. д.).

Промышленная кристаллизация неметаллов — солей, окислов, органических веществ — имеет целью, во-первых, получить продукт в виде кристаллического порошка желаемой чистоты, размера и формы отдельных зерен; при этом последние могут быть как *монокристаллическими*

(поваренная соль, сахар), так и *поликристаллическими* (нитрат аммония, удобрения и т. п.). При кристаллизации с указанными целями либо используют исходное сырье того же состава и применяют различные растворители, либо, имея в виду получение новых продуктов, кристаллизацию осуществляют путем *химической реакции*.

Еще одно из распространенных применений массовой кристаллизации — *очистка веществ*. Путем кристаллизации из приготовленного раствора получают кристаллы с содержанием примеси меньшим, чем в исходном реактиве. Многократное повторение этой операции приводит к высокой степени очистки кристаллизуемого вещества.

Кристаллизационные установки для очистки и получения порошков желаемой дисперсности из исходного реактива того же состава основаны на различных способах задания пересыщения. Наиболее распространенные методы — это испарение и охлаждение, для чего используются вакуумные кристаллизаторы. Раствор можно сделать пересыщенным добавлением в него вещества, снижающего растворимость интересующего нас соединения. Такой путь кристаллизации называется *высаливанием*.

Размеры получающихся кристалликов существенно зависят от соотношения скоростей их зарождения и роста. В промышленных установках кристаллизация происходит либо спонтанно (в этом случае эффективная скорость зарождения кристалликов увеличивается с повышением интенсивности перемешивания), либо путем введения специальных мельчайших затравок. Например, при получении сахарного песка введение в пересыщенный раствор 500 г пудры обеспечивает кристаллизацию 50 м³ продукта.

Для минералогов и кристаллографов особенный интерес представляет получение монокристаллов синтетических аналогов различных природных минералов, изучение кристаллизации которых помогает понять, в каких природных условиях образуется тот или иной минерал.

Выращивают монокристаллы в промышленности и лабораториях из различных сред: растворов, расплавов, газовой фазы (паров) и из твердой фазы. Рассмотрим некоторые из этих методов.

5.6.1. Методы выращивания кристаллов из растворов

Методы выращивания кристаллов из растворов, являющиеся самыми распространенными, основаны на использовании зависимости концентрации вещества от термодинамических условий. Суть этих методов состоит в том, что из пересыщенного раствора при понижении температуры или испарении растворителя выпадает избыток вещества в виде кристаллов. При этом рост кристалла может происходить на помещенной в раствор затравке в статическом или динамическом режиме при различных

термодинамических условиях: либо при сравнительно невысоких температурах (до 100°C) и нормальном давлении, либо при высоких давлениях из перегретых водных растворов при температурах до 800°C , из солевых растворов и при $T = 1200\text{--}1500^{\circ}\text{C}$. Рост кристаллов, как правило, осуществляется при температурах намного ниже температуры плавления, поэтому кристаллы лишены многих дефектов, свойственных образцам, полученным из расплава.

По характеру растворимости в воде большинство соединений можно разделить на две группы. К первой относятся легкоплавкие соли с высокой растворимостью — нитраты, галогениды щелочных металлов (кроме NaI , LiF), большинство щелочей, кислот. Растворимость этих веществ непрерывно возрастает с повышением температуры. Ко второй группе относятся системы с участием H_2O , содержащие соединения, растворимость которых в воде с повышением температуры убывает (например, Na_2CO_3 , NaF , K_2SO_4 , CaMoO_4 и др.).

Монокристаллы соединений, дающие с водой системы первого типа, могут быть выращены кристаллизацией из низкотемпературных водных растворов. 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. Соединения второго типа обычно кристаллизуют также гидротермальным методом.

Основные предпосылки протекания процесса кристаллизации из водных растворов

Если рассмотреть участок T – C -диаграммы для наиболее типичного случая, когда растворимость вещества возрастает с увеличением температуры (рис. 5.32), то увидим, что кривая растворимости (или кривая насыщенных растворов — сплошная линия) разделяет поле диаграммы на две главных области: область *ненасыщенных растворов* (ниже кривой насыщения) и область *пересыщенных растворов* (выше кривой насыщения).

В свою очередь, в области пересыщенных растворов выделяются *метастабильная* и *лабильная* зоны. Образование метастабильной области связано с необходимостью затраты энергии на образование кристаллического зародыша критического размера. Лабильные растворы — это неустойчивые, сильно пересыщенные растворы, в силу чего в них легко образуются кристаллические зародыши за счет самопроизвольных флуктуаций концентраций вещества.

Граница, разделяющая метастабильную и лабильную области (на рис. 5.32 показана штриховой линией), характеризует максимальное пересыщение, при котором избыток (относительно равновесной растворимости)

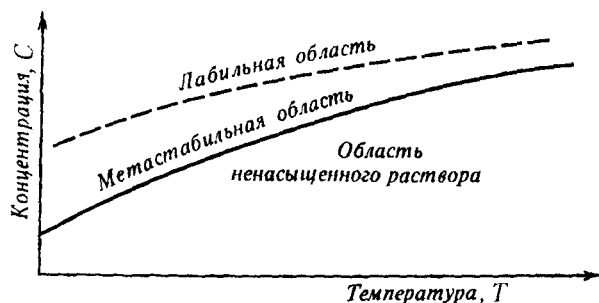


Рис. 5.32. Диаграмма растворимости для вещества, увеличивающего растворимость с повышением температуры

растворенного вещества еще не кристаллизуется. Управляемое выращивание кристаллов возможно только из метастабильных растворов.

Наиболее простой способ инициировать кристаллизацию из пересыщенных растворов в метастабильной области — ввести в них затравки — кристаллики растворенного вещества или механическую примесь, которые становятся центрами зарождения кристаллов. Таким образом, для того, чтобы начался процесс кристаллизации, необходимо, чтобы система была выведена из состояния равновесия. А этого можно достичь, изменив термодинамические условия и этим создав необходимое пересыщение.

По принципу создания пересыщений способы кристаллизации из растворов разделяются на несколько групп:

- 1) кристаллизация за счет изменения температуры раствора;
- 2) кристаллизация за счет изменения состава раствора (испарение растворителя);
- 3) кристаллизация при химической реакции (используется в основном для получения слаборастворимых веществ).

Выбор того или иного варианта зависит от величины растворимости вещества.

Рост кристаллов из растворов всегда протекает в условиях взаимодействия растворителя с кристаллизующим веществом. Это проявляется в образовании в растворе сложных комплексов растворенного вещества, гидратных или сольватных (для неводных растворителей) оболочек на кристаллических гранях.

Особенность роста кристалла из любой среды связана с наличием на поверхности раздела кристалл — среда буферной зоны — адсорбционного слоя, отличающегося по своим свойствам и от кристалла, и от окружающей его среды. Соответственно, различают две стадии поверхностных процессов: сначала переход вещества из раствора в адсорбционный слой,

а затем встраивание его непосредственно в кристаллическую структуру. Толщина адсорбционного слоя раствора, зависящая от кристаллохимического состояния граней кристалла, изменяет характер поступления вещества к растущей грани, что сказывается на изменении его морфологии.

Иногда благодаря адсорбции на поверхности кристалла фактически образуется слой нового химического соединения и рост кристалла прекращается. А так как в силу различного кристаллохимического строения граней избирательная адсорбция на них протекает с различной интенсивностью, то и влияние ее на рост кристалла проявляется избирательно. Кроме того, на изменение морфологии кристалла влияет различная толщина адсорбированного слоя раствора, что также зависит от кристаллохимических особенностей различных граней.

Еще одна функция растворителя связана с изменением характера поступления вещества к растущей грани. В перемешиваемом растворе поступление вещества обеспечивается диффузией, а в диффузионном режиме пересыщение над различными участками граней различно. Чтобы уменьшить эту неравномерность пересыщения и питания разных участков граней, необходимо обеспечить движение кристалла и растворителя относительно друг друга. Это достигается либо за счет конвекции раствора (например, за счет разности температур), либо за счет перемешивания раствора. В низкотемпературных водных растворах чаще реализуется перемешивание путем вращения кристалла в растворе или принудительного перемешивания раствора.

Методы выращивания кристаллов из низкотемпературных водных растворов

Кристаллизация из низкотемпературных водных растворов широко используется в производстве химических реактивов, удобрений. Этим способом выращивают, в частности, воднорастворимые 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 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, поваренную соль и кристаллы других веществ. Эти соединения образуются либо за счет спонтанной кристаллизации, либо при специальном введении мелких (20–100 мк) затравок.

Однако когда мы говорим о выращивании кристаллов из растворов, то подразумеваем, что этот термин подчеркивает более конкретную задачу — задачу *получения крупных монокристаллов*. Рассмотрим кратко методы получения монокристаллов различных соединений.

1. Кристаллизация путем изменения температуры раствора. В этих методах пересыщение раствора достигается двумя путями: либо снижением температуры во всем объеме на протяжении всего цикла выращивания,

либо созданием в кристаллизаторе двух зон с различной температурой (в одной происходит растворение, в другой — рост кристаллов). Такие методы называются *методами температурного перепада*.

В первом случае *кристаллизация* происходит в *замкнутом сосуде*. Перегретый (чтобы не было спонтанной кристаллизации) насыщенный раствор заливается в герметически закрывающийся кристаллизатор (рис. 5.33). В раствор подвешивается затравочный кристалл, а кристаллизатор помещается в термостат, температура которого снижается по заданной программе. При этом важно избежать перехода в лабильную область, чтобы не вызвать массового зарождения паразитических кристаллов.

Для выращивания крупных кристаллов применяются более сложные конструкции, обеспечивающие вращение кристалла и интенсивное перемешивание раствора. Методами снижения температуры раствора можно вырастить кристаллы большого количества соединений: сегнетовой соли, квасцов и др.

В простейшем варианте использования *метода температурного перепада* применяется высокий сосуд, в нижней части которого помещается исходное вещество в виде твердой фазы, а в другой — верхней — подвешивается затравка. Температура в нижней части сосуда поддерживается выше, чем в верхней. В результате благодаря конвекции раствора, обеспечивающей постоянный перенос вещества снизу вверх, в зону роста, на затравку отлагается растворенное вещество.

Часто используются два сосуда, соединенные трубками (рис. 5.34). Раствор из камеры растворения с более высокой температурой по нижней трубке движется в камеру роста, где температура более низкая, а затем по

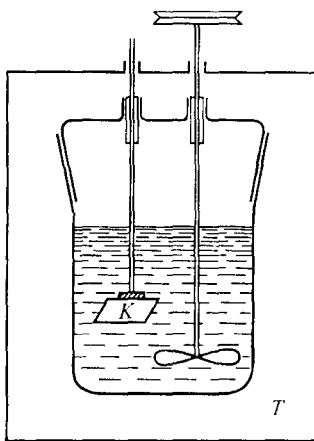


Рис. 5.33. Схема установки для выращивания кристаллов методом изменения температуры раствора (*K* — кристалл, *T* — термостат)

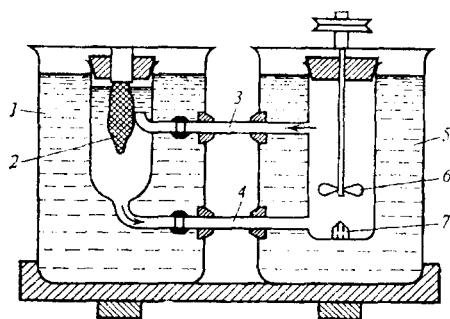


Рис. 5.34. Схема выращивания кристаллов из раствора методом температурного перепада в двухбачковой установке: 1 — термостат для растворения с температурой T_1 ; 2 — исходное вещество; 3, 4 — соединительные трубки; 5 — термостат для роста с температурой T_2 ($T_2 < T_1$); 6 — мешалка; 7 — растущий кристалл

верхней трубке в обратном направлении. Этим достигается непрерывная подача насыщенного раствора к поверхности растущего кристалла. Существует ряд установок с вертикальным расположением кристаллизационного сосуда и сосуда для растворения.

В случае применения метода *кристаллизации при концентрационной конвекции* питающее вещество помещается в верхнюю часть кристаллизатора, а затравки подвешиваются внизу. Температура в верхней зоне поддерживается более высокой, чем в нижней ($T_1 > T_2$). Насыщенный более плотный раствор опускается из верхней части камеры в нижнюю. Здесь в силу разницы температур он становится пересыщенным, что приводит к росту затравочных кристаллов.

Кристаллизация при испарении растворителя осуществляется при постоянной температуре. Испарение растворителя происходит «самопроизвольно». Скорость испарения регулируется температурой раствора. Существенными недостатками этого метода являются, с одной стороны, обогащение растворителя примесями по мере его испарения, с другой — невозможность контролировать процесс испарения из-за непостоянства абсолютной влажности атмосферы, а следовательно, и скорости роста.

2. Кристаллизация при химической реакции. Метод основан на выделении твердых продуктов в процессе взаимодействия растворенных компонентов.

Например, $AC_{\text{раст}} + BD_{\text{раст}} \rightarrow AB_{\text{тв}} + CD_{\text{раст}}$, где AC и BD — исходные компоненты, а $AB_{\text{тв}}$ — твердый продукт реакции. Обычно химические реакции протекают с большой скоростью, в результате чего создаются высокие пересыщения и происходит массовое выпадение мелких кристалликов. Наиболее действенным способом регулирования скорости роста кристаллов является увеличение вязкости среды, что достигается использованием гелей.

Кристаллизация в гелях — одна из разновидностей метода кристаллизации путем химических реакций. Иллюстрацией этого метода является следующий опыт: в U-образную трубку (рис. 5.35) заливается желатин, раствор агар-агара или гель кремнезема (жидкое стекло). Поверх геля в одно колено заливают раствор AC , а в другое — раствор BD . Ионы A^+ и C^- и ионы B^+ и D^- диффундируют в геле навстречу друг другу и реагируют, образуя кристаллы малорастворимого вещества, например AD . Таким образом получают кристаллы карбонатов, вольфраматов, хлоридов, силикатов и т. п. Недостаток метода — низкая скорость роста кристаллов, так как длительность процесса составляет несколько месяцев.

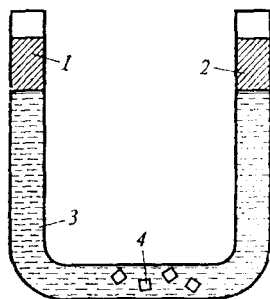


Рис. 5.35. Схема выращивания кристаллов виннокислого кальция в геле: 1 — концентрированный раствор CaCl_2 ; 2 — концентрированный раствор винной кислоты $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$; 3 — гель, содержащий концентрированную винную кислоту; 4 — растущие кристаллы $\text{Ca}^{2+}[\text{C}_4\text{O}_8]^{2-}$

Кристаллизация при электрохимической реакции — это процесс выделения металлов в электролитической ванне. Для этого в раствор помещают два электрода, между которыми пропускают электрический ток. На катоде происходит выделение металла: например, $\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zn}_{\text{тв}}$. Электрокристаллизация имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами: возможность легкого управления процессом путем изменения плотности тока, а также очистки и разделения веществ.

Выращивание и синтез кристаллов из гидротермальных растворов

Для большого числа веществ растворимость при $T < 100^\circ\text{C}$ столь мала, что выращивание кристаллов в этих условиях становится невозможным. Один из путей увеличения растворимости состоит в повышении температуры раствора, что возможно при повышении давления пара (раствора). На этом основан *гидротермальный метод*¹.

¹ Термин «гидротермальный» геологического происхождения. Кристаллы гидротермальных минералов образованы на постмагматической стадии минералообразования из водных растворов при повышенных температурах и давлениях.

Первые попытки искусственного получения кристаллов этим методом были предприняты минералогами с целью изучения условий минералообразования в 1904 г. Первые же разработки гидротермального метода выращивания кристаллов связаны с именами *Г. Сенармона* и *Специя*, вырастивших кристаллы α -кварца.

Существенной особенностью этого способа выращивания кристаллов является применение минерализатора В, вводимого в систему А – H_2O для увеличения растворимости труднорастворимого компонента А. Часто минерализатор называют растворителем (хотя растворителем является раствор минерализатора в воде, т. е. В + H_2O). Таким образом, сущность гидротермального метода состоит в создании (за счет высоких температур, давлений, введения минерализаторов) условий, позволяющих перевести в растворимое состояние кристаллизующее вещество, в обеспечении необходимого пересыщения раствора и кристаллизации этого вещества.

Гидротермальный метод позволяет вырастить кристаллы соединений, обладающих высокими температурами плавления, при температурах более низких и получить кристаллы, выращивание которых другими методами невозможно. Отличие лабораторного гидротермального метода от соответствующих природных процессов заключается в том, что если природные гидротермальные растворы загрязнены различными примесями, влияющими на качество вырастающих кристаллов, то в лабораторных условиях этим методом можно вырастить практически чистые бездефектные кристаллы.

За последние десятилетия этим методом получены многие синтетические аналоги природных минералов и других соединений, такие как исландский шпат CaCO_3 , рубин Al_2O_3 , изумруд $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, сфалерит ZnS , различные алюмосиликаты, вольфраматы, цинкит ZnO и другие оксиды. К настоящему времени получены монокристаллы почти всех классов соединений.

Например, кристаллы сфалерита ZnS нельзя получить из расплава, так как они при $T = 1080^\circ \text{C}$ переходят в гексагональную модификацию — вюрцит. В гидротермальных же условиях при $T = 300\text{--}500^\circ \text{C}$ такое получение возможно, ибо это область существования устойчивой кубической модификации ZnS — сфалерита.

Схема установки выращивания кристаллов из гидротермальных растворов приведена на рис. 5.36. В нижнюю часть автоклава — сосуда высокого давления¹, заполненного определенным количеством растворителя,

¹ Автоклавы — толстостенные стальные цилиндры с герметическим запором — должны удовлетворять следующим требованиям: выдерживать одновременно высокие температуры и давления в течение длительного времени; быть удобными и безопасными в эксплуатации; простыми в изготовлении; материал, из которого они сделаны, должен быть инертен по отношению к рас-

помещают *шихту* — исходный материал (например, обломки кристаллов природных минералов). Автоклав нагревают, при этом необходимое пересыщение создается понижением температуры в верхней зоне роста кристаллов (T_2) относительно температуры (T_1) в нижней его части (зоне растворения) — $T_1 > T_2$. В нижней зоне автоклава шихта растворяется, и раствор поднимается в верхнюю, менее нагретую часть, становится там пересыщенным и отлагает на затравку избыток растворенного вещества. Охлаждаясь, раствор опускается вниз, вновь нагревается и растворяет новые порции шихты. Величина пересыщения задается разностью температур в зонах роста и растворения. Описываемый метод обеспечивает непрерывный перенос вещества до полного растворения шихты. Такой многократный процесс приводит к образованию весьма чистых и совершенных кристаллов.

Описанный метод — *метод прямого температурного перепада* ($T_1 > T_2$) — используется для веществ с положительным температурным коэффициентом растворимости. Если же растворимость соединения с ростом

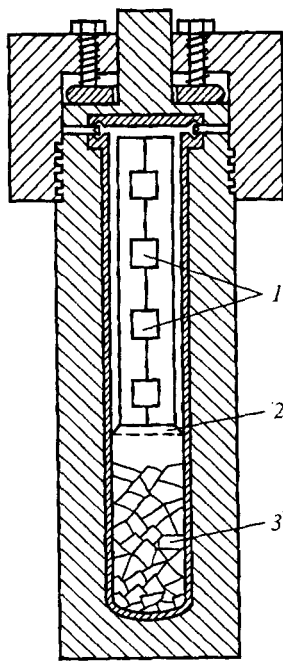


Рис. 5.36. Схема установки гидротермальной кристаллизации — автоклава:
1 — затравки монокристаллов; 2 — диафрагма; 3 — шихта

творителям. Объем автоклавов, используемых для исследовательских работ, составляет от 20 до 1000 см³, для промышленного выращивания кристаллов — до нескольких кубических метров.

температуры падает, то в этом случае применяется *метод обратного температурного перепада*, при котором шихту помещают в менее нагретой зоне. Следует, однако, отметить, что метод температурного перепада применим лишь к тем веществам, растворимость которых заметно изменяется с температурой.

Рассмотрим несколько примеров получения кристаллов гидротермальным методом.

Кварц SiO_2 . Первым большим успехом гидротермального синтеза было получение монокристаллов кварца SiO_2 . Этот метод оказался единственно пригодным для выращивания кварца — сырья в пьезоэлектронике. Большие успехи, достигнутые в выращивании высококачественных кристаллов кварца, объясняются простотой ростовой системы ($\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O--H}_2\text{O}$ или $\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$) и, соответственно, простотой технологического процесса. Иногда кристаллы кварца получают кристаллизацией в водных растворах NaOH или Na_2CO_3 при температуре около 300°C и давлении ≈ 700 атм.; объем кристаллизационных сосудов — несколько кубических метров. Скорость роста кристаллов достигает $0,1\text{--}1$ мм в сутки, а масса отдельных кристаллов — более 10 кг.

Цинкит ZnO — наиболее сильный пьезоэлектрик из полупроводниковых материалов. В качестве растворителя используются водные растворы NaOH , KOH , температура в зоне растворения — $300\text{--}450^\circ\text{C}$, в зоне роста — $250\text{--}380^\circ\text{C}$. Используемые добавки LiOH , LiF ($0,1\text{--}2$ вес. %) повышают качество кристаллов.

Сфалерит ZnS обладает полупроводниковыми, пьезоэлектрическими и электрооптическими свойствами. В водных растворах KOH (при $T = 355\text{--}365^\circ\text{C}$; $\Delta T \approx 12^\circ$) вырастают кристаллы ZnS размером $1,5\text{ см}^3$.

Содалит $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ обладает пьезоэлектрическими и фотохромными свойствами. Содалит содержит воду, поэтому его трудно получить другими методами. В гидротермальных условиях содалит получают из водных растворов NaOH , $T = 200\text{--}450^\circ\text{C}$, $P \approx 1000$ атм., $\Delta T = 10\text{--}30^\circ\text{C}$.

Феррогранаты $\text{A}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ (например, $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) обладают ценными магнитными свойствами, позволяющими применять их кристаллы в ячейках памяти ЭВМ (растворитель KOH или NaOH , $T = 330\text{--}530^\circ\text{C}$, $\Delta T = 30\text{--}40^\circ\text{C}$).

5.6.2. Выращивание кристаллов из растворов в высокотемпературных расплавах — метод кристаллизации из раствора в расплаве

Метод кристаллизации из раствора в расплаве получил развитие в связи с выращиванием монокристаллов в сложных многокомпонентных системах. Он используется для кристаллизации трудно растворимых

в обычных жидкостях веществ, либо разлагающихся при нагревании, либо плавящихся при высоких температурах. В качестве растворителя при этом методе служит расплав какой-либо легкоплавкой подвижной соли. Важная особенность метода раствор-расплавной кристаллизации состоит в том, что процесс осуществляется на воздухе (в открытой системе) при атмосферном давлении и температуре меньшей, чем температура плавления вещества, либо путем медленного охлаждения насыщенного раствора (и создания таким образом необходимого пересыщения раствора), либо путем испарения растворителя при постоянной температуре.

Недостаток этого метода связан с наличием расплава — растворителя, который может захватываться растущим кристаллом.

Кристаллизация из раствора в расплаве широко используется для получения полупроводниковых эпитаксиальных пленок, кристаллов шелита CaWO_4 , флюорита CaF_2 , кальцита CaCO_3 , шпинели MgAl_2O_4 , Y-Al-, Y-Fe-гранатов ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$), изумруда $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ и других соединений.

Классический пример использования этого метода — выращивание обладающих сегнетоэлектрическими свойствами кристаллов **кубической модификации титаната бария BaTiO_3** . Процесс проводится в платиновом тигле. В качестве растворителя используется TiO_2 . Кристалл вытягивается из раствора при небольшой скорости снижения температуры ($\approx 0,1$ град./ч). Схема установки представлена на рис. 5.37. Этот способ позволяет выращивать кристаллы высокого совершенства размером примерно $10 \times 10 \times 10$ мм.

При синтезе слюды **флогопита $\text{KMg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{F},\text{OH})_2$** (растворитель — смесь фторидов щелочных и щелочноземельных элементов:

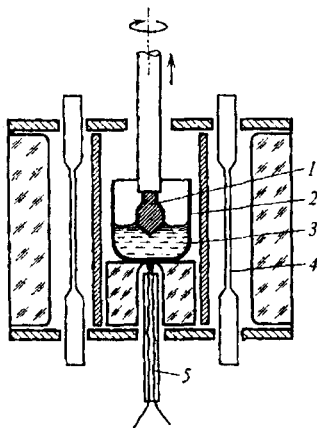


Рис. 5.37. Схема кристаллизационной установки для выращивания кристаллов из растворов в расплаве методом вытягивания: 1 — растущий кристалл; 2 — тигель; 3 — раствор; 4 — нагреватель; 5 — термопара

LiF-MgF_2 , LiF-BaF_2 , LiF-CaF_2 , $T \approx 1000^\circ \text{C}$) возникают кристаллы объемом несколько кубических сантиметров.

Метод снижения температуры используется при выращивании крупных кристаллов **Y-Fe-граната** $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (растворитель — смесь $\text{PbO-PbF}_2\text{-V}_2\text{O}_5$, $T = 1300\text{-}950^\circ \text{C}$, скорость снижения температуры 0,5 град./мин.). Монокристаллы достигают 10 см^3 .

Методы кристаллизации из раствора в расплаве делятся на две группы: *спонтанной кристаллизации* и *кристаллизации на затравку*.

Спонтанная кристаллизация используется главным образом при поисковых работах. Впервые **монокристаллы алмаза** были получены этим методом из раствора, представляющего собой систему углерод — металл, при температуре около 1500°C и давлении в камере 50–60 тыс. атм. В качестве катализаторов и одновременно растворителей использовались металлы Ni, Co, Mn, Cr и др., а источником углерода обычно служил графит. Исходный материал помещался в специально сконструированную реакционную камеру (рис. 5.38) с нагревателем и термоизоляцией, расположенную между плитами гидравлического пресса. Сжатие под давлением всей камеры с параллельным повышением температуры приводит к образованию раствора, в котором возникают кристаллы алмаза¹. Этот способ спонтанного зарождения позволил решить проблему синтеза алмазов, используемых при изготовлении абразивов, так как цикл получения кристалликов, не превышающих десятых долей миллиметра, длится около одного часа.

Большинство выращенных кристаллов алмаза 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.

Кристаллизация на затравку получила развитие в связи с выращиванием крупных и совершенных кристаллов. Разработано несколько способов затравливания: либо затравочный кристалл помещается в раствор, после чего осуществляется его рост за счет снижения температуры раствора, либо кристаллизацию осуществляют за счет температурного перепада, при котором происходит перенос вещества из нижней, более пересыщенной зоны, в верхнюю — зону кристаллизации, также на затравку.

Развитие этого способа связано с использованием идеи вытягивания кристалла из раствора. В этом случае затравочный кристалл вводится сверху до соприкосновения с раствором, а затем со скоростью

¹ Первые синтетические кристаллы алмаза были получены в 1954 г. американскими исследователями *Ф. П. Банди* и др., а несколько позже советскими физиками под руководством *Л. Ф. Верещагина*.

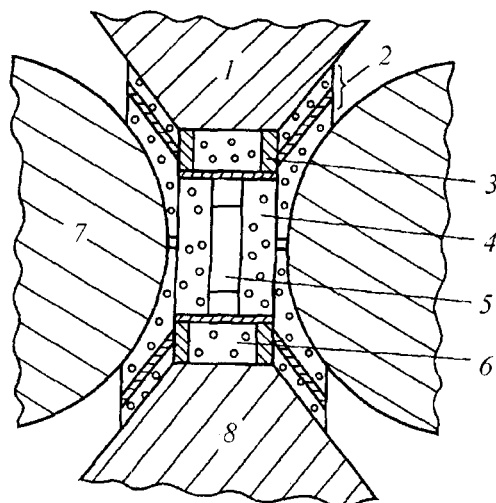


Рис. 5.38. Схема установки для выращивания кристаллов алмаза: 1 — верхний поршень; 2 — уплотнение; 3 — электроввод; 4 — держатель образца; 5 — нагреваемый объем; 6 — изолятор; 7 — цилиндр; 8 — нижний поршень

0,1–0,5 мм/ч из раствора вытягивается нарастающий на затравку кристалл ($T \approx 1500^\circ \text{C}$).

Зонная раствор-расплавная кристаллизация. Суть метода зонной перекристаллизации градиентом температуры (ЗПГТ), или зонной плавки с растворителем, заключается в перемещении узкой зоны раствора вдоль образца. Схема метода показана на рис. 5.39. На границе между затравочным кристаллом (1) и поликристаллическим слитком вещества А (3) предварительно помещают тонкий слой (~1 мм) твердого вещества В (2), которое будет служить растворителем. При нагревании поддерживают температуру ниже температуры плавления кристаллизуемого вещества. В этих условиях происходит частичное растворение кристаллизуемого вещества (3) и последующая его кристаллизация на затравке (1). Возникающий градиент концентрации в растворе вызывает диффузию кристаллизуемого вещества к более холодной поверхности раздела. Таким образом возникает непрерывный процесс, состоящий из растворения — диффузии — кристаллизации. Этим методом были получены монокристаллы GaAs, α -SiC, Ge, GaP и др.

5.6.3. Методы выращивания кристаллов из расплава

Методы выращивания кристаллов из расплава наиболее распространены и используются в тех случаях, когда вещество плавится без разложения, в обычно применяемых растворителях практически не растворимо, не имеет полиморфных модификаций, характеризуется низкой

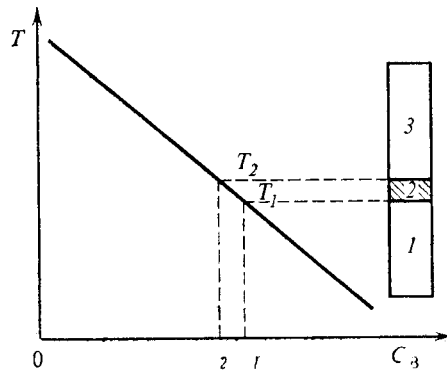


Рис. 5.39. Участок фазовой диаграммы системы: перекристаллизуемое вещество (A) — растворитель (B) (по Пфанцу, 1970). Справа показан стержень, подвергаемый зонной перекристаллизации: 1 — вновь выращенный кристалл вещества A ; 2 — раствор-расплав $A + B$; 3 — исходный твердый материал A . По оси абсцисс отложена концентрация растворителя C_B .

химической активностью. Более половины технически важных кристаллов выращивают из расплава — это в основном вещества простого состава: элементарные полупроводники и металлы, оксиды, галогениды, халькогениды и др.

Достоинства этих методов заключаются в больших скоростях роста по сравнению с кристаллизацией из раствора и пара. Кристаллы в этом случае растут из расплава по механизму нормального роста. Большую роль при этом играет материал контейнера, химические связи вещества которого должны резко отличаться по своей природе от химических связей кристаллизуемого вещества.

Кристаллизация из расплава во многом сходна с кристаллизацией из раствора и имеет много модификаций: одни методы — с большим объемом расплава (методы *Киропулоса*, *Чохральского*, *Стокбаргера*, *Бриджмена*), другие — с малым (методы Вернейля и зонной плавки); в одних случаях кристалл-затравка располагается ниже поверхности расплава (методы *Киропулоса*, *Стокбаргера*), в других — выше зеркала расплава (метод *Чохральского*) и т. д.

В **методе Киропулоса** рост кристалла осуществляется путем плавного снижения температуры во всем объеме расплава с помощью специального холодильника. При этом возможно либо спонтанное зарождение (без использования затравки), либо кристаллизация на затравку, опускаемую сверху до соприкосновения с расплавом. Фронт кристаллизации при этом находится ниже уровня расплава. В последнем случае кристалл растет за счет охлаждения, осуществляемого через стержень, на конце которого закреплен погруженный в расплав кристалл (рис. 5.40а).

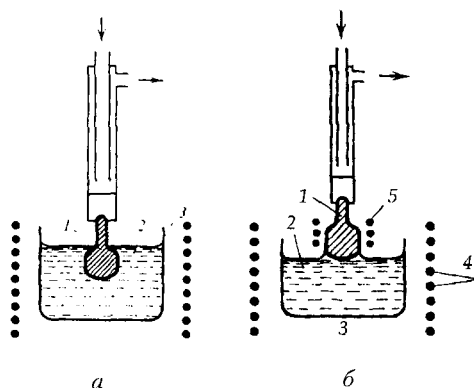


Рис. 5.40. Схемы установок для выращивания кристаллов на затравку по методу Киропулоса (а) и Чохральского (б): 1 — растущий кристалл; 2 — расплав; 3 — тигель; 4 — нагреватель; 5 — дополнительный нагреватель. Стрелками показан поток охлаждающего газа

Метод Киропулоса получил развитие в связи с выращиванием крупных кристаллов весом в несколько килограммов. С помощью этого метода выращивают кристаллы фторидов, хлоридов, корунда и др.

Метод, названный по имени создателя **методом Чохральского**, отличается от метода Киропулоса тем, что кристалл-затравка растет над зеркалом расплава при постоянной температуре (рис. 5.40б). При медленном подъеме стержня — *метод вытягивания* — затравка вырастает в большой монокристалл с округленной внешней формой. Скорость, с которой растет кристалл из расплава, практически постоянна и лежит в интервале 1–80 мм/ч, что значительно превышает скорость роста из раствора. Таким способом можно получить кристаллы — були — длиной во много сантиметров и диаметром несколько сантиметров.

Преимущество этого метода состоит в отсутствии контакта между стенками тигля и кристаллом, что способствует получению ненапряженных кристаллов, а также в возможности извлечения кристалла из расплава на любом этапе выращивания.

Указанные преимущества позволили этим методом получить бездислокационные монокристаллы Si и Ge, а также кристаллы корунда, шеелита, флюорита, Y–Al-гранатов, LiNbO_3 и др.

Метод Стокбаргера–Бриджмена, или метод направленной кристаллизации, отличается от методов Чохральского и Киропулоса тем, что закристаллизовывается весь объем расплава, помещаемого обычно в цилиндрический контейнер.

Кристаллизация этим методом может осуществляться в двух режимах в контейнере: либо при перемещении контейнера с веществом через зону расплавления, либо при плавном снижении температуры в условиях

постоянного градиента температурного поля. Эти режимы реализованы в двух вариантах: кристаллизации в вертикальном и в горизонтальном направлениях.

При вертикальном перемещении контейнера монокристаллы могут вырасти при спонтанном зарождении или на затравку. В случае спонтанного зарождения дну контейнера придают коническую форму (рис. 5.41). Тигель с расплавом перемещается в печи из высокотемпературной области в низкотемпературную. В результате этого на дне конусообразного тигля начинается кристаллизация, и благодаря геометрическому отбору вырастает один монокристалл, имеющий форму сосуда. Это не позволяет использовать метод Стокбаргера для кристаллизации веществ, расширяющихся при затвердении (Ge, Si и т. д.).

В последние десятилетия получила значительное развитие горизонтальная кристаллизация в контейнере, имеющем форму лодочки (*метод «лодочка»*) (рис. 5.42), для выращивания крупных монокристаллов корунда, Y-Al-граната, сапфира и др.

В *методе зонной плавки — методе Пфанна* — на одном конце кристаллизатора, также имеющего форму лодочки и загруженного исходным поликристаллическим материалом, помещают кристалл-затравку.

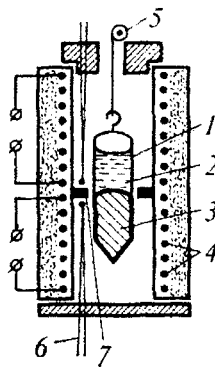


Рис. 5.41. Схема способа Стокбаргера: 1 — контейнер; 2 — расплав; 3 — растущий кристалл; 4 — нагреватель; 5 — устройство для опускания контейнера; 6 — термопара; 7 — тепловой экран

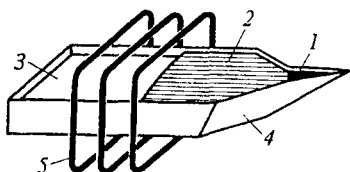


Рис. 5.42. Схема горизонтальной кристаллизации в контейнере: 1 — затравка; 2 — кристалл; 3 — расплав; 4 — контейнер; 5 — нагреватель

Затем специальным нагревателем расплавляют узкий участок около затравки до оплавления ее поверхности, на которой по мере удаления от зоны нагрева начинается кристаллизация. С постепенным перемещением расплавленной зоны вдоль слитка происходит его перекристаллизация в монокристалл. При этом примесь оттесняется растущим кристаллом. Путем многократного повторения такого процесса можно достичь значительной степени чистоты вещества.

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

Метод Вернейля — *метод плавления в пламени* — относится к бесстигельным методам кристаллизации. Метод, описанный Вернейлем в 1902 г. (хотя, по некоторым данным, этим методом пользовались уже в 1885 г.) для получения кристаллов корунда Al_2O_3 , в настоящее время успешно применяется для выращивания кристаллов многих соединений: ферритов группы шпинели, гранатов, сегнетоэлектрических кристаллов, оксидов, лейкосапфира и др.

Метод Вернейля состоит в том, что вещество в виде порошка (например, порошок Al_2O_3 с добавлением окиси хрома, чтобы получить рубин, или окиси кобальта для получения сапфира) в специальном устройстве (рис. 5.43) сыплется из бункера через пламя гремучего газа с $T \approx 2050^\circ C$, расплавляется и падает на кристаллическую затравку, разрастающуюся затем в корундовую монокристалльную булю, медленно опускающуюся с помощью специального механизма.

Преимущества этого метода связаны с возможностью выращивания кристаллов в форме стержней диаметром до 20 мм и длиной до 500 мм, а также возможностью проведения кристаллизации в области температур около $2000^\circ C$ на воздухе. Недостатки метода объясняются попаданием примесей из рабочих газов в растущий монокристалл, а также возникновением больших внутренних напряжений, для снятия которых выращенные були подвергают отжигу в течение нескольких часов при $T = 1980^\circ C$ в вакууме. Для повышения температуры в аппарате Вернейля используют другие источники нагрева: плазменный, электронно-лучевой, радиационный, электродуговой и др.

Методику и режим выращивания монокристаллов подбирают, исходя из физических и химических характеристик кристаллизующего вещества. Монокристаллы металлов с температурой плавления до $1800^\circ C$ выращивают преимущественно методом Стокбаргера — методом направленной кристаллизации, а с $T_{пл} > 1800^\circ C$ — методом зонной плавки. Полупроводниковые кристаллы в основном выращивают вытягиванием из расплава (метод Чохральского) и методом зонной плавки. Монокристаллы диэлектриков с $T_{пл}$ до $1800^\circ C$ выращивают методом Стокбаргера или

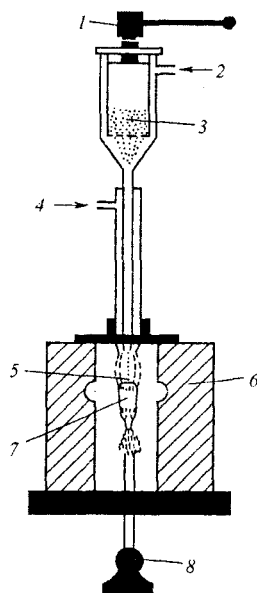


Рис. 5.43. Схема установки для выращивания кристаллов по методу Вернейля:
 1 — механизм встряхивания; 2 — подача O_2 ; 3 — бункер с порошком глинозема;
 4 — подача H_2 ; 5 — пламя; 6 — муфель; 7 — растущий кристалл (буля);
 8 — механизм для опускания кристалла

Чохральского, более тугоплавкие вещества — методом плавления в пламени (методом Вернейля).

5.6.4. Методы выращивания кристаллов из газовой (паровой) фазы

Кристаллизация из газовой (паровой) фазы, получившая бурное развитие в связи с потребностями новой техники, используется для выращивания как массивных кристаллов, так и эпитаксиальных пленок, нитевидных и пластинчатых кристаллов.

Методы выращивания из газовой фазы массивных кристаллов привлекают своей универсальностью: практически для любого вещества может быть подобран процесс, обеспечивающий рост монокристалла, в то время как, например, из расплава могут быть выращены кристаллы не всякого вещества, поскольку некоторые из них при нагревании возгоняются, другие — разлагаются.

Недостатком этих методов является малая скорость процесса роста кристаллов, обусловленная низкой концентрацией вещества в среде. Однако высокая чистота, однородность состава и совершенство структуры получаемых кристаллов обеспечивает этим методам широкое применение. Малая же скорость кристаллизации оборачивается достоинством при выращивании эпитаксиальных пленок, в частности при получении многослойных

структур (из слоев различного состава толщиной $\sim 100 \text{ \AA} - 1 \text{ мк}$). В результате уже на стадии кристаллизации удается создавать почти готовые приборы. Это позволило описываемым методам совершить в 60-х гг. XX в. переворот в технологии изготовления полупроводниковых приборов.

Поскольку рост кристаллов из паровой фазы идет обычно за счет атомов или молекул, составляющих адсорбционный слой, и зависит от пересыщения в этом слое, существенно отличающегося от такового в среде, то условия роста обычно подбирают эмпирически.

Следует различать *автоэпитаксиальный* (гомоэпитаксиальный) (от греч. *гомо* (ὁμοίος) — одинаковый) рост, т. е. рост на собственной подложке, и *гетероэпитаксиальный* (от греч. *гетеро* (ἕτερος) — разный) — ориентированный рост на инородной монокристаллической подложке. В последнем случае на рост влияют по меньшей мере три фактора: различия в параметрах решетки (см. параграф 6.2.2), в типах химических связей и в термическом расширении подложки и пленки. Первые два фактора проявляются уже на стадии роста, третий — на стадии охлаждения, вызывая несовершенства — микродвойники и дефекты.

Пример гетероэпитаксии — осаждение Si на сапфире Al_2O_3 . Si — типичный ковалентный, а сапфир — типично ионный кристалл. Поэтому образование связи между подложкой и пленкой затруднено. Считается, что нарастание облегчается при замене поверхностных атомов Al атомами Si.

Среди методов получения кристаллов из газовой фазы одни основаны на чисто *физической конденсации*, другие предполагают участие *химической реакции*. Рассмотрим подробнее эти методы.

Методы физической конденсации

Особенность методов физической конденсации состоит в том, что вещество поступает к растущему кристаллу в виде собственного пара. В зависимости от способа доставки вещества в зону кристаллизации различают четыре основных метода: метод молекулярных пучков, метод катодного распыления, метод запаянной ампулы, метод кристаллизации в потоке инертного газа.

Метод молекулярных пучков. Сущность этого метода состоит в том, что испаряемое вещество помещают в вакууме в тигель (рис. 5.44а) из тугоплавкого химически инертного материала и нагревают до высокой температуры, при которой это вещество испускает атомы или молекулы, которые, распространяясь по законам геометрической оптики, попадают на подложку, где и происходит их конденсация. Если на пути летящих частиц расположить экран с отверстием, то этим можно локализовать кристаллизацию на выбранных участках. В этом состоит принципиальное отличие метода молекулярных пучков от всех остальных.

Этот метод позволяет выращивать сверхтонкие слои ($\sim 100\text{--}1000 \text{ \AA}$), создавать сверхрешетки — большое число периодически чередующихся слоев разного состава с толщиной $\sim 50\text{--}100 \text{ \AA}$.

Примером может служить кристаллизация эпитаксиальных пленок Ge: кусок Ge расплавляют, нагревая его до $T = 1500\text{--}1800^\circ \text{C}$ в корзиночке из W-проволоки. Расстояние от источника до подложки 50–100 мм. Поверхность подложки вначале очищают от окислов прогревом при $T = 500\text{--}800^\circ \text{C}$ в течение 10–20 минут.

Другой пример — получение пленок Si. Слиток Si нагревают до $T \approx 1300^\circ \text{C}$ токами высокой частоты. Параллельно плоскому торцу источника на расстоянии ~ 1 мм помещают подложку, которая нагревается до 1000°C излучением источника. Перед этим поверхность подложки очищают нагревом в атмосфере водорода.

Метод катодного распыления. Этот метод широко применяется для получения поликристаллических мелкозернистых и монокристаллических пленок. Между катодом и параллельным ему анодом, на котором размещается подложка, зажигают разряд (рис. 5.44б). В среде инертного газа (Ar, Kr) при $P = 10^{-3}\text{--}10^{-1}$ мм рт. ст. и расстоянии от катода до анода 2–4 см разряд загорается при разности потенциалов 500–5000 В. Ударяющиеся о катод ионы выбивают из него атомы путем передачи импульса. Эти, главным образом нейтральные, атомы и достигают анода.

Таким способом, например, выращивают качественные эпитаксиальные пленки Ge на кристалле Ge при $T = 220^\circ \text{C}$ со скоростью не больше $15 \text{ \AA}/\text{мин}$. при напряжении 3000 В.

Важнейшим достоинством этого метода является то, что источником служит ненагреваемое твердое тело, благодаря чему практически исключается его взаимодействие с веществом контейнера и существенно облегчается осаждение тугоплавких металлов (W, Mo, Ta, V и др.).

Метод объемной паровой фазы — метод запаянной ампулы. Суть метода запаянной ампулы состоит в следующем: запаянную, обычно кварцевую, ампулу, содержащую кристаллизуемое вещество (рис. 5.44в), помещают в область температурного градиента. Исходное вещество располагается в зоне более высоких температур. Под действием градиента вещество переносится к более холодному концу — в зону кристаллизации, где пар оказывается пересыщенным и благодаря этому может конденсироваться.

Различают два варианта этого метода: когда в ампуле находится вакуум либо инертный газ.

На практике метод запаянной ампулы используется для выращивания массивных монокристаллов на затравку, поскольку получение таким образом тонких пленок нецелесообразно.

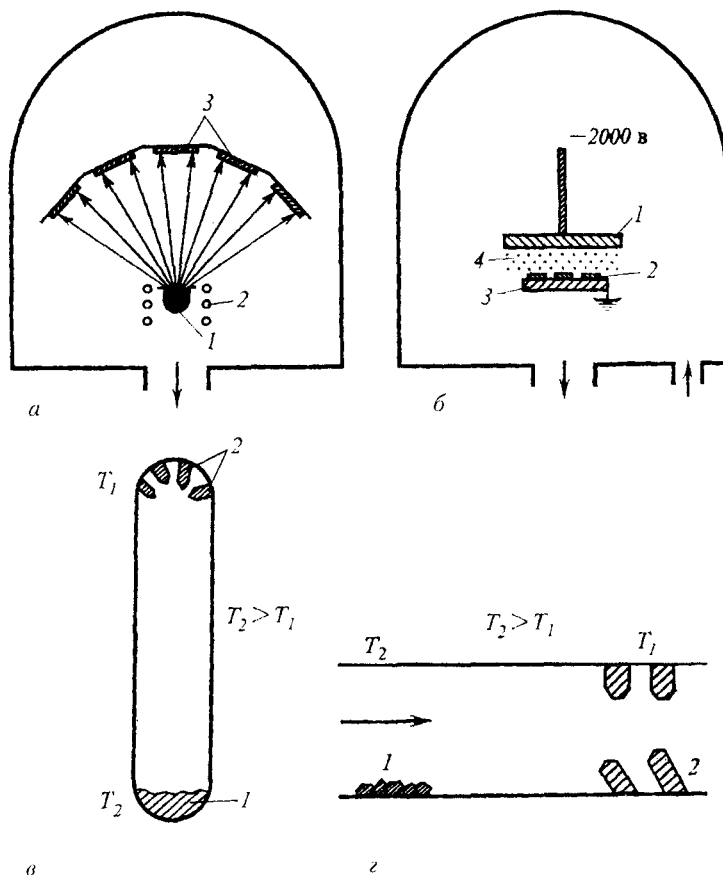


Рис. 5.44. Схемы основных методов кристаллизации из газовой фазы, использующих физическую конденсацию: *a* — метод молекулярных пучков в вакууме: 1 — тигель с испаряемым веществом, 2 — нагреватель, 3 — подложки (стрелками обозначена откачка сосуда); *б* — метод катодного распыления: 1 — катод, 2 — подложка, 3 — анод, 4 — плазма Ag^+ ; *в* — метод объемной паровой фазы в замкнутой системе: 1 — источник, 2 — растущие кристаллы; *г* — метод кристаллизации в потоке инертного газа (показан стрелкой): 1 — источник, 2 — растущие кристаллы

Метод кристаллизации в потоке инертного газа. В этом динамическом методе кристаллизуемое вещество переносится из одной зоны — с более высокой температурой в другую — с более низкой благодаря увлечению потоком инертного газа и отлагается на затравку (рис. 5.44г).

Примеры.

В трубку Ø 20 мм и температурой на ее концах $T_1 = 750^\circ \text{C}$ и $T_2 = 850^\circ \text{C}$ помещается кварцевая лодочка с порошком ZnSe , в качестве подложки используется кварцевая пластина, расположенная в низкотемператур-

ной зоне. Через час в атмосфере Ar на подложке вырастают пластинчатые кристаллы ZnSe размером $5 \cdot 0,2 \cdot 15$ мм.

В трубке $\varnothing = 30$ мм располагается порошок CdS. За несколько часов образуется кристалл весом до 250 г.

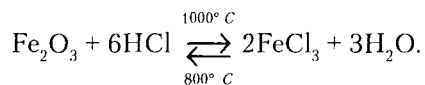
Поликристаллические гранулы SiC помещаются в графитовый стакан $\varnothing = 50$ мм и высотой 100 мм при $T \approx 2500^\circ \text{C}$. За несколько часов образуются пластинчатые кристаллы SiC — гексагональные пластины $\sim 1\text{--}5 \text{ см}^2$ при толщине 0,1–0,5 мм.

Методы кристаллизации с участием химических реакций

Выделяют три группы методов с участием химических реакций.

1. Методы химического транспорта — когда кристаллизующее вещество (*A*) в твердом или жидком состоянии, взаимодействуя по обратимой реакции с каким-либо газообразным компонентом (*B*), дает газообразные продукты *C* и *D*, т. е. реакция $A_{\text{тв.ж.}} + B_{\text{газ}} \leftrightarrow C_{\text{газ}} + D_{\text{газ}}$ идет слева направо. После переноса *C* и *D* в зону с иной температурой реакция идет в обратную сторону с образованием исходных веществ *A* и *B*. При этом вещество *A* выделяется в новом месте. Вещество *B* в этом случае называется транспортирующим агентом, в качестве которого обычно используют I, Br, Cl, HCl, S, Se, As, P, H₂O, H₂S и др.

Вот типичный пример транспортной реакции (с помощью хлористого водорода) при выращивании кристаллов FeCl₃:



2. Методы разложения соединений. Создается единственная высокотемпературная зона, в которую поступает поток газовой смеси, содержащей разлагаемое соединение. В этой зоне протекает реакция и происходит выделение и осаждение вещества (обычно на монокристалльной подложке — затравке), а продукты реакции уносятся потоком.

Различают два метода: восстановление и термическое разложение соединений.

Типичным восстановителем служит водород (он же газ-носитель), иногда СО, пары металлов (Zn). Этим способом получают Si восстановлением его тетрахлорида водородом: $\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{Si} + 4\text{HCl}$.

Методом термического разложения получают моносилан SiH₄ (в обычных условиях газ), который разлагается уже при $T \approx 700^\circ \text{C}$. Процесс ведут при $T = 1000\text{--}1050^\circ \text{C}$: $\text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si} + 2\text{H}_2$.

Особого внимания заслуживает кристаллизация алмаза из газовой фазы. Автоэпитаксиальное наращивание пленок алмаза на затравочных кристаллах природного алмаза проводят путем термического разложения газообразных углеродсодержащих соединений при $P \approx 1$ атм.

и $T \approx 1000^\circ \text{C}$, т. е. в области термодинамической метастабильности алмаза.

3. Метод химического синтеза используется для получения кристаллов различных соединений. Сущность метода состоит в том, что в высокотемпературной зоне приводят во взаимодействие пары двух, трех и более элементов или их соединений, причем реакция синтеза протекает, как правило, на поверхности кристалла-подложки.

В качестве примера можно рассмотреть способ получения карбида кремния SiC. Для этого используют летучие соединения: SiCl_4 и CCl_4 , SiCl_4 и CH_4 , SiH_4 и CCl_4 , SiCl_4 и C_3H_8 . Реакция происходит в потоке H при $T = 1200\text{--}1500^\circ \text{C}$, при этом образуется кубическая модификация $\beta\text{-SiC}$. В качестве подложек используются гексагональная модификация $\alpha\text{-SiC}$, Si, сапфиры, графит.

Кристаллизация из пара через слой жидкости

В 1964 г. *Р. С. Вагнер* и *В. К. Эллис* открыли новый механизм роста: пар — жидкость — кристалл (ПЖК). Суть метода состоит в том, что на монокристаллической пластинке Si ориентации (111) располагается частица Au, которая в соответствии с диаграммой состояния Au—Si образует каплю раствора-расплава Si в Au (рис. 5.45а). Если в газовое пространство над этой каплей ввести реакционную смесь $\text{H}_2 + \text{SiCl}_4$, то на поверхности капли начнется выделение вещества, так как раствор Si в Au окажется пересыщенным, и на границе с кристаллом будет осаждаться Si. В результате этого капля будет отодвигаться от подложки и под нею будет расти призматический столбик Si (рис. 5.45б). При этом диаметр столбика будет определяться диаметром капли.

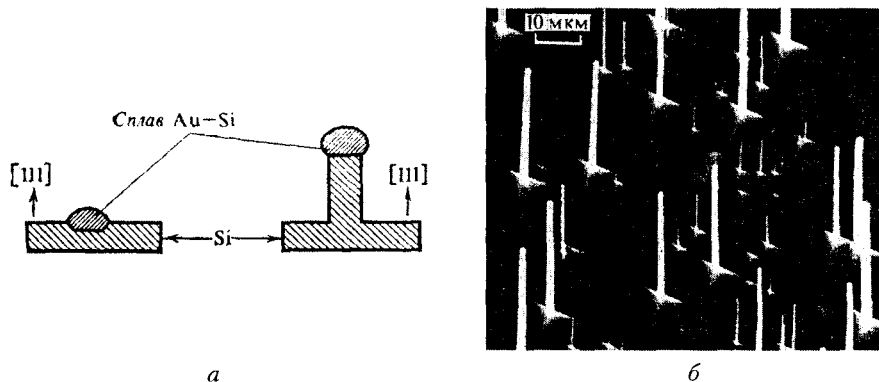


Рис. 5.45. Схема роста нитевидных кристаллов по механизму пар — жидкость — кристалл (а) и общий вид нитевидных кристаллов кремния разных диаметров (б). Снимок получен в растровом электронном микроскопе (по: *Е. И. Гиваргизов, А. А. Чернов, 1973*)

Таким образом, частица жидкой фазы обеспечивает одновременный рост кристалла, другие же факторы (осевые дислокации, двойниковые плоскости, сильно адсорбирующие примеси, механические напряжения и т. д.) играют в этом случае второстепенную роль, т. е. могут способствовать одномерному росту лишь в совместном действии с жидкой фазой.

Механизм ПЖК служит основой для управляемого выращивания нитевидных кристаллов Ge, GaAs, GaP, SiC, ZnS, В, CdSe и др. Попытки выращивать этим методом эпитаксиальные пленки оказались малоуспешны, так как тонкий слой жидкости неустойчив и под действием поверхностного натяжения разбивается на капли. Однако, как показывают эксперименты, во многих случаях пластинчатые кристаллы растут по механизму ПЖК.

В заключение следует упомянуть о возникновении в последнее время нового направления в синтезе кристаллов — выращивании кристаллов в космических лабораториях. В идеальных условиях невесомости и глубокого вакуума на космических станциях удастся получить кристаллы высокой степени чистоты и структурного совершенства, прочность которых во много раз превышает прочность таких же кристаллов, выращенных в земных условиях.

Глава 6

ОСНОВЫ КРИСТАЛЛОХИМИИ

6.1. 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 как закономерности внутреннего строения кристаллического вещества, отражением которого является геометрически правильная внешняя форма кристаллов, так и проблемы связи между строением кристаллов и их химическим составом, с одной стороны, и структурой и физическими свойствами — с другой, поскольку на основе лишь химического состава, без знания атомного строения, нельзя понять многие свойства кристаллов.

В более широком аспекте в задачи кристаллохимии входит изучение свойств веществ и их поведение в различных физико-химических условиях: под воздействием высоких температур, давлений, магнитных и электрических полей и т. д. Значение кристаллохимических закономерностей не ограничивается пределами самой кристаллографии. 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 регулируют протекание таких кардинальных процессов, как дифференциация и кристаллизация магмы. Исключительную роль играет кристаллохимия в современной химии, металлургии, минералогии, петрографии, геохимии, объясняя свойства веществ и устанавливая принципы их рациональной классификации.

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.

Химический состав минералов — это фундаментальная характеристика, от которой в значительной степени зависят многие их физические

свойства. Однако свойства минералов в значительной степени зависят и от геометрического расположения составляющих структуру соединений атомов, ионов или молекул, от природы химических сил — химических связей, реализованных в том или ином кристалле. В качестве примера можно рассмотреть структуры двух модификаций углерода: графита (см. рис. 6.40) и алмаза (см. рис. 6.14а), различные свойства которых связаны именно с геометрией расположения атомов углерода и соответственно с типом химических связей между ними. Таким образом, для понимания свойств кристаллов следует в первую очередь принимать во внимание их структуры. Именно поэтому в основу кристаллохимии положены сведения о пространственном расположении атомов в структуре кристаллических тел, т. е. данные структурного анализа кристаллов. Этот аналитический метод базируется на открытом в 1912 г. немецким физиком *М. Лауэ* явлении — дифракции рентгеновских лучей на кристаллах; благодаря ему стало возможным получать сведения об атомном строении вещества. Именно рентгеноструктурный анализ, оказавшийся наиболее информативным экспериментальным методом изучения строения химических соединений, и стал основой кристаллохимии. Если до этого времени ученые ограничивались выявлением связи между химическим составом кристаллов и их морфологией, то первые же успехи рентгеноструктурного анализа не только подтвердили теоретически выведенные еще в 1891 г. русским кристаллографом *Е. С. Федоровым* и немецким математиком *А. Шенфлисом* законы расположения материальных частиц в кристаллическом пространстве — 230 пространственных групп симметрии, но и обеспечили кристаллохимическим идеям необычайно быстрое и глубокое развитие.

Основные положения этой достаточно молодой науки, разработанные в 20-х гг. XIX в. английскими физиками *У. Г.* и *У. Л. Брэггами*, норвежским кристаллохимиком *В. М. Гольдшмидтом* (1888–1947) и американским кристаллохимиком *Л. Полингом* (1901–1994), были неразрывно связаны с развитием теории строения атома. В дальнейшем главной задачей кристаллохимии стало выявление общих принципов строения кристаллических веществ, создание их кристаллохимической классификации.

Огромная работа по установлению связи между химическим составом кристаллов и их симметрией проведена русским кристаллографом *Е. С. Федоровым* и немецким кристаллографом *П. Гротом*. Ими была подмечена закономерность, впоследствии названная *законом Федорова–Грота*, который гласит: *кристаллы веществ с простым химическим составом обладают более высокой симметрией по сравнению с кристаллами более сложного состава*, т. е. степень симметричности кристалла уменьшается с ростом относительной сложности его состава.

Как известно, наиболее высокой симметрией характеризуются кристаллы кубической и гексагональной сингоний. Отсюда можно ожидать, что симметрия большинства веществ простого состава будет относиться к этим сингониям. Действительно, симметрия кристаллов самородных Cu (см. рис. 6.61), Ag, Pt, Au, алмаза — кубическая (см. рис. 6.78). Структуры же минералов сложного состава, таких как роговая обманка $\text{Ca}_2\text{Na}(\text{Mg}, \text{Fe})_4(\text{Al}, \text{Fe})[\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}] \cdot (\text{OH})_2$, мусковит $\text{KAl}_2[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}] \cdot (\text{OH})_2$, альбит $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ и др., более низкосимметричны.

Вопросам распределения кристаллов по сингониям посвящены работы академика В. И. Вернадского, минералога А. С. Поваренных, ленинградских кристаллографов И. И. Шафрановского и В. В. Доливо-Добровольского (1904–1936). Поскольку в природе преобладают минералы сложного химического состава, можно было ожидать преобладания кристаллов, относящихся к низшей категории — триклинной, моноклинной и ромбической сингониям. В более поздних работах кристаллохимика В. С. Урусова на основе статистической обработки структурной информации современного банка данных ICSD-2000 по 56 тыс. структур неорганических соединений, включая минералы, приведены сведения об их распределении по кристаллографическим сингониям. Результаты анализа показали, что к триклинной сингонии относится 5 % кристаллических структур, моноклинной — 21 %, ромбической — 24 %, тетрагональной — 15 %, гексагональной — 18 % (из них к тригональной — 11 %) и кубической сингонии — 17 %. Таким образом современными методами расшифровки кристаллических структур был не только подтвержден закон Федорова–Грота, но и выявлен тот факт, что две трети всех минералов принадлежат к семи голоэдрическим (полносимметричным) группам для всех категорий симметрии, и сделан вывод о том, что структура минерала стремится сохранить по возможности максимальный набор элементов симметрии, разрешенный для данной метрики элементарной ячейки (см. параграф 6.2.2).

Симметричная статистика минералов показала еще и то, что при обычных условиях образуются преимущественно минералы с низкосимметричными структурами, в то время как при повышенных температурах и давлениях (в условиях верхней мантии и переходного слоя) они превращаются в более высокосимметричные кубические фазы.

На современном этапе в задачи кристаллохимии входит не только расшифровка кристаллических структур минералов и синтетических соединений, но и уточнение уже известных данных с использованием новейших достижений техники, проводимое с привлечением других физических методов, таких как инфракрасная спектроскопия (ИКС), мессбауэровская спектроскопия, электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), ядерный гамма-резонанс (ЯГР) и др., с помощью которых можно

получить сведения о тонкой структуре вещества, недоступные рентгеноструктурному анализу, в частности, от изучения атомного строения вещества перейти к анализу распределения электронной плотности, т. е. «увидеть» химическую связь между атомами в структурах кристаллов. Особое внимание в последние годы уделяется кристаллохимическим исследованиям поведения веществ в экстремальных условиях глубинных геосфер при сверхвысоких температурах и давлениях.

6.2. СИММЕТРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Классическое определение кристалла как однородного твердого анизотропного тела, способного самоограняться, сформулированное еще тогда, когда о внутреннем строении кристаллов строились лишь гипотезы, подразумевает и главную особенность, отличающую кристалл от некристаллических (аморфных) тел, — трехмерную периодичность в расположении слагающих его структуру эквивалентных материальных частиц: атомов, ионов, молекул (см. рис. 2.1). Выразителем этой особенности кристаллов служит *пространственная решетка*.

6.2.1. Пространственная решетка

Пространственная решетка — своеобразный элемент симметрии, задающий и осуществляющий повторяемость эквивалентных точек кристаллического пространства (в физическом и в геометрическом смысле) 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, двухмерный, трехмерный. В структуре кристалла бесконечное число атомов располагается прямолинейными параллельными рядами, в которых (см. рис. 2.1а) легко прослеживается линейная закономерная повторяемость. Обязательной операцией в бесконечной регулярной одномерной постройке служит перенос — *трансляция*. Каждая точка узора при этом преобразовании повторяется в эквивалентных позициях бесчисленное количество раз. Такую же повторяемость можно увидеть и в одномерном узоре — *орнаменте* (рис. 6.1а). Совмещение орнамента с самим собой происходит при переносе — трансляции — этого узора вдоль определенного направления на величину трансляционного вектора — \vec{T}_a . Одномерной «решеткой» такого узора служит *узловой ряд* — ряд эквивалентных точек, связанных операцией переноса (рис. 6.1б). При этом обязательно, чтобы в узле такого ряда находился атом. В качестве исходной можно взять любую точку одномерного пространства. Тогда в узлах ряда окажутся точки, во всех отношениях эквивалентные исходной.



Рис. 6.1. Одномерный бесконечный узор — орнамент (а) и его «решетка» — узловой ряд (б)

Перемещение фигур при этом может происходить в прямом и обратном направлениях.

Узловые ряды образуют *двухмерные узловые сетки*, с помощью которых можно описать расположение каких-либо частиц в бесконечном двухмерном узоре (например, в рисунке обоев) (рис. 6.2) или, в частности, расположение атомов, ионов, молекул в атомных плоскостях кристаллической структуры. Периодичность плоского узора выражается параллелограмматической узловой сеткой — *двухмерной решеткой*. И любой рисунок обоев или тканей может быть совмещен с самим собой переносом вдоль трансляционных векторов \vec{T}_a и \vec{T}_b , лежащих в плоскости рисунка (см. рис. 2.1б). Минимальным представителем двухмерной решетки является параллелограмм, построенный на двух неколлинеарных векторах \vec{T}_a и \vec{T}_b , называемый *ячейкой двухмерной решетки*. Очевидно, что подобные ячейки выполняют все двухмерное пространство без промежутков.

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*, называемой *пространственной решеткой* (см. рис. 2.1в). Минимальным представителем трехмерной решетки будет параллелепипед, ребрами которого служат три некопланарных вектора \vec{T}_a , \vec{T}_b и \vec{T}_c — периоды идентичности вдоль трех узловых рядов решетки. Такой *параллелепипед повторяемости*, или идентичности, называют также *ячейкой трехмерной решетки*, которая также без остатка выполняет все трехмерное пространство.

Действительно, если в трехмерном пространстве выбрать какую-либо точку (не обязательно материальную) и посчитать ее одним из узлов решетки, то в остальных ее узлах окажутся все точки этого пространства, идентичные (физически и геометрически) исходной. Прикладывая решетку к другой заинтересовавшей нас точке при сохранении параллельности решетки самой себе, в ее узлах вновь получим все эквивалентные точки. В результате убеждаемся, что решетка не есть нечто материальное — не

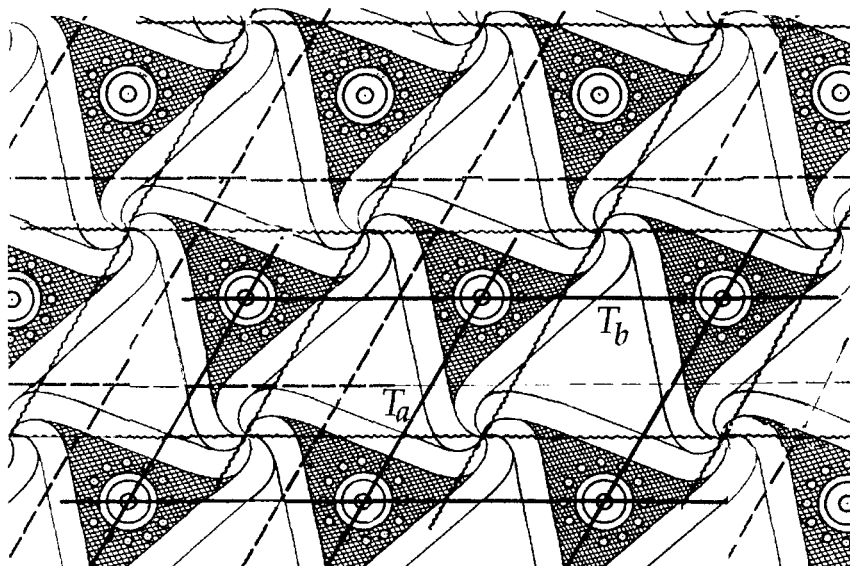


Рис. 6.2. Двухмерный бесконечный узор и его «решетка» — узловая параллелограмматическая сетка. Тип плоской сетки не зависит от того, какая точка принята за исходную

конкретная структура кристалла, т. е. не конкретная укладка атомов (или фигур) в неподвижных узлах решетчатого каркаса, а математический образ — схема, с помощью которой мы описываем периодичность кристаллического вещества, не зависящая от того, какая точка трехмерного пространства (узора) принята за исходный узел. Иными словами, решетку удобно считать своеобразным элементом симметрии, размножающим точки пространства совершенно аналогично тому, как их размножают другие элементы симметрии — плоскости, оси и т. д. В этом смысле решетка — это свойство кристаллического состояния вещества, ибо любое кристаллическое вещество, даже лишённое каких-либо иных элементов симметрии, всегда обладает этим основным элементом симметрии — решеткой, или решетчатым строением.

По определению академика Н. В. Белова, кристалл находится в состоянии решетки.

Как каждый единственный в своем роде элемент симметрии допускает только те элементы симметрии, которые переводят его в самого себя, так и решетка допускает присутствие только тех элементов симметрии исходной фигуры, которыми обладает она сама как геометрический образ. Поэтому помимо функции размножения исходной фигуры присущими решетке трансляциями она может рассматриваться и как «инструмент», передающий структуре кристалла (бесконечному узору) симметрию размножаемой конечной фигуры (молекулы, группы атомов). В соответствии

с принципом Кюри (см. параграф 1.2) в данном случае произойдет наложение симметрии решетки (среды) на симметрию исходной фигуры (объекта). При этом в бесконечный узор перейдут лишь общие для решетки и исходной фигуры элементы симметрии. Следовательно, для того чтобы весь узор приобрел симметрию исходной фигуры, в группу симметрии решетки должны входить в качестве подгруппы все элементы симметрии этой фигуры.

С другой стороны, как и всякая параллелепипедальная система, трехмерная решетка обладает рядом собственных симметричных особенностей. Она всегда центросимметрична, при этом центры инверсии находятся как в узлах решетки — в вершинах параллелепипедов, так и на серединах расстояний между ними. Кроме того, если в решетке присутствуют оси высшего порядка, то они неизбежно сопровождаются пересекающимися вдоль них плоскостями симметрии. Сами же оси симметрии ограничены только кристаллографическими порядками, т. е. $n = 1, 2, 3, 4, 6$ (см. параграф 2.2.1). Последнее условие однозначно выбирает из бесконечного числа точечных групп, описывающих симметрию конечных исходных фигур, лишь 32 кристаллографические точечные группы.

В качестве примера рассмотрим двухмерный случай. Из рис. 6.3а видно, что симметрия исходной фигуры $mm2$ не будет передана двухмерному узору более низкосимметричной моноклинной решеткой с симметрией 2: в узор перейдет лишь общий для фигуры и решетки элемент симметрии — ось 2-го порядка. Симметрия квадратной решетки $4mm$ выше симметрии размножаемой фигуры. Тем не менее узор наследует лишь комплекс общих для фигуры и решетки элементов симметрии — $mm2$, отвергнув ось 4-го порядка и диагональные плоскости симметрии, отсутствующие в конечной фигуре (рис. 6.3б). И лишь в случае совпадения симметрии фигуры и ромбической решетки ($mm2$) симметрии последней будет достаточно, чтобы передать все элементы симметрии фигуры двухмерному узору (рис. 6.3в).

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

Так как самая асимметричная фигура (только с осью симметрии 1-го порядка) не предъявляет каких-либо требований к симметрии решетки, то может быть использована решетка любой симметрии. Поэтому минимально возможной точечной группой симметрии рассматриваемой триклинной решетки будет $\bar{1}$. Такая же решетка годится и для фигуры с собственной симметрией $\bar{1}$.

Фигуры с единственной осью симметрии 2-го порядка потребуют решетки с моноклинной симметрией $\frac{2}{m}$ как результат взаимодействия данной

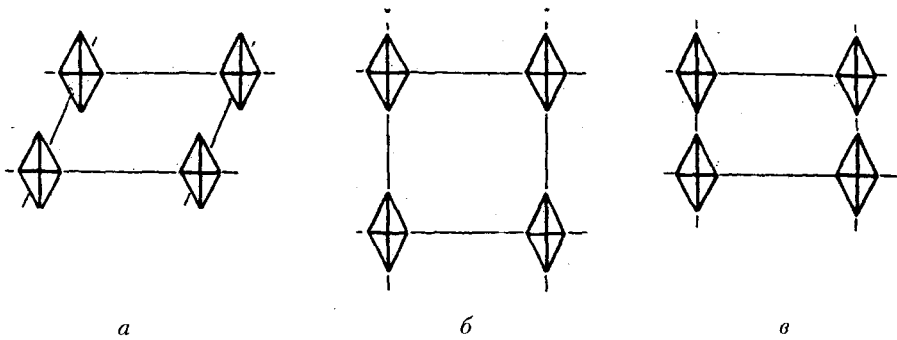


Рис. 6.3. Согласование симметрии фигуры с точечной симметрией решетки: *a* – группа симметрии решетки 2 не содержит всех элементов симметрии фигуры $mm2$: узор наследует лишь общий для решетки и фигуры элемент симметрии – ось 2; *б* – симметрия фигуры $mm2$, и хотя симметрия решетки значительно выше – $4mm$, узор наследует лишь симметрию фигуры – $mm2$; *в* – симметрия фигуры $mm2$ и решетки $mm2$ совпадают: узор приобретает ту же симметрию

оси с обязательным для пространственной решетки центром инверсии ($2 \cdot \bar{1} = \frac{2}{m}$). Естественно, что эта же решетка будет годна и для фигур с симметрией m и $\frac{2}{m}$.

Любая фигура, описываемая точечной группой *ромбической сингонии* – 222 , $mm2$, mmm , – передает свою симметрию бесконечной постройке с помощью решетки mmm ($222 \cdot \bar{1} = mm2 \cdot \bar{1} = \frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$).

Нетрудно убедиться в том, что любая из точечных групп *тетрагональной сингонии* (4 , $\bar{4}$, $\frac{4}{m}$, $4mm$, 422 , $\bar{4}2m$, $\frac{4}{m} mm$) может быть передана бесконечному узору единственной решеткой, описываемой тетрагональной голоэдрической группой $\frac{4}{m} mm$, ибо взаимодействие даже одной исходной оси 4 с обязательными для трехмерной решетки центром инверсии и плоскостями, пересекающимися вдоль этой оси, однозначно приведет к указанной группе.

Симметрия всех 12 групп гексагональной сингонии (3 , $\bar{3}$, 32 , $3m$, $\bar{3}m$, 6 , $\bar{6}$, $\frac{6}{m}$, 622 , $6mm$, $\bar{6}m2$, $\frac{6}{m} mm$) может быть передана бесконечному узору решеткой гексагональной голоэдри $\frac{6}{m} mm$. Однако принцип минимума возможной симметрии позволяет для пяти групп с осями 3-го порядка – групп *тригональной подсингонии* (см. параграф 2.8.2) – использовать решетку пониженной симметрии – гексагональной гемиедри: $\bar{3}m$ (= тригональной голоэдри).

Группы кубической сингонии (23 , $m\bar{3}$, 432 , $\bar{4}3m$, $m\bar{3}m$) обслуживает решетка с симметрией $m\bar{3}m$.

В результате убеждаемся, что во всех случаях *точечные группы симметрии решетки как геометрического образа отвечают старшему — голоэдрическому — классу каждой сингонии*. Это накладывает соответствующие ограничения на выбор минимального по объему параллелепипеда повторяемости, с помощью которого можно охарактеризовать данную трехмерную постройку.

Поскольку любой узел решетки можно считать начальной точкой бесконечного множества трансляционных векторов, выбор ячейки неоднозначен. Следовательно, в одной и той же решетке можно выделить бесконечное множество ячеек (параллелепипедов повторяемости для трехмерного случая и параллелограммов повторяемости для двухмерного пространства), различающихся как своей формой, так и величиной (рис. 6.4). При этом ячейки могут оказаться либо пустыми (*примитивными*), с узлами лишь в вершинах параллелограммов, либо с дополнительными узлами, не охваченными контуром ячейки (*непримитивными*). Все примитивные ячейки одной и той же решетки равновелики по объему. На одну такую ячейку приходится один узел решетки. Отсюда общее число узлов, приходящихся на непримитивную ячейку, показывает, во сколько раз она больше примитивной ячейки этой же решетки.

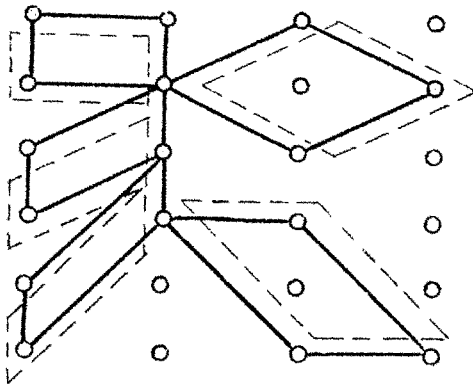


Рис. 6.4. Примеры выбора различных ячеек — параллелограммов повторяемости — одной и той же двумерной решетки: все примитивные (пустые) ячейки равновелики, любая единожды центрированная в два раза больше примитивной

6.2.2. Ячейки Браве — элементарные ячейки

Характеристическая ячейка, наиболее полно отражающая все особенности трехмерной решетки, — это параллелепипед, построенный на трех кратчайших неколлинеарных трансляционных векторах, совпадающих

с особыми направлениями максимальной симметрии (рис. 6.5), т. е. с направлением кристаллографических координатных осей, а при отсутствии особых направлений — с узловыми рядами. Например, в *триклинной решетке* (рис. 6.6) ребра характеристической ячейки рекомендуется совмещать с такими трансляционными векторами, которые обеспечат ее примитивность, а следовательно, минимальный объем. В *моноклинной решетке* одно ребро ячейки совмещают с единственным особым направлением ($\frac{2}{m}$), а два других ребра направляют по трансляционным векторам, лежащим в плоскости, перпендикулярной этому особому направлению (т. е. в плоскости симметрии решетки, а следовательно, по векторам повышенной симметрии). Отсутствие особых направлений в плоскости косоугольной грани не накладывает ограничений на выбор ребер ячейки, поэтому узлы такой грани будут располагаться только в ее вершинах.

Выбранный таким образом параллелепипед подчинен кристаллографической координатной системе, имеет минимальную площадь и называется *элементарной ячейкой* или *ячейкой Браве*. Поскольку форму ячейки Браве определяет координатный репер, семь разных по симметрии решеток ($\bar{1}$, $\frac{2}{m}$, mmm , $\bar{3}m$, $\frac{4}{m}$, $\frac{6}{m}$, $m\bar{3}m$) могут быть представлены шестью типами параллелепипедов (ибо гексагональные решетки обслуживаются одним и тем же координатным репером, а значит одинаковыми

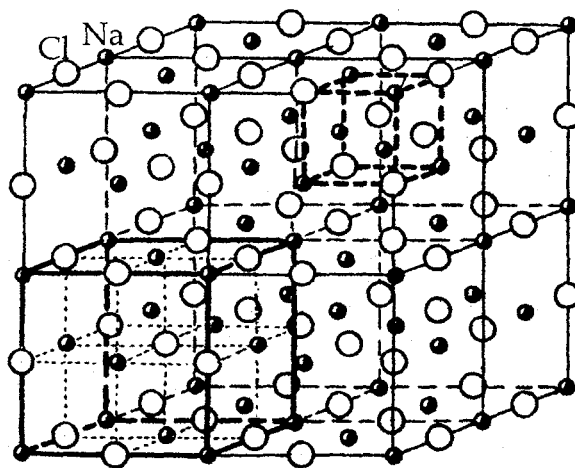


Рис. 6.5. Структура каменной соли NaCl. Маленький кубик (справа сверху) не будет параллелепипедом повторяемости, так как его ребра не являются трансляциями решетки. Гранецентрированный куб (слева внизу) — правильно выбранная ячейка Браве (элементарная ячейка)

по форме ячейками Браве — параллелепипедами со 120-градусным ромбом в основании) (рис. 6.6).

Каждая ячейка Браве — параллелепипед повторяемости (рис. 6.7) — характеризуется своими параметрами — константами решетки: тремя координатными векторами $\vec{T}_a, \vec{T}_b, \vec{T}_c$ (или $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$) либо соответствующими им скалярными величинами $|\vec{a}|, |\vec{b}|, |\vec{c}|$ и углами $\alpha = \vec{b} \wedge \vec{c}, \beta = \vec{a} \wedge \vec{c}, \gamma = \vec{a} \wedge \vec{b}$.

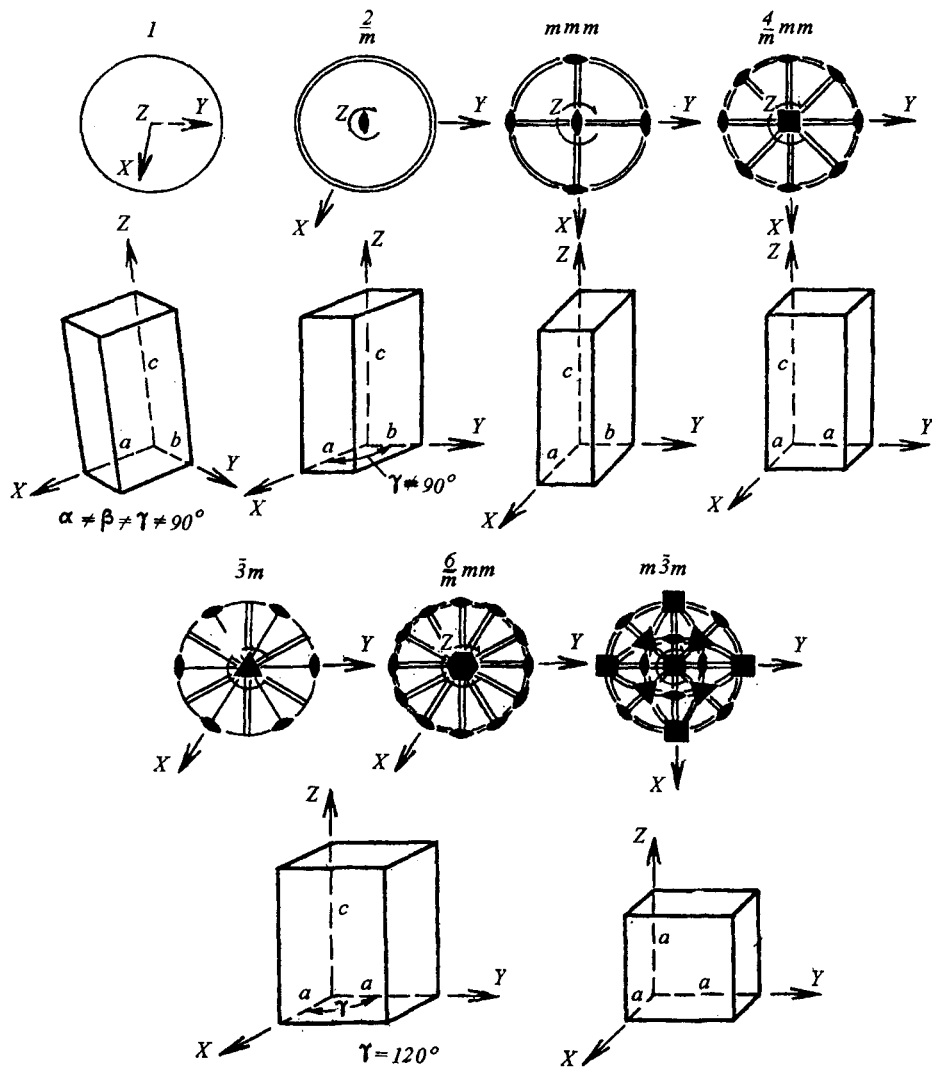


Рис. 6.6. Шесть различных по форме ячеек Браве (элементарных ячеек) соответствуют семи решеткам разной симметрии

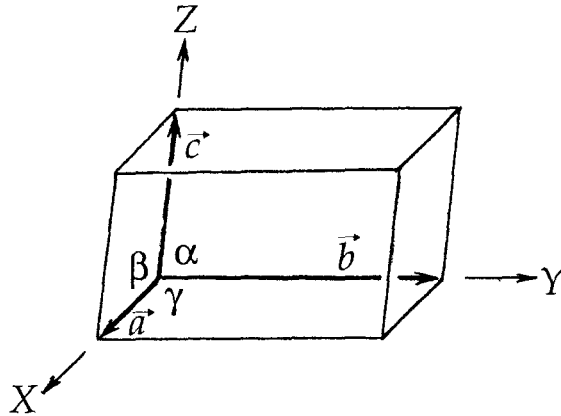


Рис. 6.7. Параметры решетки (ячейки Браве) — ребра \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} и углы между ними α , β , γ

Иногда в качестве параллелепипеда повторяемости используют так называемую *основную ячейку*, построенную на трех последовательных минимальных трансляциях решетки: $a_{\min} \leq b_{\min} \leq c_{\min}$. Однако собственная симметрия такого параллелепипеда не всегда полностью отражает главную особенность решетки — ее симметрию. Поэтому *основная ячейка не всегда является ячейкой Браве*.

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.

6.2.3. Типы решеток Браве

Если ребра ячейки Браве соответствуют трем последовательным минимальным трансляциям, т. е. узлы решетки располагаются только в вершинах параллелепипеда, то такая «пустая» ячейка (и соответственно решетка) называется *примитивной* и обозначается буквой *P* (рис. 6.8а).

Если же координатные трансляции ячейки Браве не соответствуют трем последовательным минимальным трансляциям, т. е. в ячейке есть более короткие (не координатные!) векторы¹, то в ней кроме вершинных окажутся дополнительные узлы. Указанная ячейка (а следовательно, и решетка) будет *непримитивной*.

Обратим внимание на то, что в вершинных узлах ячеек Браве как точках пересечения векторов максимальной симметрии будут сосредоточены все элементы симметрии соответствующей голоэдрической точечной группы. А так как дополнительные узлы связаны трансляциями с вершинными

¹ Такие дополнительные векторы не могут быть получены как векторные суммы исходных координатных векторов.

узлами и, следовательно, идентичны им, они могут располагаться лишь в таких позициях, в которых голоэдрический (полносимметричный) комплекс решетки представлен либо полностью, либо своей максимальной подгруппой, содержащей главную (или одну из главных) ось симметрии. Такие позиции находятся лишь в центрах ребер, граней или объема ячейки. Поэтому ячейки с дополнительными узлами принято называть *центрированными*. При этом наличие дополнительных узлов не нарушает симметрию решетки и не уменьшает объем ячейки.

Центрировка ребер не имеет смысла, так как сократит координатные трансляции решетки и приведет к выбору ячейки меньшего размера.

Если в ячейке зацентрировать лишь одну грань, то возникший трансляционный вектор зацентрирует и противоположную грань (рис. 6.8б). Так, если зацентрирована пара противоположных граней, перпендикулярных оси Z ячейки — ее базис, то такую ячейку (и соответственно решетку) называют *базоцентрированной* и обозначают буквой C (центрированы грани (001) и $(00\bar{1})$). Если зацентрированы боковые грани, то такая ячейка называется *богоцентрированной* и обозначается либо буквой A (узлы на гранях (100) и $(\bar{1}00)$), либо буквой B (узлы на гранях (010) и $(0\bar{1}0)$ (рис. 6.8в, г).

Ячейку с дополнительным узлом в центре ее объема называют *объемноцентрированной* и обозначают буквой I (рис. 6.8д).

Одновременная центрировка двух пар граней (например, A и B) (рис. 6.8е) приводит к возникновению трансляции AB , которая автоматически обеспечивает центрировку и грани C . Такие ячейки, в которых центрированы все грани, называются *гранецентрированными* и обозначаются буквой F . Одновременная центрировка базиса ячейки (C) и ее объема (I) (рис. 6.8ж) или всех граней ячейки и объема приведет к появлению укороченных векторов (например, вектор IC), по которым можно выбрать параллелепипед меньшего объема.

Остановимся подробнее на некоторых моментах вывода решеток Браве, рассмотрев все возможные позиции для дополнительных узлов в элементарных ячейках всех сингоний (систем), и покажем, что не всякая центрировка ячейки приведет к оригинальной решетке.

В решетке **триклинной сингонии** ($a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma$) (точечная группа симметрии $\bar{1}$) отсутствие особых направлений никаких ограничений на выбор ячейки Браве не накладывает, поэтому выбор характеристического параллелепипеда произволен. И любая триклинная ячейка может быть представлена одним из косоугольных параллелепипедов минимального объема без дополнительных узлов¹. Отсюда в списке возможных типов решеток триклинной сингонии будет лишь примитивная — P (рис. 6.9 и 6.13).

¹ Обычно предпочитают ячейку с наиболее короткими ребрами и углами, минимально приближенными к 90° .

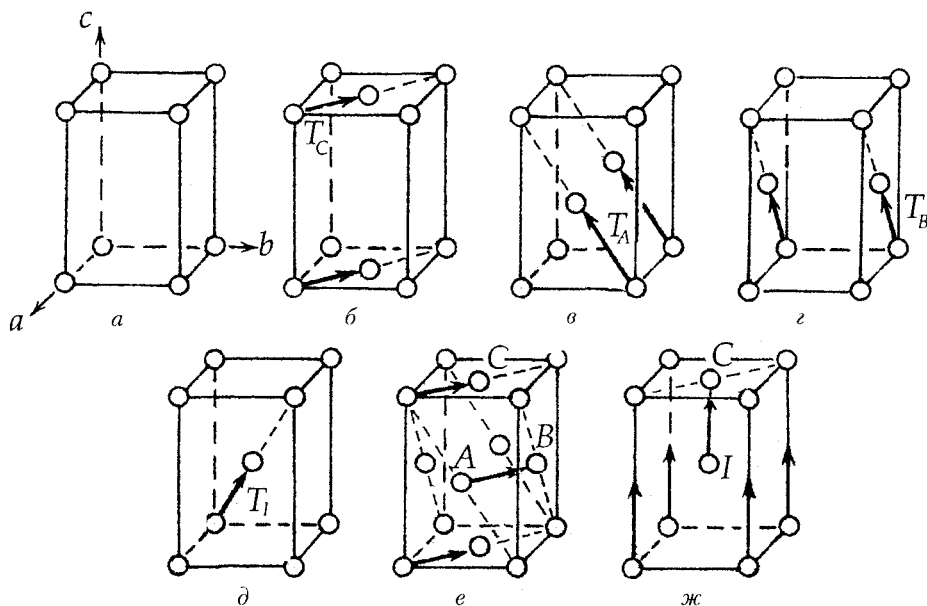


Рис. 6.8. Различные типы ячеек Браве: *a* — примитивная (*P*); *b* — базоцентрированная (*C*); *в, г* — бокоцентрированная (*A, B*); *д* — объемноцентрированная (*I*); *е* — центрировка граней *A* и *B* приведет к центрировке и грани *C*, т. е. к гранецентрированной ячейке (*F*); *ж* — центрировка грани *C* и объема (*I*) приведет к центрировке ребра с ячейки, т. е. к выбору ячейки меньшего размера

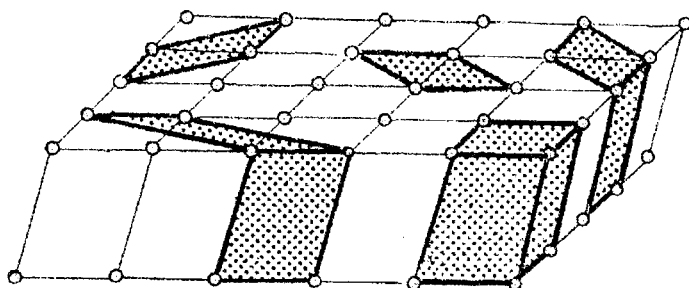


Рис. 6.9. Решетка Браве триклинной симметрии. Выделены различные примитивные параллелепипеды

В решетке **моноклинной сингонии** ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma \neq 90^\circ \neq 120^\circ$) (точечная группа симметрии $\frac{2}{m}$) присутствие единственного особого направления, однозначно используемого в качестве одного из ребер элементарной ячейки, заставляет два других ребра выбирать по узловым рядам, хотя и не являющимся особыми направлениями, но лежащим в перпендикулярной особому направлению плоскости. Это определяет

косоугольность лишь одной пары граней ячейки Браве. Поэтому для дополнительных узлов пригодны лишь позиции в центрах прямоугольных граней и в центре ячейки. Центрировка косоугольной грани не приведет к новой решетке (рис. 6.10а), ибо в этой плоскости особые направления отсутствуют и ребра ячейки поэтому могут быть выбраны по любым узловым рядам. Центрировка одной из прямоугольных граней, т. е. появление дополнительного трансляционного вектора, приведет к оригинальной B - или A -решетке. К этим же решеткам при ином выборе координатных направлений приведет и центрировка объема ячейки. Отметим, что равенство объемов бокоцентрированной и объемноцентрированной ячеек Браве ни одной из них преимущества не дает, тогда как F -центрировка приводит к предпочтительности выбора ячейки меньшего размера — I или B (A) (рис. 6.10а).

Напомним, что помимо рассмотренной выше *рациональной установки* моноклинной ячейки, при которой по единственному особому направлению выбирается ось Z (угол моноклинности $\gamma = X^{\wedge}Y$), нередко используется и *классическая (минералогическая) установка* с особым направлением вдоль оси Y и углом моноклинности $\beta (X^{\wedge}Z)$, что меняет обозначение центрировки моноклинной ячейки: $B(A)_{\text{рац}} = C(A)_{\text{мин}}$ (см. параграф 2.8.2).

В решетке **ромбической сингонии** ($a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) (точечная группа симметрии mmm) обязательное присутствие трех взаимно перпендикулярных неэквивалентных особых направлений диктует ортогональную координатную систему и, следовательно, обуславливает прямоугольную форму параллелепипеда Браве. Введение любого дополнительного узла в позицию с симметрией mmm (симметрия вершинного узла), т. е. в центры граней или объема, приведет к появлению дополнительных трансляций, не совпадающих с особыми направлениями, а следовательно, к непримитивным ячейкам Браве: $C(A, B)$ — базо(боко)-центрированной, F — гранецентрированной или I — объемноцентрированной (рис. 6.10б).

В решетке **тетрагональной сингонии** ($a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) (точечная группа симметрии $\frac{4}{m}mm$) присутствие единственной оси 4-го порядка, вдоль которой выбирают координатную ось Z , делает эквивалентными два других перпендикулярных к ней направления — X и Y . Это обуславливает форму ячейки в виде тетрагональной призмы. Выбор ребер a и b элементарной ячейки в первую очередь лимитируется минимальными трансляциями в плоскости, перпендикулярной оси 4-го порядка (оси Z). Это делает некорректным выбор базо- и гранецентрированных тетрагональных ячеек, которые являются лишь иными аспектами соответственно P - и I -ячеек меньшего размера, т. е. $C = P, F = I$.

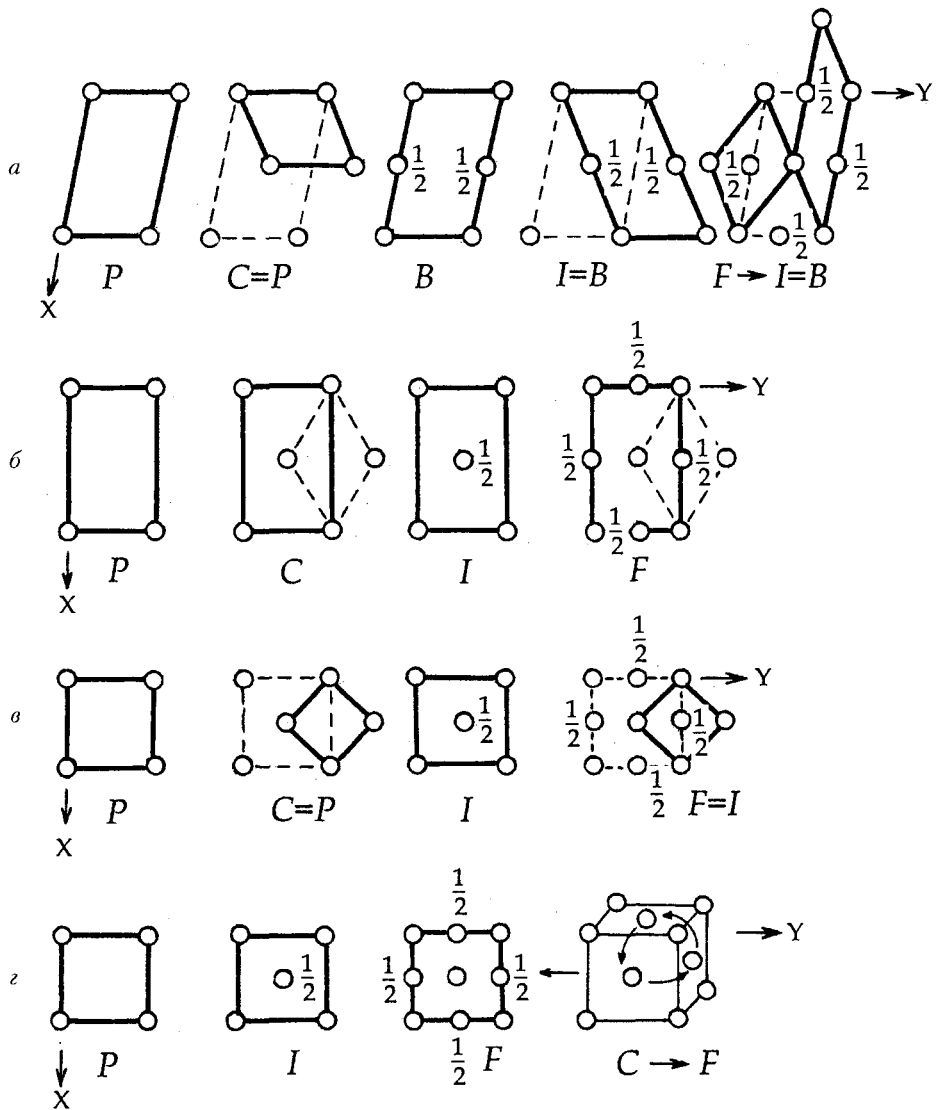


Рис. 6.10. Выбор ячеек Браве в решетках различной симметрии: *a* — моноклинной сингонии; *б* — ромбической (*C*-решетка не сводима к *P*-решетке); *в* — тетрагональной; *z* — кубической сингонии. Жирными линиями выделены контуры элементарных ячеек в проекции *xу*. Дробными числами показаны высоты (координаты *z*) узлов

В итоге оригинальными окажутся лишь два типа тетрагональных решеток Браве: примитивный — *P* и объемноцентрированный — *I* (рис. 6.10в).

В гексагональной сингонии ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$) одна и та же координатная система обслуживает две разные по симметрии решетки: $\frac{6}{m} \bar{3}m$ и $\bar{3}m$ — с одинаковой формой ячеек Браве. Ячейка собственно гексагональной подсингонии с симметрией $\frac{6}{m} \bar{3}m$ не допускает никакой центрировки, так как в ней отсутствуют позиции с симметрией вершинного узла и указанная решетка может быть представлена лишь примитивным параллелепипедом Браве — P (рис 6.11а; 6.12а).

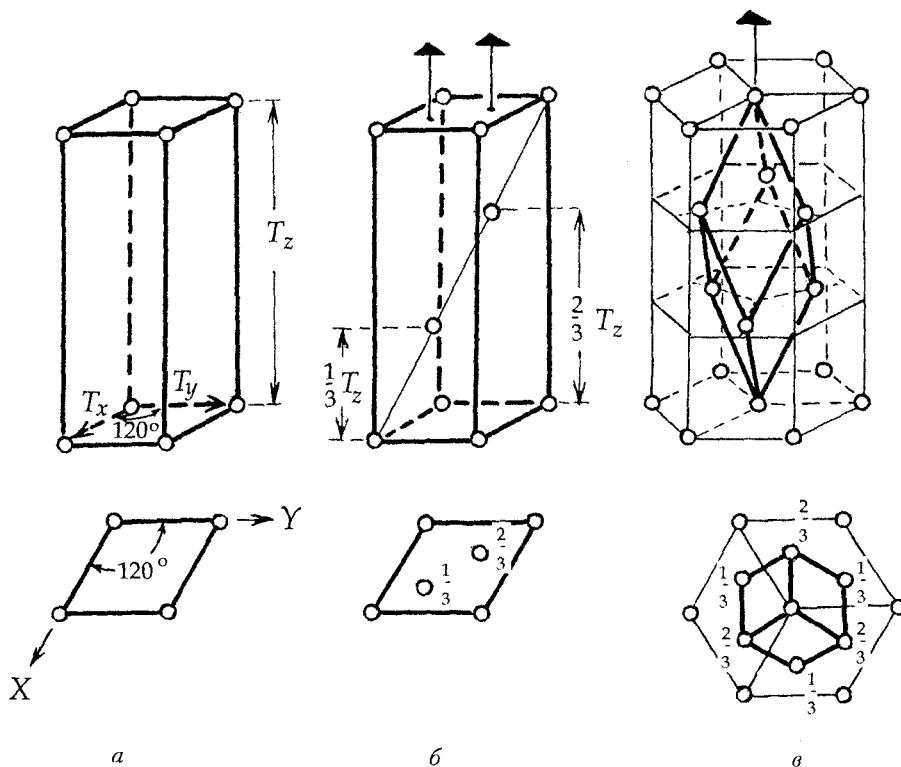


Рис. 6.11. Ячейки Браве гексагональной сингонии и их проекции на горизонтальную плоскость xy : примитивная P (а); дважды объемноцентрированная (ромбоэдрическая) R (б) и ее примитивный параллелепипед (основная ячейка, но не элементарная!) — ромбоэдр (в). Дробными числами показаны высоты (координаты z) узлов

Следует иметь в виду, что в старых изданиях учебников и Интернациональных таблиц¹ можно встретить иные обозначения типов гексаго-

¹ International Tables for Crystallography — справочные таблицы по симметрии, издаваемые Международным союзом кристаллографов, содержащие информацию о пространственных группах симметрии.

пальных решеток. Поскольку гексагональной элементарной ячейкой считался не параллелепипед, построенный на трех координатных трансляциях, а *гексагональная призма* (рис. 6.12б), в центре базисной грани которой оказывался узел решетки, то такая «базоцентрированная» ячейка обозначалась буквой *C*.

Иногда в гексагональной решетке в качестве параллелепипеда повторяемости выбиралась также базоцентрированная, но *ортогональная ячейка* ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, где $b = a\sqrt{3}$) (рис. 6.12в), которая обозначалась также буквой *C*. Однако все указанные решетки характеризуются одним и тем же примитивным параллелепипедом — ячейкой Браве — с параметрами $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ (рис. 6.12а). Современное обозначение такой ячейки (и соответственно решетки) — *P*.

Кроме рассмотренных установок (и обозначений — *C*) нередко употреблялась *дважды базоцентрированная* ячейка *H* (рис. 6.12г), ребра которой расположены под углом 30° к координатным осям стандартной *P*-ячейки, т. е. направлены по ее длинным диагоналям. Обращение к *H*-ячейке снимает противоречие между классической кристаллографией, опирающейся на минералогию, требующей, чтобы в гексагональной сингонии за оси *X* и *Y* принимались направления, перпендикулярные к плоскости симметрии, и современным подходом к написанию символов гексагональных групп, при котором координатные оси выбираются по кратчайшим трансляциям и могут не совпадать с нормальными к плоскостям симметрии. В этом случае координатная позиция в символе группы оказывается пустой и заполняется единицей — символом оси 1-го порядка. Выбор укрупненной *H*-ячейки формально удовлетворяет требованиям минералогов, переводя особое направление (нормаль к плоскости симметрии) на нужную — вторую — позицию символа. Например, $P31m = H3m1$, $P\bar{6}2m = H\bar{6}m2$.

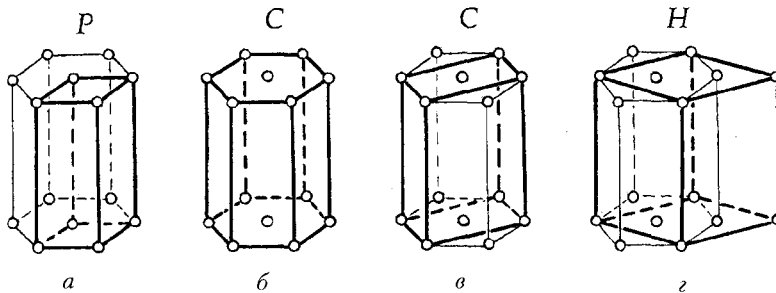


Рис. 6.12. Различный выбор элементарных ячеек (выделены жирными линиями) в решетке гексагональной симметрии: *a* — примитивная ячейка Браве (*P*); *b* — гексагональная базоцентрированная призма (*C*); *в* — базоцентрированная ортогональная ячейка (*C*); *г* — дважды базоцентрированная ячейка (*H*)

Ячейка Браве **тригональной подсингонии** ($\bar{3}m$) не может быть примитивной, так как в ней обязательно должны присутствовать дополнительные узлы, снижающие симметрию решетки от $\frac{6}{m}mm$ до $\bar{3}m$. Такие узлы могут находиться лишь в позициях на осях 3-го порядка, проходящих через центры тригональных призм ячейки, т. е. в позициях с симметрией $3m$ (см. рис. 6.11б). Это приводит к появлению новых векторов, не сокращающих координатные трансляции ячейки Браве. Таким образом, дополнительные узлы могут иметь лишь координаты $\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}$ и $\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3}$ (или $\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{2}{3}$ и $\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3}$), т. е. располагаться на одной из длинных диагоналей ячейки в точках ее пересечения с осями 3-го порядка, делящих эту диагональ на три равные части. Появление в указанных позициях центров инверсии (их симметрия повысится до $\bar{3}m$) не нарушит симметрию решетки и не сократит ее координатные трансляции. Такую элементарную ячейку — ячейку Браве — и представляемую ею решетку называют *дважды объемноцентрированной* или *ромбоэдрической* — R (см. рис. 6.11в), в соответствии с формой примитивного параллелепипеда повторяемости — ромбоэдра (основной ячейки, но не ячейки Браве (!)).

В решетке **кубической сингонии** ($a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) (точечная группа симметрии $m\bar{3}m$) для дополнительных узлов (кроме позиции с симметрией $m\bar{3}m$ в центре объема ячейки Браве, порождающей объемноцентрированную I -ячейку) легко выделяются позиции в центрах всех граней с симметрией максимальной подгруппы $\frac{4}{m}mm$. Эти позиции связаны между собой четверкой осей 3-го порядка, что делает невозможной центровку лишь одной пары граней. Предположив в этих позициях дополнительные узлы, мы тем самым повышаем их симметрию до симметрии вершинных узлов ($m\bar{3}m$) и при этом убеждаемся, что они не нарушают ни координатные трансляции, ни симметрию всей решетки. Таким образом, имеем три типа решеток кубической сингонии — P, I и F (см. рис. 6.10з).

В итоге получили 14 типов пространственных решеток — 14 типов решеток Браве (рис. 6.13, табл. 6.1).

Таблица 6.1

Типы решеток Браве

Сингония	Типы решеток Браве			
	Примитивная	Базо(боко)центрированная	Объемноцентрированная	Гранецентрированная
Триклинная	P	—	—	—
Моноклинная	$P = C$	$C(B)^* = I$	—	—
Ромбическая	P	$C(A, B)$	I	F
Тетрагональная	$P = C$	—	$I = F$	—

Сингония	Типы решеток Браве			
	Примитивная	Базо(боко)центрированная	Объемноцентрированная	Гранецентрированная
Гексагональная	<i>P</i>	—	<i>R**</i>	—
Кубическая	<i>P</i>	—	<i>I</i>	<i>F</i>

Примечания

* Минералогическая установка.

** Дважды объемноцентрированная решетка.

Сингония	Тип решетки				
	примитивная <i>P</i>	базоцентрированная <i>C(A, B)</i>	объемноцентрированная <i>I</i>	гранецентрированная <i>F</i>	дважды объемноцентрированная (ромбоэдрическая) <i>R</i>
Триклинная					
Моноклинные					
Ромбическая					
Тетрагональная					
Гексагональная					
Кубическая					

Рис. 6.13. 14 ячеек Браве, соответствующие 14 решеткам Браве

6.2.4. Трансляционные элементы симметрии

Информация, сообщаемая типом решетки Браве, недостаточна для описания кристаллических структур, ибо все кристаллические соединения обслуживаются всего 14 решетками Браве. А это значит, что одна и та же решетка описывает большое количество разнообразных структур. Например, расположение атомов в структурах алмаза С, галита NaCl, меди Cu описывается одной и той же *F*-решеткой (рис. 6.14). Следовательно, нужны дополнительные характеристики, отличающие одну кристаллическую структуру от другой. Действительно, пространственная решетка — не единственный элемент симметрии, отличающий симметрию кристаллического многогранника от симметрии бесконечной кристаллической структуры. В кристаллических структурах — трехмерных регулярных постройках — легко обнаружить элементы макросимметрии, используемые при описании симметрии конечных фигур и, в частности, внешней формы кристаллов: зеркальные плоскости, поворотные и инверсионные оси и центр инверсии. Но присутствие в бесконечных постройках трансляций — симметрических операций *I* рода — не оставляет ни одну точку кристаллического пространства (а соответственно, и ни один элемент симметрии) в единственном числе, а многократно повторяет их (транслирует) в определенных направлениях, создавая таким образом серии одинаковых элементов симметрии. Кроме того, трансляции взаимодействуют с элементами макросимметрии, в результате чего образуются специфические для трехмерного бесконечного кристаллического пространства трансляционные элементы симметрии: *винтовые оси* и *плоскости скользящего отражения*.

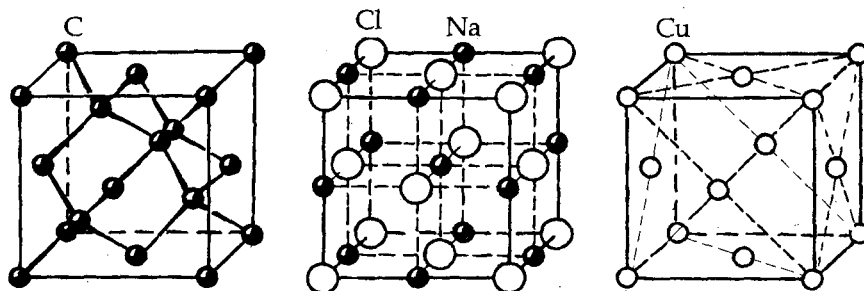


Рис. 6.14. Кристаллические структуры алмаза С (а), галита NaCl (б) и меди Cu (в) описываются одной и той же гранецентрированной (*F*) решеткой Браве

Винтовые оси симметрии

Рассмотрим появление винтовых осей на примере взаимодействия двух операций симметрии *I* рода — поворота вокруг оси 4-го порядка

и одновременного переноса в параллельном оси направлении, т. е. взаимодействие поворота с трансляцией вдоль оси Z . Размножив произвольно взятую точку (фигуру) вокруг вертикальной оси 4-го порядка — 4_2 (рис. 6.15а), получим четыре эквивалентные точки $1-4$ на одном уровне относительно координатной оси Z . Трансляция \vec{T}_z размножит эти точки в направлении данной оси: из точки 1 получим точки $1', 1'', 1'''$, $1''''$ и т. д., из точки 2 — $2', 2'', 2'''$ и т. д. В результате возникнут четверки точек на одном уровне по оси Z : $1', 2', 3', 4'$ и т. д., связанные поворотом на 90° вокруг исходной оси 4 ; точки же, расположенные друг над другом, — $1, 1', 1'' \dots$ — связаны вертикальным трансляционным вектором \vec{T}_z . Для того чтобы от точки 1 перейти к точке $2'$, понадобятся две последовательные операции: поворот вокруг оси 4-го порядка на 90° против часовой стрелки с одновременной трансляцией вдоль оси Z . Поскольку кристаллографические группы — это частный случай абстрактных математических групп, в которых произведение симметрических операций группы рассматривается как самостоятельная операция, принадлежащая этой же группе, в данном случае будет иметь место новая симметрическая операция I рода — *винтовой поворот* — и, соответственно, новый элемент симметрии, задающий такое сочетание симметрических операций, — *винтовая ось симметрии*. Таким образом, в данном случае поворотная ось 4-го порядка одновременно является и винтовой осью этого же порядка. Если порождающие элементы симметрии — поворотную ось 4 и трансляцию \vec{T}_z — убрать, то их произведение — винтовая ось симметрии — сохранится в чистом виде (рис. 6.15б). При этом винтовое движение можно разложить на две в общем случае «мнимые» симметрические операции: поворот вокруг несуществующей поворотной оси 4-го порядка и перенос, не являющийся трансляцией в этом направлении, т. е. элементом симметрии. Истинная же трансляция \vec{T}_z в кратное число раз (в данном случае в четыре раза) превысит величину исходного (мнимого!) переноса \vec{t}_z . Из рис. 6.15б видно, что поворот на 90° вокруг «мнимой» поворотной оси 4-го порядка сопровождается переносом вдоль нее на вектор \vec{t}_z , называемый *ходом винтовой оси*. Четырехкратное винтовое движение приведет к точке $1''''$, связанной с точкой 1 истинной трансляцией в этом направлении $\vec{T}_z = 4\vec{t}_z$. Порядок винтовой оси определяется, как и в случае с поворотными осями, элементарным углом поворота α . В данном случае имеет место винтовая ось 4-го порядка, обозначаемая как 4_1 .

Разнообразие винтовых осей одного и того же порядка, связанное с величинами векторов \vec{t}_z , отражено в их обозначениях: винтовые оси обозначаются арабскими цифрами, соответствующими порядку оси, с нижним цифровым индексом, указывающим, какой части истинной трансляции \vec{T}_z соответствует трансляционный вектор \vec{t}_z винтовой оси.

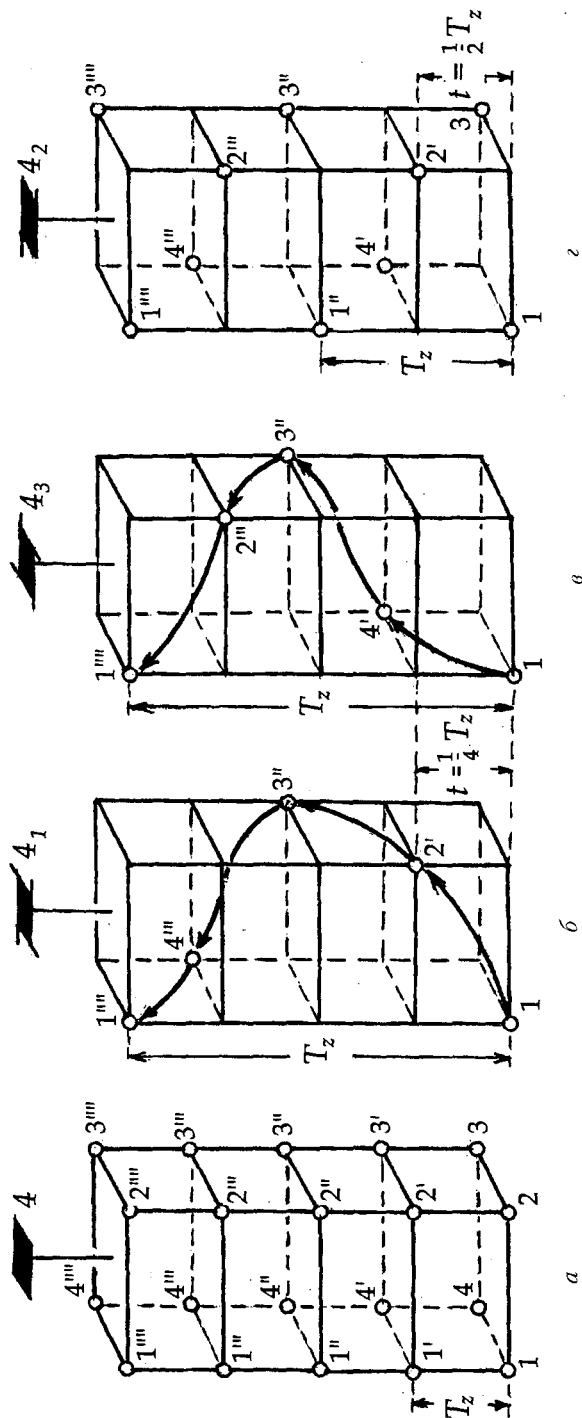


Рис. 6.15. Иллюстрация взаимодействия поворотной оси 4-го порядка с параллельным ей трансляционным вектором T_z : а — четверная поворотная ось 4 ; б, в — энантиоморфные винтовые оси 4_1 (правая) и 4_3 (левая); г — нейтральная винтовая ось 4_2

Например, если $\vec{t} = \frac{1}{4}\vec{T}_z$, а вращение происходит против часовой стрелки на 90° , то винтовая ось обозначается 4_1 (рис. 6.15б) и называется *правой*. Энантиоморфная ей ось с вращением в противоположную сторону (по часовой стрелке) называется *левой* и обозначается 4_3 или 4_{-1} , так как правое вращение в данном случае сопровождается переносом $\vec{t} = \frac{3}{4}\vec{T}_z$ (рис. 6.15в).

Если же $\vec{t} = \frac{1}{2}\vec{T}_z$, то винтовая ось 4_2 оказывается *нейтральной*, ибо направление вращения не играет в данном случае существенной роли (рис. 6.15з).

Графически вертикальные винтовые оси изображаются соответствующими их порядку многоугольниками с «лопастями», указывающими на направление вращения (рис. 6.16).

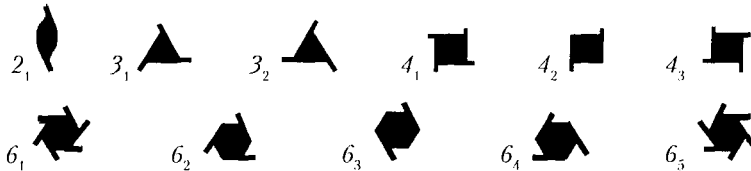


Рис. 6.16. Графическое обозначение вертикальных винтовых осей

Плоскости скользящего отражения

Плоскости скользящего отражения можно получить, рассмотрев сочетание двух операций симметрии: отражения в плоскости симметрии (операция II рода) с параллельной ей трансляцией — элементом симметрии бесконечных построений I рода. Если произвольную фигуру 1 (рис. 6.17) отразить в зеркальной плоскости симметрии, перпендикулярной оси X (m_x), то получим энантиоморфную ей фигуру 2. Трансляция \vec{T}_y размножит эти фигуры в направлении оси Y : из фигуры 1 получим фигуру 3, затем 5, 7 и т. д., из фигуры 2 — фигуры 4, 6, 8 и т. д. Для того чтобы перейти от фигуры 1 к фигуре 4, необходимо произвести две последовательные симметрические операции: отражение в зеркальной плоскости m_x и перенос на величину вектора \vec{T}_y . В итоге результирующим движением окажется скользящее отражение, а следовательно, появится новый элемент симметрии II рода — *плоскость скользящего отражения*, задающая две простые симметрические операции: отражение в плоскости симметрии и перенос в параллельном заданной плоскости направлении на определенное расстояние. Отсюда расположение фигур в данном узоре (рис. 6.17а) может быть описано не только с помощью зеркальной плоскости и вектора \vec{T}_y , но и с помощью сложного элемента симметрии бесконечных построений — плоскости скользящего отражения, которая совпадает с плоскостью m_x ,

т. е. «работает» одновременно и как зеркальная плоскость, и как плоскость скользящего отражения.

Однако если порождающие элементы симметрии (и зеркальную плоскость m_x , и трансляцию \vec{T}_y) убрать, то их произведение — плоскость скользящего отражения — может сохраниться в качестве самостоятельного элемента симметрии (рис. 6.17б). В этом случае оба элемента симметрии, задающие симметрические операции плоскости скользящего отражения, окажутся «мнимыми» и не существующими отдельно (т. е. операция отражения задается мнимой зеркальной плоскостью), так же как и вектор переноса является не реальной трансляцией, а лишь трансляционной компонентой этой плоскости. Однако реальная трансляция, как основная симметрическая операция кристаллического вещества, совсем исчезнуть не может. В данном случае она сохранится, трансформируясь в вектор, равный удвоенному поступанию, т. е. $\vec{T} = 2\vec{t}$, тогда как двукратно повторенные операции отражения в плоскости скользящего отражения взаимно уничтожатся, т. е. дадут операцию идентичности ($m \cdot m = 1$). Отсюда ясно, что *величина трансляционной компоненты плоскости скользящего отражения всегда равна половине реальной трансляции в этом направлении.*

Различают плоскости скользящего отражения двух типов. К первому типу относятся плоскости со скольжением вдоль одного из координатных направлений. При этом буквами a , b и c обозначаются плоскости со скольжением вдоль координатных осей X , Y и Z соответственно.

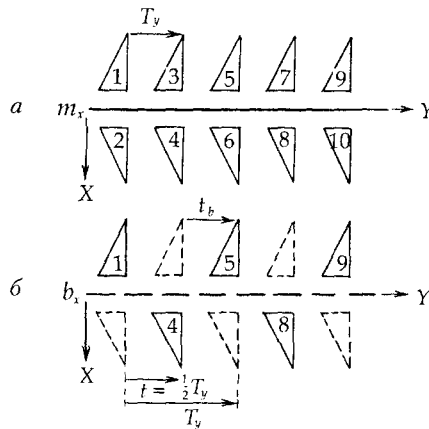


Рис. 6.17. Взаимодействие двух операций симметрии: отражение в плоскости симметрии с параллельной ей трансляцией. В первом случае (а) T_y является реальной трансляцией (элементом симметрии) бесконечной постройки.

Во втором случае (б) \vec{t}_b является лишь составной частью операций плоскости скользящего отражения и в качестве самостоятельного элемента симметрии не существует

С изменением ориентации трансляционной компоненты меняются и обозначения этих плоскостей. Графически вертикальные плоскости с горизонтальным скольжением изображаются штриховой линией — — — — (штрихи горизонтальны и параллельны плоскости чертежа) (рис. 6.17б; 6.18а; 6.19а), плоскости с вертикальным скольжением (обычно вдоль оси Z) — пунктирной (точечной) линией •••••• (штрихи перпендикулярны плоскости чертежа) (рис. 6.18б и 6.19а). Горизонтальные плоскости a и b обозначаются соответственно значками ∇ Γ , стрелки на которых указывают направления трансляционных составляющих (рис. 6.19а).

Плоскости второго типа характеризуются трансляционными векторами, ориентированными одновременно вдоль двух координатных направлений (т. е. вдоль двух ребер элементарной ячейки), и, следовательно, результирующее скольжение совпадает с диагональю грани (узловой сетки) элементарной ячейки, образуя косой угол с координатными осями. Отсюда название таких плоскостей скользящего отражения — *клиноплоскости* (от греч. *κλινο* (κλίνω) — косой).

Различают клиноплоскости двух видов. *Клиноплоскости*, обозначаемые буквой n , содержат трансляционные компоненты, равные половинам координатных трансляций \vec{T}_x , \vec{T}_y и \vec{T}_z элементарной ячейки. Сам же вектор скольжения (\vec{t}_n) соответствует половине диагонали «пустой» (нецентрированной) грани (\vec{T}_D) элементарной ячейки:

$$\vec{t}_n = \frac{\vec{T}_D}{2}.$$

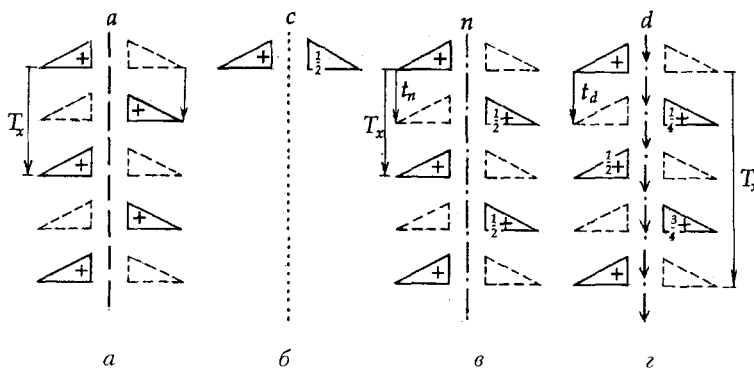


Рис. 6.18. Действия различных типов плоскостей скользящего отражения: a — плоскости a ; b — плоскости c ; $в$ — клиноплоскости n ; $г$ — клиноплоскости d . Знаками «+» показаны высоты фигурок (+z) относительно нулевого уровня по оси Z

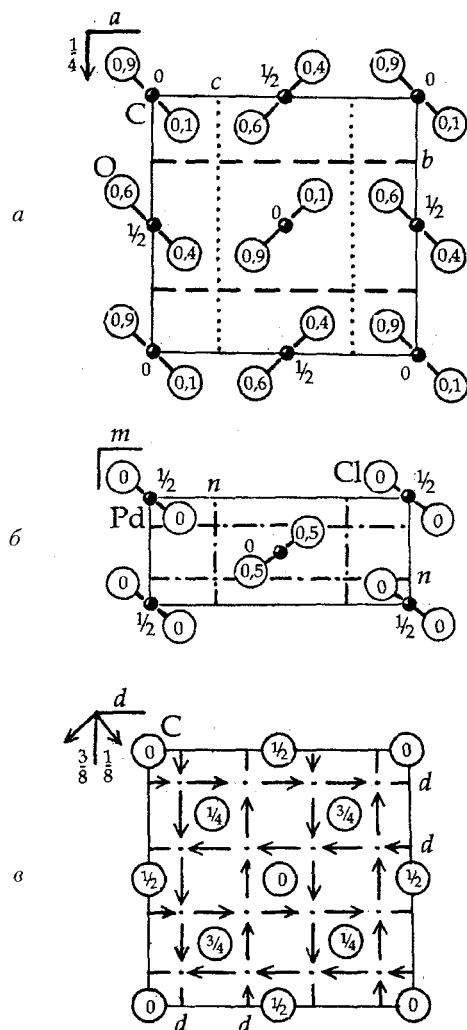



Рис. 6.19. Реализация плоскостей скользящего отражения в кристаллических структурах: *a* — CO₂ (плоскости *a*, *b* и *c*); *b* — PdCl₂ (плоскости *m* и *n*); *c* — алмаза С (клиноплощности *d*). Дробью показаны высоты атомов и плоскостей симметрии в долях вертикальной трансляции элементарной ячейки

Если же клиноплощадь расположена параллельно центрированной грани (или параллельно центрированной сетке), то ее вектор скольжения (\vec{t}_d) оказывается вдвое короче центрирующей грань (сетку) ячейки истинной трансляции, т. е.

$$\vec{t}_d = \frac{\vec{T}_D}{4}.$$

Такая клиноплоскость обозначается буквой d ¹.

В отличие от плоскостей a , b и c клиноплоскости n и d не меняют своего обозначения при изменении наименований координатных осей. Графически клиноплоскости n обозначаются штрихпунктиром $\cdots\cdots\cdots$ (рис. 6.18*в* и 6.19*б*), в обозначении же плоскостей d каждый штрих заменяется стрелкой, направление которой указывает на увеличение вертикальной трансляционной составляющей этой клиноплоскости $\rightarrow\rightarrow\rightarrow\rightarrow\rightarrow$ (рис. 6.18*г* и 6.19*в*). Горизонтальные клиноплоскости d и n обозначаются

значком $\frac{1}{2}$ , где стрелка указывает направление скольжения, а дробь — высоту плоскости в долях вертикальной трансляции ячейки.

6.2.5. Пространственные (федоровские) группы симметрии

При описании симметрии внешней огранки кристаллов используется понятие «точечная группа симметрии»² (см. параграф 2.6). Взаимодействие элементов макросимметрии — зеркальных плоскостей, поворотных и инверсионных осей, центра инверсии — приводит к 32 их сочетаниям — 32 классам (точечным группам) симметрии.

Для описания симметрии внутреннего строения кристаллов — их структур — помимо уже перечисленных макроэлементов симметрии потребуются еще трансляционные элементы микросимметрии: прежде всего кристаллическая решетка — главный элемент симметрии бесконечных построек, выявляющий трехмерную периодичность расположения материальных частиц в кристаллическом пространстве, винтовые оси и плоскости скользящего отражения. Взаимодействие всех указанных элементов симметрии приведет к 230 их сочетаниям — 230 пространственным (федоровским) группам симметрии.

Принцип вывода пространственных групп симметрии

Вывод пространственных групп симметрии посредством простого перебора всех сочетаний элементов симметрии и типов решеток Браве будет достаточно сложен и займет много времени. Н. В. Белов предложил более простой и наглядный способ их вывода на основе использования основного принципа Ю. В. Вульфа о фундаментальной роли плоскостей

¹ Иногда клиноплоскости d называют алмазными, так как они присутствуют в структуре алмаза (от англ. *diamond* — алмаз) (рис. 6.19*в*).

² Точечными группами симметрии называют такие операции симметрии, при которых хотя бы одна точка пространства инвариантна, т. е. остается неподвижной. Так, при операции инверсии, точка, совпадающая с центром инверсии остается на месте; при отражении в плоскости симметрии точки, принадлежащая этой плоскости, также оказываются неподвижными, так же как точки, расположенные на поворотных осях симметрии.

симметрии как порождающих элементов симметрии. Он предложил «оттолкнуться» от 32 точечных групп симметрии, т. е., взяв за основу одну из точечных групп и выделив в ней порождающие элементы симметрии, придавать им разные трансляционные компоненты, сочетания которых с учетом определенного типа решетки Браве и дадут все пространственные группы, подчиненные данной точечной.

Наиболее ярко суть метода, предложенного Н. В. Беловым, выступает при выводе групп ромбической голоэдрии, так как ортогональный координатный репер, максимальное число решеток Браве и присутствие порождающих неэквивалентных плоскостей симметрии (*генераторов пространственных групп*), перпендикулярных всем трем координатным направлениям, делает такой вывод наиболее наглядным. Все это позволяет распространить этот метод и на вывод пространственных групп остальных сингоний.

В обозначениях пространственных групп на первой позиции регистрируется тип решетки Браве, а затем в символике Германна–Могена (в международной символике, см. параграф 2.9) записывается набор порождающих элементов симметрии с учетом их трансляционных разновидностей. Такие обозначения позволяют отразить различия симметрии кристаллических структур соединений, внешняя огранка которых подчиняется одной точечной группе. Например, как мы уже отмечали, внешняя симметрия кристаллов галита NaCl, алмаза, граната описывается одной и той же голоэдрической точечной группой $m\bar{3}m$. Однако их внутренняя симметрия — симметрия кристаллической структуры — характеризуется разными пространственными группами: $Fm\bar{3}m$, $Fd\bar{3}m$ и $Ia\bar{3}d$ соответственно.

В качестве примера рассмотрим вывод пространственных групп ромбической голоэдрии, подчиненных точечной группе D_{2h} , международный символ которой $mmm = \frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$ подчеркивает топологическое сходство всех трех неэквивалентных особых направлений. Это позволяет при выводе групп перенести акцент на направления скольжения в плоскостях трех позиций международного символа.

Прежде чем начать вывод пространственных групп с примитивной (P) решеткой Браве, следует решить, какие трансляционные разновидности плоскостей симметрии возможны на каждой из трех позиций международного символа ромбической голоэдрии. При этом обратим внимание на то, что плоскости скользящего отражения a , b и c с трансляционной компонентой, ориентированной вдоль одной из координатных осей, изменяют свои наименования в зависимости от той или иной ориентации их компонент (\bar{i}). Обозначения же клиноплоскостей n не меняются в зависимости от их ориентации относительно координатных направлений вследствие того, что их трансляционные компоненты направлены по диагоналям гра-

ней элементарной ячейки, т. е. не привязаны к какой-либо определенной координатной оси. Таким образом, перпендикулярно оси X , т. е. на первой позиции международного символа, могут располагаться плоскости m , n , c или b ; на второй позиции — перпендикулярно оси Y — плоскости m , n , c или a и на третьей — перпендикулярно оси Z — плоскости m , n , a и b . Вывод групп ромбической голоэдрии сведется к определению сочетаний всех возможных перечисленных выше плоскостей. Однако формальная перестановка букв приведет к большому количеству групп, значительно превышающему их реальное число из-за того, что одна и та же группа в разных аспектах будет обозначаться разными символами¹ (рис. 6.20). Избежать указанных трудностей можно, воспользовавшись рекомендациями Н. В. Белова, предложившего следующую схему их вывода.

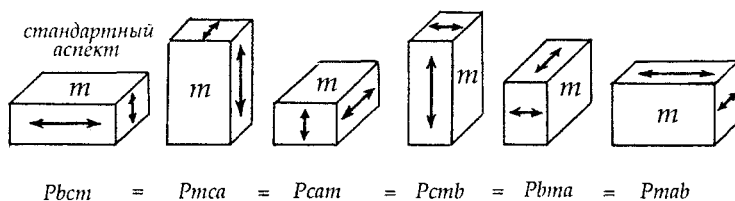


Рис. 6.20. Различные аспекты пространственной группы $Pbcm = D_{2h}^{11}$.

Стрелками показаны направления трансляционных компонент плоскостей скользящего отражения

Первое семейство пространственных групп составляют комбинации не меняющих свое наименование в зависимости от ориентации элементарной ячейки плоскостей симметрии — m и n :

$$Pmmm^2 (D_{2h}^1), Pnnn (D_{2h}^2), Pmnn (D_{2h}^3) \text{ и } Pnnt (D_{2h}^{12}).$$

¹ Иногда описание той или иной кристаллической структуры дается в нестандартной установке. В этом случае на помощь приходит символ Шенфлиса, где надстрочный порядковый номер группы в пределах одного кристаллографического класса указывает на определенную пространственную группу, выполняя роль своеобразного ключа. Например, структура $PbCl_2$ часто описывается в аспекте $Pbnt$, а не в стандартном $Pnnt$ (D_{2h}^{16}).

² Пространственная группа, в которую перешел весь набор элементов симметрии соответствующей точечной группы, называется *симморфной* группой. Например, симморфные группы ромбической голоэдрии: $Pmnm$, $Smnm$, $Imnm$, $Fmnm$. Если к 32 точечным группам приписать типы решеток Браве соответствующей сингонии, то получим 73 симморфные группы. Например, в триклинной сингонии их будет две: $P1$ и $P\bar{1}$ и т. д. *Гемисимморфная* группа — группа, в которой сохранился только осевой комплекс точечной группы; *асимморфная* группа — не сохранились полностью ни осевой, ни плоскостной комплексы.

Обратим внимание на то, что при записи символов групп в стандартном аспекте отличающуюся от двух других плоскость принято располагать перпендикулярно оси Z , т. е. фиксировать на третьей позиции символа.

Следующее семейство составят пространственные группы с двумя плоскостями m и (или) n и одной плоскостью с горизонтальным скольжением (a или b) на третьей позиции символа (поскольку вертикальное скольжение у горизонтальной плоскости невозможно!):

$$Pmma = Pmmb (D_{2h}^5) \text{ (рис. 6.21a);}$$

$$Pnna = Pnnb (D_{2h}^6);$$

$$Pmna = Pnmb (D_{2h}^7);$$

$$Pnna = Pnmb (D_{2h}^{16}) \text{ (рис. 6.21б).}$$

Как видим, каждая из двух первых групп имеет своего топологического напарника. Однако стандартный аспект в Интернациональных таблицах соответствует установке с плоскостью a на последнем месте символа. Во второй паре групп (D_{2h}^7 и D_{2h}^{16}) вектор скольжения плоскости a , расположенный в пространственной группе $Pmna$ перпендикулярно плоскости m и в пространственной группе $Pnna$ — перпендикулярно клиноплоскости n (рис. 6.21б), делает эти группы топологически разными.

В третьем семействе пространственных групп, с одной плоскостью m (или n) на последнем месте символа, две другие плоскости могут быть либо однотипными, т. е. обе с вертикальным или обе с горизонтальным скольжением:

$$Pccm (D_{2h}^3), Pccn (D_{2h}^{10}), Pbam (D_{2h}^9), Pban (D_{2h}^4) \text{ (рис. 6.22a, б),}$$

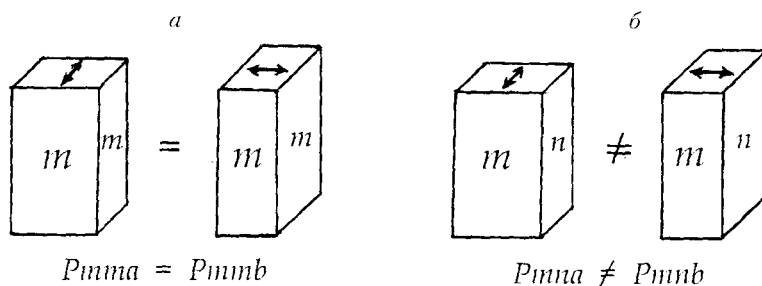


Рис. 6.21. Трансляционная компонента плоскости скользящего отражения третьей позиции символа, параллельная одной из вертикальных зеркальных плоскостей и перпендикулярная другой (а), делает две установки пространственной группы D_{2h}^5 топологически одинаковыми: $Pmma = Pmmb$; компонента, параллельная плоскости n_x (или m_x) и перпендикулярная m_y (или n_y), в пространственных группах $Pmna$ и $Pnmb$ соответственно (б) делает эти группы топологически различными, т. е. $Pmna \neq Pnmb$

либо разного типа — одна с горизонтальным, другая с вертикальным скольжением:

$$Pbcm (D_{2h}^{11}), Pbcn (D_{2h}^{14}).$$

В последнем, четвертом семействе пространственных групп нет плоскостей m и n . При этом в одном варианте векторы скольжения двух плоскостей параллельны друг другу и перпендикулярны вектору третьей плоскости:

$$Pcca (= Pbaa = Pbab = Pccb = Pcb = Pcaa) = D_{2h}^8 \text{ (рис. 6.22в),}$$

в другом — векторы скольжения плоскостей симметрии всех трех позиций символа взаимно перпендикулярны (со скольжением вдоль осей X , Y и Z):

$$Pbca (= Pcab) = D_{2h}^{15} \text{ (рис. 6.22з).}$$

В итоге получены 16 пространственных групп ромбической голоэдри с P -решеткой.

Каждая пара плоскостей в символе ромбической голоэдри задает характер и положение результирующей оси 2-го порядка, расположенной параллельно линии пересечения плоскостей и фиксированной на не занятой плоскостями позиции символа. Причем если обе порождающие плоскости зеркальные или обе содержат параллельные трансляционные векторы, то возникшая ось окажется поворотной. Если же вектор, параллельный оси, содержится лишь в одной из плоскостей, он поменяет характер оси на винтовой. Таким образом, каждый символ ромбической группы может быть записан в развернутом виде: $Pmmm = P \frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$, $Pmna = P \frac{2_1}{m} \frac{2}{n} \frac{2_1}{a}$, $Pbca = P \frac{2_1}{b} \frac{2_1}{c} \frac{2_1}{a}$. Не следует также забывать, что любая пара элементов симметрии любой позиции развернутого символа (ось 2-го

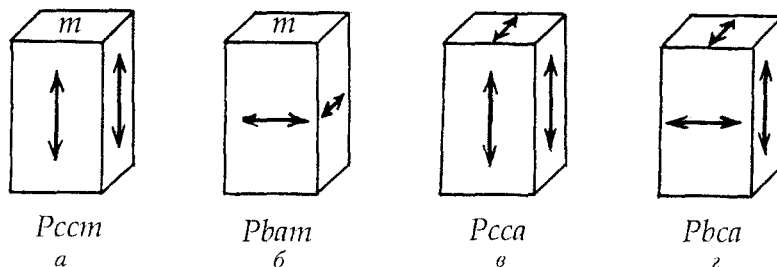


Рис. 6.22. Группы с однотипными вертикальными плоскостями: только с вертикальными (а, в) или только с горизонтальными (б) скольжениями. Трансляционные векторы всех трех плоскостей скользящего отражения в пространственной группе $Pbca$ направлены вдоль разных координатных осей (г)

порядка и перпендикулярная ей плоскость симметрии) обусловит появление центра инверсии.

Для вывода пространственных групп ромбической голоэдри с остальными решетками Браве — C, I, F — необходимо рассмотреть взаимодействие дополнительных (некоординатных) векторов решетки с порождающими плоскостями символа. В результате этого появятся дополнительные плоскости симметрии, чередующиеся на той или иной позиции символа с исходными, либо плоскости, тождественно равные исходным, но другого наименования.

Топологическая эквивалентность всех трех направлений ромбо-бипирамидального класса mmm делает центрировки A, B и C неразличимыми. Однако центрировка одной пары граней элементарной ячейки (например, центрировка грани C) делает горизонтальную плоскость топологически отличной от двух других, в данном случае от вертикальных плоскостей (первой и второй позиций символа), так как вектор \vec{T}_C по-разному ориентирован относительно горизонтальной и вертикальных плоскостей (лежит в горизонтальной плоскости и расположен под косыми углами к вертикальным) и поэтому по-разному с ними взаимодействует (рис. 6.23а).

Например, для того, чтобы найти результат взаимодействия вектора \vec{T}_C с вертикальными плоскостями, удобно разложить его на две компоненты — \vec{t}_a и \vec{t}_b (рис. 6.23а), каждая из которых параллельна одной и перпендикулярна другой плоскости. Плоскость симметрии, получив горизонтальное скольжение от первой параллельной ей компоненты (\vec{t}_\parallel) и изменив тем самым свое наименование, будет перенесена в направлении

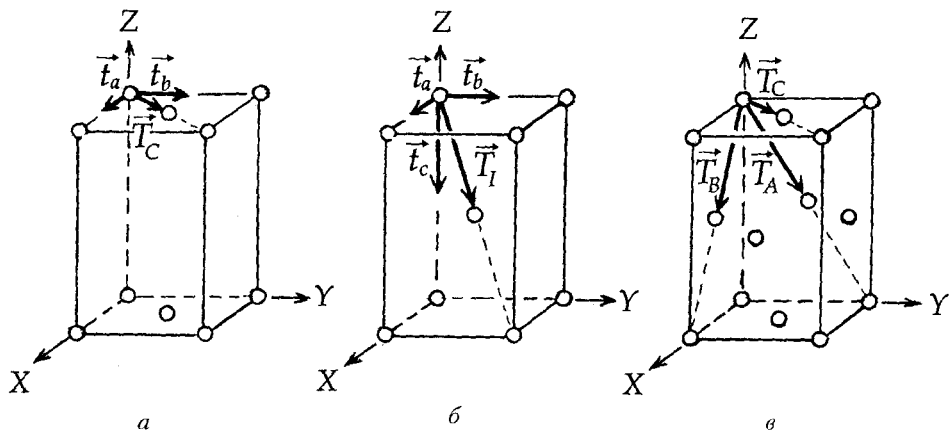


Рис. 6.23. Положения дополнительных трансляционных векторов $\vec{T}_A, \vec{T}_B, \vec{T}_C, \vec{T}_I$ и их проекций (\vec{t}) на координатные оси в базоцентрированной (а), объемноцентрированной (б) и гранецентрированной (в) ячейках Браве

второй, перпендикулярной к ней компоненты (\vec{t}_\perp) на ее середине. Таким образом, в базоцентрированной решетке (C) появятся дополнительные, как бы «вложенные», плоскости симметрии, т. е. будет наблюдаться чередование плоскостей на первой и второй позициях: $m(g)^1$ и $c(n)$.

Совсем иначе ведут себя горизонтальные плоскости (третья позиция символа) m , n , a , b , взаимодействие которых с лежащим в них вектором \vec{T}_c обусловит тождественное равенство плоскостей $m \equiv n$ и $a \equiv b$ (где « \equiv » — знак тождественности), т. е. одна и та же плоскость будет одновременно «работать» в качестве плоскости как одного, так и другого наименования.

Таким образом, в базоцентрированных группах ромбической голоэдриии дополнительная трансляция \vec{T}_c обусловит следующие чередования плоскостей симметрии:

- ♦ на первой позиции символа — $m(b)$ и $c(n)$;
- ♦ на второй позиции символа — $m(a)$ и $c(n)$;
- ♦ на третьей позиции символа тождественное равенство $m \equiv n$ и $a \equiv b$.

Это приведет к меньшему количеству пространственных групп с C -решеткой Браве.

Рассмотрев подобным образом взаимодействия плоскостей симметрии с векторами объемноцентрированной и гранецентрированной решеток (рис. 6.23б, в), можно получить и соответствующие им пространственные группы симметрии.

Принципы вычерчивания графиков пространственных групп симметрии

Прежде чем задавать положения точек (атомов) относительно элементов симметрии кристаллической структуры, следует вычертить график соответствующей пространственной группы.

Для этого, задав значения трансляционных координатных векторов, лежащих в плоскости чертежа, нужно изобразить в масштабе проекцию элементарной ячейки в соответствующей установке и далее при вычерчивании *гемиморфных* (т. е. не имеющих горизонтальных элементов симметрии и центра инверсии) пространственных групп, посчитав в качестве порождающих элементов симметрии записанные в символе плоскости, изобразить их на соответствующих позициях. Если решетка примитивная, то заданные плоскости симметрии будут взаимодействовать лишь с перпендикулярными к ним координатными трансляционными векторами \vec{T}_x , \vec{T}_y и \vec{T}_z и между собой. В результате взаимодействия

¹ Обозначение плоскости скользящего отражения буквой g не указывает направление ее горизонтальной трансляционной составляющей. В скобки заключены дополнительные плоскости (например, g), чередующиеся с плоскостями m .

плоскости с вектором, перпендикулярным к ней, возникнет плоскость того же наименования на его середине.

Действительно, обратившись к рис. 6.24, которым проиллюстрирован результат взаимодействия зеркальной плоскости симметрии с перпендикулярной ей трансляцией, можно увидеть, что последовательно проведенные операции — отражение в плоскости симметрии m_y и последующий перенос на величину вектора \vec{T}_y — переведут фигуру 1 в положение 2 и далее — в 3. Поскольку фигуры 1 и 3 оказываются энантиоморфными, то результирующая операция симметрии, их связывающая, будет операцией II рода, задаваемой плоскостью симметрии m'_y , расположенной между этими (1 и 3) фигурами параллельно исходной плоскости m_y и отстоящей от нее на половину заданного трансляционного вектора $-\frac{1}{2}\vec{T}_y$. Как видим, трансляция не только размножает (транслирует) элементы симметрии, но и взаимодействует с ними. В результате появляется новый, неэквивалентный исходному элементу симметрии на середине трансляционного вектора. Это хорошо иллюстрирует графическая работа голландского художника М. Эшера (рис. 6.25).

При взаимодействии плоскостей симметрии в качестве порожденных элементов возникнут оси 2-го порядка, характер и положение которых будут зависеть от типа пересекающихся порождающих плоскостей симметрии.

Задав вначале плоскости первых двух позиций символа и получив результирующую ось 2-го порядка, мы таким образом вычертим график одной из гемиморфных групп. Последующее взаимодействие элементов симметрии гемиморфной группы с заданной горизонтальной плоскостью обусловит возникновение целой серии характерных для голоэдрических пространственных групп дополнительных элементов симметрии: горизонтальных осей 2-го порядка и центров инверсии.

В качестве примера рассмотрим построение графика пространственной группы $Pma2 = C_{2v}^4$.

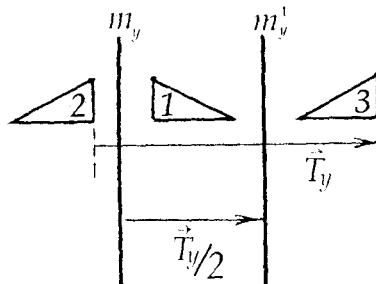


Рис. 6.24. К взаимодействию зеркальной плоскости симметрии m_y с перпендикулярным ей трансляционным вектором \vec{T}_y

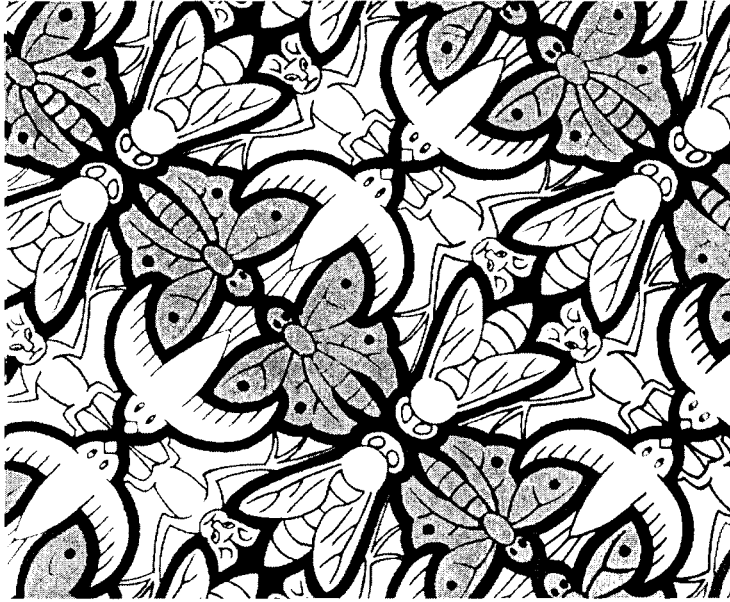


Рис. 6.25. На рисунке Эшера хорошо видна неэквивалентность зеркальных плоскостей симметрии: например, плоскости, проходящие через летучих мышей, отличаются от плоскостей, проходящих через бабочек. При этом плоскости одного сорта располагаются на середине перпендикулярного к ним трансляционного вектора (\vec{T}), связывающего плоскости другого сорта

Вычертив в масштабе элементарную ячейку ($a \neq b$, $\gamma = 90^\circ$), нанесем на график (рис. 6.26а) записанные в символе вертикальные плоскости m_x и a_y .

Размножим заданные плоскости перпендикулярными к ним координатными трансляционными векторами \vec{T}_x и \vec{T}_y . Таким образом, элементарная ячейка окажется оконтуренной заданными плоскостями (рис. 6.26б).

За счет взаимодействий исходных плоскостей с векторами \vec{T}_x и \vec{T}_y появятся дополнительные плоскости такого же наименования на их серединах (рис. 6.26в):

$$m_x \cdot \vec{T}_x \rightarrow m_x \text{ на расстоянии } \frac{\vec{T}_x}{2},$$

$$a_y \cdot \vec{T}_y \rightarrow a_y \text{ на расстоянии } \frac{\vec{T}_y}{2}.$$

Взаимодействие двух взаимно перпендикулярных плоскостей $m_x \cdot a_y$ приведет к появлению результирующей оси 2-го порядка, характер которой определяется вертикальными трансляционными составляющими

взаимодействующих плоскостей симметрии. Однако поскольку обе взаимодействующие плоскости ($m_x \cdot a_y$) не содержат в качестве своих трансляционных компонент вектор \vec{t}_z ($a_y = m_y \cdot \vec{t}_x$), то результирующая ось 2_z , параллельная линии пересечения исходных плоскостей, не изменит свой поворотный характер. Однако за счет взаимодействия этой оси с перпендикулярным ей вектором \vec{t}_x (трансляционной компонентой плоскости a_y) она будет перенесена на середину этого вектора и окажется в положении $\frac{1}{4}0z$ (рис. 6.26г).

Дальнейшее взаимодействие полученной оси 2_z с координатными трансляциями элементарной ячейки обусловит периодичность этих осей вдоль координатных направлений \vec{T}_x и \vec{T}_y через $\frac{1}{2}\vec{T}_x$ и $\frac{1}{2}\vec{T}_y$ (рис. 6.26д).

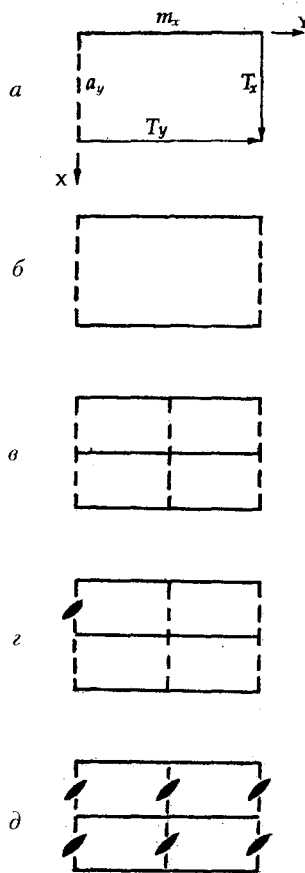


Рис. 6.26. Этапы построения (а–д) графика пространственной группы $Pma2 (C_{2v}^4)$. Окончательный график этой группы изображен на рис. 6.29

Таким образом оказывается построенным график гемиморфной группы $Pma2 (C_{2v}^4)$.

Выбор начала координат

Важным этапом вычерчивания графиков пространственных групп симметрии является *выбор начала координат*. В соответствии со стандартом, принятым в Интернациональных таблицах, *начало координат выбирают в самой высокосимметричной и максимально фиксированной (т. е. самой неподвижной — с минимальным числом степеней свободы) точке*. При этом число степеней свободы указывает на количество координатных направлений, передвигаясь вдоль которых точка не меняет своей симметрии.

Качественной оценкой симметричности той или иной позиции в данной пространственной группе является наличие пересекающихся в этой точке конечных (макро-) элементов симметрии, т. е. ее точечной группы симметрии. Количественной же мерой служит так называемая *величина симметрии, характеризующая симметрию данной позиции, т. е. порядок (размножающая способность) точечной группы*. Например, порядок точечной группы $mmm = 8$, $m = 2$ и т. д.

Если позиции имеют одинаковую величину симметрии, то предпочтение при выборе начала координат отдается наиболее неподвижной из них, т. е. имеющей наименьшее количество степеней свободы. Например, позиция, совпадающая с центром инверсии $\bar{1}$ (величина симметрии 2, нет степеней свободы), предпочтительнее точки, расположенной на оси 2-го порядка (величина симметрии = 2, одна степень свободы), далее идет точка на зеркальной плоскости симметрии m (величина симметрии 2, две степени свободы) и т. д.

Выбор начала координат в гемиморфных группах не всегда однозначен, так как отсутствие центров инверсии заставляет выбрать для него условную точку на поворотной оси 2-го порядка (если она присутствует), т. е. в позиции с одной степенью свободы (точку с одной нефиксированной координатой). При отсутствии поворотных осей 2-го порядка начало координат выбирается на плоскости симметрии m (как, например, в пространственной группе $Pmc2_1$ (рис. 6.27а)). При этом, если возможно, такую точку обычно выбирают на винтовой оси $2_{1(z)}$, расположенной в плоскости m_x , или на линии пересечения плоскостей m_x и n_y (как в пространственной группе $Pmn2_1$ (рис. 6.27б)) для облегчения сопоставления с соответствующей голоэдрической надгруппой. Однако такое положение выбранной в качестве начала координат точки не повышает ее величину симметрии и не уменьшает число степеней свободы, т. е. она остается эквивалентной любой другой точке, расположенной на плоскости m (точка 1 на рис. 6.28). *Если точка расположена на трансляционном элементе симметрии (на плоскости*

скользящего отражения или винтовой оси) (точка 2 на рис. 6.28), то она ведет себя так же, как точка общего положения (точка 3), т. е. размножается этим элементом симметрии и не фиксируется им, тогда как точка 1, расположенная на макроэлементе симметрии, — точка частного положения — зафиксирована и им не размножается (рис. 6.28).

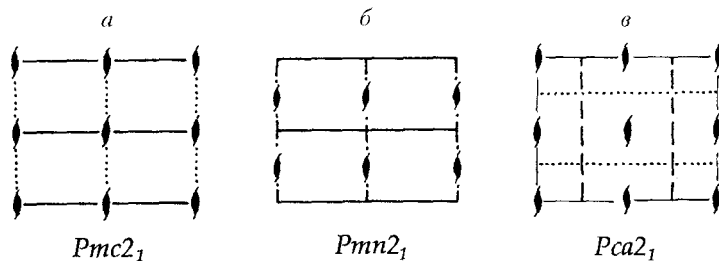


Рис. 6.27. К выбору нефиксированного начала координат на графиках пространственных групп ромбической гемиметрии

При отсутствии в какой-либо пространственной группе точек частного положения (точек с величиной симметрии, большей 1) начало координат выбирают на винтовых осях 2_1 , например, как в пространственных группах $Pca2_1$ (см. рис. 6.27 в) и $Pna2_1$.

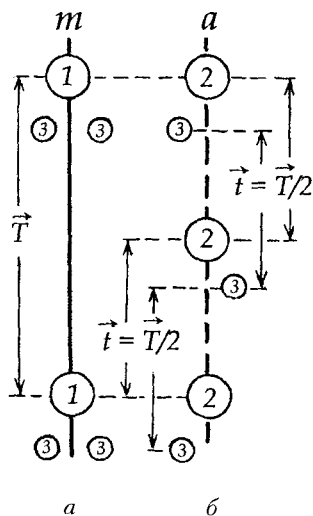


Рис. 6.28. Различные положения точек, расположенных на макро- (зеркальной плоскости m) (а) и микроэлементах (плоскости скользящего отражения a) (б) симметрии. Точка 1, расположенная на зеркальной плоскости m , ею фиксируется и не размножается. Аналогичная точка 2 на плоскости скользящего отражения a ничем не отличима от точки общего положения 3, которая размножается и плоскостью m , и плоскостью a

Следуя выше сформулированным правилам выбора начала координат, нетрудно понять, что на графике гемиморфной пространственной группы $Pm2$ (рис. 6.26д) отсутствуют неизменяемые точки, т. е. точки без степеней свободы. Из двух же точек частного положения с симметрией 2 и m в качестве начала координат выбирается точка на поворотной оси 2 — точка с одной степенью свободы. После этого график искомой пространственной группы перерисовывается с новым началом координат.

Правильные системы точек и их характеристики

Определение пространственной группы симметрии соединения еще не дает представления о его кристаллической структуре. Поэтому, также как при описании кристаллических многогранников, кроме указания их точечной группы симметрии приводятся сведения о расположении граней относительно элементов симметрии, т. е. характеристика 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 атомов относительно элементов симметрии структуры (т. е. их координаты). Так же как огранка кристаллов представлена в общем случае комбинацией нескольких простых форм, так и кристаллическая структура является комбинацией семейств атомов, каждое из которых получено размножением исходного атома операциями симметрии данной пространственной группы. Каждое семейство атомов, занимающее определенную совокупность эквивалентных позиций, называется *правильной системой точек* или *системой эквивалентных точек*¹. Правильные системы точек являются как бы микроаналогами простых форм кристаллов, так же как 230 пространственных групп являются микроаналогами 32 точечных групп симметрии.

Подобно тому как положения граней простых форм кристаллов можно характеризовать как частные, т. е. расположенные перпендикулярно или параллельно каким-либо элементам симметрии либо равнонаклонно к эквивалентным элементам симметрии точечной группы (см. параграф 4.1), или общие, для которых не выполняются эти условия, так и в структурах кристаллов атомы могут занимать *частные* или *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, и их сочетание оказывается одной из 32 точечных групп симметрии.

¹ В современной кристаллографической литературе правильные системы точек иногда называют *орбитами*.

Точки, не лежащие на макроэлементах симметрии, подвержены всем симметрическим операциям пространственной группы и образуют *общую* правильную систему (симметрия позиции *1*) (все остальные — *частные*).

Симметрия позиции правильной системы точек определяет и другие ее характеристики: *величину симметрии, число степеней свободы, кратность и координаты точек*.

Величина симметрии определяется числом точек, на которые разделится одна точка, выведенная из данной частной позиции в общую, т. е. соответствует порядку той точечной группы, которая характеризует симметрию позиции.

Число степеней свободы зависит от элементов симметрии, фиксирующих данную позицию (точку). Точка общего положения — *тривариантная*, т. е. не фиксирована ни одним элементом симметрии и, следовательно, имеет три степени свободы. Точка, расположенная на зеркальной плоскости, — *дивариантная*, с двумя степенями свободы. Точка на поворотной оси симметрии — *моновариантная*, с одной степенью свободы. Позиция, совпадающая с центром инверсии, точкой пересечения осей симметрии или с особой точкой инверсионной оси, — *инвариантная (нонвариантная)*, т. е. строго фиксирована этими элементами симметрии и лишена степеней свободы.

Еще одной характеристикой правильных систем точек служит ее **кратность**, т. е. *число точек, приходящихся на одну элементарную ячейку*. Кратность любой правильной системы зависит от величины симметрии позиций ее точек. *И чем более симметрична позиция (т. е. чем больше ее величина симметрии), тем меньше ее кратность, определяемая как частное от деления порядка данной пространственной группы на величину симметрии позиции*. Очевидна и обратная зависимость: произведение кратности правильной системы точек (n_i) на ее величину симметрии (s_i) постоянно и равно кратности общей правильной системы (n), т. е. порядку пространственной группы: $n = n_i \cdot s_i$. Данная зависимость помогает получить недостающие сведения о той или иной кристаллической структуре — информацию о расположении в ней атомов или молекул.

Число степеней свободы правильных систем точек отражено в значениях их *координат*. При этом координаты точек без степеней свободы обозначаются рациональными долями параметров элементарной ячейки, тогда как координаты точек со степенями свободы — нефиксированными значениями x, y и z . Именно изменение последних приводит к различным значениям координационных чисел (см. параграф 6.3), а следовательно, и к переходу от одного структурного типа к другому.

В пространственной группе $Pm\bar{2}$ (рис. 6.29) принципиально разными оказываются лишь три правильные системы точек: общая — три-

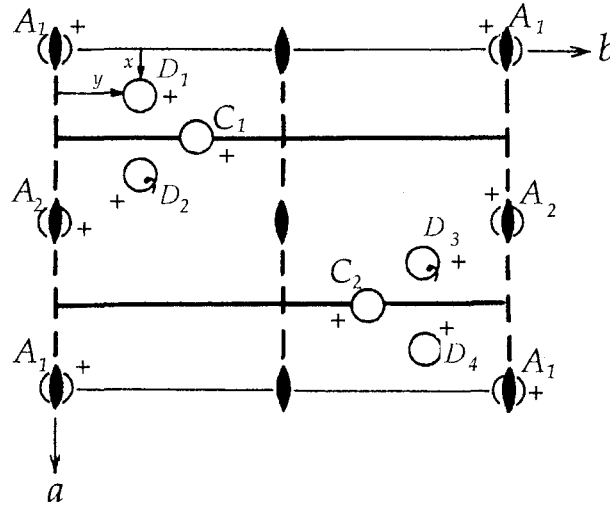


Рис. 6.29. Правильные системы точек — общая (D) и частные (A и C) — на графике пространственной группы $Pma2$. Тонкими стрелками показаны значения координат x и y точки D_1

вариантная (D) и две частные — моновариантная (A) на оси 2-го порядка и дивариантная (C) на зеркальной плоскости m_x . Характеристики указанных правильных систем приведены в табл. 6.2.

Таблица 6.2

Характеристики правильных систем точек пространственной группы $Pma2$

Позиция	Симметрия позиции	Величина симметрии	Число степеней свободы	Кратность	Координаты
D	1	1	$3_{(x,y,z)}$	$4 : 1 = 4$	$xyz, \left(\frac{1}{2} - x\right)yz, \left(\frac{1}{2} + x\right)\bar{y}z, \bar{x}yz$
A	2	2	$1_{(z)}$	$4 : 2 = 2$	$00z, \frac{1}{2}0z$
C	m	2	$2_{(y,z)}$	$4 : 2 = 2$	$\frac{1}{4}yz, \frac{3}{4}\bar{y}z$

Общая правильная система точек. Поскольку точки общей правильной системы не фиксированы относительно элементов симметрии

данной пространственной группы и, следовательно, имеют три степени свободы вдоль трех координатных направлений, то любое изменение их координат не приводит к изменению кратности данной системы точек. Каждая координата, выраженная в долях элементарной ячейки, откладывается (измеряется) от начала координат вдоль соответствующей координатной оси. Координата $\pm z$ показывает высоту точки над (под) нулевым уровнем (плоскостью чертежа). Однако на графике (рис. 6.29) рядом с точкой оставляется лишь знак этой координаты (+ или -), ибо абсолютного значения вертикальной координаты в проекции пространственной группы на плоскость чертежа не видно.

Для получения всех точек общей правильной системы следует действовать подрешеточными — порождающими — элементами симметрии группы. На заключительном этапе получения всех точек системы необходимо включить в действие трансляционный комплекс данной группы симметрии. При этом в непримитивных решетках число точек правильной системы увеличится по сравнению с примитивной в соответствии с числом дополнительных трансляционных векторов: в C -, I -ячейках — в два раза, в R -ячейке — в три раза и в F -ячейке — в четыре раза.

На графике гемиморфной пространственной группы $Pma2$ для получения всех точек общего положения (а их количество (кратность) в P -решетке соответствует порядку точечной группы $mm2$, равному 4) (см. рис. 6.30) достаточно последовательно подействовать на исходную точку с координатами xyz независимыми плоскостями симметрии (m_x и a_y), обозначенными в символе данной пространственной группы, посчитав их порождающими элементами симметрии. Порожденные же этими плоскостями оси 2-го порядка можно использовать для проверки правильности полученного результата.

Итак, исходная точка D_1 (см. рис. 6.29) с координатами xyz после отражения в зеркальной плоскости m_x займет энантиоморфное положение D_2 с координатами $\left(\frac{1}{2}-x\right)yz$ (на графике такую энантиоморфную точку отмечают запятой):

$$xyz (D_1) \cdot m_x \rightarrow \left(\frac{1}{2}-x\right)yz (D_2).$$

Дальнейшее отражение полученных двух точек в плоскости a_y переводит каждую из них в энантиоморфное положение:

$$xyz (D_1) \cdot a_y \rightarrow \left(\frac{1}{2}+x\right)\bar{y}, z (D_3),$$

$$\left(\frac{1}{2}-x\right)yz (D_2) \cdot a_y \rightarrow \bar{x}, \bar{y}, z (D_4) \text{ (точка } D_4 \text{ при этом теряет запятую)}.$$

Последовательные отражения исходной точки в двух взаимно перпендикулярных плоскостях симметрии m_x и a_y равносильны повороту вокруг результирующей оси $2_{(z)}$. Действительно, каждая пара конгруэнтных точек — D_1 и D_4 , D_2 и D_3 — связана поворотом вокруг оси z , расположенной в позиции $\frac{1}{2}z$.

Частные правильные системы точек. *Моновариантная позиция (A)* в данной группе расположена на поворотной оси симметрии 2_z и имеет одну степень свободы вдоль координатной оси Z . Поэтому соответствующая оси Z координата (+z), будучи переменной величиной, на графике будет обозначена знаком «+» (см. рис. 6.29). Две другие ее координаты строго зафиксированы осью 2_z . Таким образом, координаты исходной точки $A_1 = 00z$. Вторую точку (A_2) можно получить, подействовав на нее либо плоскостью m_x , либо плоскостью a_y . В результате получим точку с координатами $\frac{1}{2}0z$:

$$00z (A_1) \cdot m_x \rightarrow \frac{1}{2}0z (A_2).$$

Величина симметрии единственной в пространственной группе $Pma2$ дивариантной позиции (C) — позиции на зеркальной плоскости m_x (рис. 6.29) с двумя степенями свободы — равна 2, что уменьшает ее кратность вдвое по сравнению с кратностью общей правильной системы ($4 : 2 = 2$). Поскольку плоскость m перпендикулярна оси X , то расположенная на ней исходная точка имеет две переменные координаты вдоль двух координатных осей — в данном случае Y и Z : $\frac{1}{4}yz$. Точка с такими координатами плоскостью m не размножается — на нее действует лишь независимая от плоскости m плоскость a_y :

$$\frac{1}{4}yz (C_1) \cdot a_y \rightarrow \frac{3}{4}\bar{y}z (C_2).$$

Как легко убедиться, координаты точек легко получить, используя график соответствующей пространственной группы. Однако, зная закономерности изменения координат точек под действием того или иного элемента симметрии (см. параграф 2.4.2), можно их рассчитать и аналитически. Это не вызывает затруднений, если данный размножающий элемент симметрии проходит через начало координат. Например, плоскость симметрии m_x переведет точку xyz в положение $\bar{x}yz$ и т. д. *Если же размножающий элемент симметрии не проходит через начало координат, то, прежде чем действовать на какую-либо точку этим элементом симметрии, надо временно изменить начало координат, перенеся его на этот элемент, и записать координаты точки относительно выбранного нового начала. Затем*

произвести заданную элементом симметрическую операцию и уже после этого координаты полученной точки пересчитать к старому началу координат.

В Интернациональных таблицах в характеристику каждой правильной системы точек пространственной группы помимо кратности (количества позиций в элементарной ячейке) и ее симметрии входит буквенное обозначение Уайкоффа (*Wyckoff*) (последовательность латинского алфавита отвечает увеличению кратности позиции). Самая симметричная позиция — позиция с минимальной кратностью — обозначается буквой *a*. Кроме этого, обязательно указывается символ данной пространственной группы в обозначении Шенфлиса, ее порядковый номер и соответствующая точечная группа симметрии. Таким образом, в символе Уайкоффа независимые позиции даже с одинаковыми характеристиками, различающиеся лишь координатами, обозначаются разными буквами.

В пространственной группе $Pm2 = C_{2v}^4$, позиция на оси z_{00z} в символе Уайкоффа обозначается буквой *a*, на оси $z_{0\frac{1}{2}}$ — *b*, на плоскости $m - c$, общего положения — *d* (рис. 6.29).

Характеристика правильных систем точек в Интернациональных таблицах выглядит следующим образом (рис. 6.30).

Positions		Coordinates	
Multiplicity,			
Wyckoff letter.			
Sire symmetry			
4	<i>d</i>	1	(1) x, y, z (2) \bar{x}, \bar{y}, z (3) $x + \frac{1}{2}, \bar{y}, z$ (4) $\bar{x} + \frac{1}{2}, y, z$
2	<i>c</i>	$m..$	$\frac{1}{4}, y, z$ $\frac{1}{2}, \bar{y}, z$
2	<i>b</i>	$..2$	$0, \frac{1}{2}, z$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z$
2	<i>a</i>	$..2$	$0, 0, z$ $\frac{1}{2}, 0, z$

Рис. 6.30. Характеристика правильных систем точек в Интернациональных таблицах

6.3. КООРДИНАЦИОННЫЕ ЧИСЛА, КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИЭДРЫ, ЧИСЛО ФОРМУЛЬНЫХ ЕДИНИЦ

Зная модель кристаллической структуры, т. е. пространственное расположение атомов относительно элементов симметрии в элементарной ячейке — их координаты, а следовательно, и характеристики правильных систем точек, которые занимают атомы, можно сделать ряд кристаллохимических выводов, используя достаточно простые приемы описания структур. Поскольку 14 выведенных выше решеток Браве не могут отразить все

многообразие известных к настоящему времени кристаллических структур, необходимы характеристики, позволяющие однозначно описать индивидуальные особенности каждой кристаллической структуры. К таким характеристикам, дающим представление о геометрическом характере структуры, относятся: *координационные числа* (КЧ), *координационные многогранники* (КМ), или *полиэдры* (КП), и *число формульных единиц* (Z).

Прежде всего по модели можно решить вопрос о *типе химической формулы* рассматриваемого соединения, т. е. установить количественное соотношение атомов в структуре. Это нетрудно сделать на основе анализа взаимного окружения — взаимной координации — атомов разных (или одинаковых) элементов.

6.3.1. Координационное число (КЧ)

Термин «координация атома» был введен в химии в конце XIX в. в процессе формирования ее новой области — химии координационных (комплексных) соединений. И уже в 1893 г. А. Вернер ввел понятие *координационное число* (КЧ) как число атомов (лигандов¹), непосредственно связанных с центральным. Химики в свое время столкнулись с тем фактом, что число связей, образуемых атомом, может отличаться от его формальной валентности и даже превышать ее. Например, в ионном соединении NaCl каждый ион окружен шестью ионами противоположного заряда ($KЧ_{Na/Cl} = 6$, $KЧ_{Cl/Na} = 6$), хотя формальная валентность атомов Na и Cl равна 1. Таким образом, согласно современному представлению, КЧ — *это число ближайших к данному атому (иону) соседних атомов (ионов) в структуре кристалла независимо от того, являются они атомами того же сорта, что и центральный, или иного*. При этом межатомные расстояния являются основным критерием, используемым при подсчете КЧ.

Например, в кубических структурах модификации α -Fe (рис. 6.31а) и CsCl (рис. 6.31в) координационные числа всех атомов равны 8: в структуре α -Fe атомы Fe располагаются в узлах объемноцентрированного куба, отсюда $KЧ_{Fe/Fe} = 8^2$; в структуре CsCl в вершинах элементарной ячейки

¹ Лиганд (от лат. *ligo* — связываю) — ион, непосредственно связанный с центральным атомом (катионом).

² Иногда, говоря о координационном числе, не ограничиваются лишь первой координационной сферой, а учитывают и вторую, третью и т. д. Например, в случае структуры α -Fe (или W) $KЧ_{Fe}$ можно увеличить до 14 (8 + 6) за счет шести атомов второй координационной сферы, расположенных в центрах соседних элементарных ячеек и удаленных от центрального на расстояния, превышающие расстояния до атомов первой координационной сферы на 15%. С учетом атомов второй сферы координационный полиэдр будет иметь форму ромбододекаэдра (рис. 6.31б). В этом случае полезно указать не только КЧ, но и расстояния до атомов вовлекаемых координационных сфер.

располагаются ионы Cl^- , а в центре объема — ион Cs^+ , координационное число которого тоже равно 8 ($\text{КЧ}_{\text{Cs}/\text{Cl}} = 8$), так же как и каждый ион Cl^- окружен восемью ионами Cs^+ по кубу ($\text{КЧ}_{\text{Cl}/\text{Cs}} = 8$). Это подтверждает отношение $\text{Cs} : \text{Cl} = 1 : 1$ в структуре этого соединения.

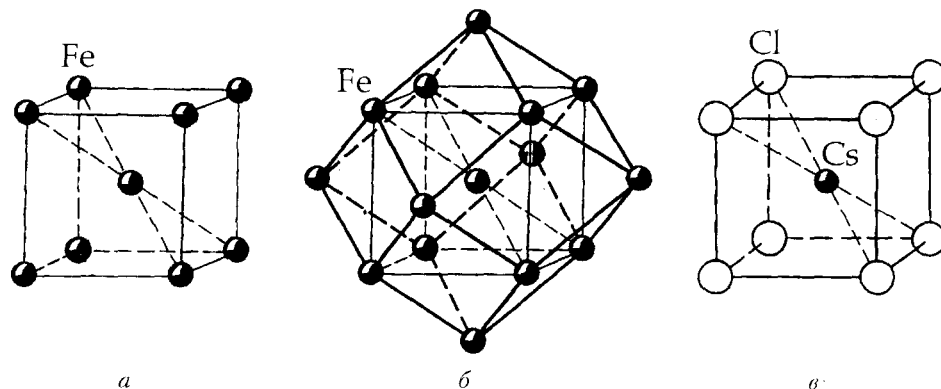


Рис. 6.31. Кристаллические структуры α -Fe (а и б) и CsCl (а). В структуре α -Fe координационное число атома Fe по первой координационной сфере равно 8, с учетом второй сферы — 14 ($8 + 6$). Координационные полиэдры — соответственно куб и ромбододекаэдр

В структуре флюорита (рис. 6.32а) каждый ион Ca^{2+} окружен также восемью ионами F^- , но каждый ион F^- — только четырьмя ионами Ca^{2+} , т. е. $\text{КЧ}_{\text{Ca}/\text{F}} = 8$, $\text{КЧ}_{\text{F}/\text{Ca}} = 4$. Отсюда следует, что ионов F^- в два раза больше в этом соединении, чем ионов Ca^{2+} ; и формула минерала запишется как CaF_2 . Таким образом, подсчет лишь координационных чисел вокруг атомов в кристаллической структуре позволяет определить тип химической формулы рассматриваемого соединения.

Если черные шары на рис. 6.32 символизируют электроположительные атомы (А), а белые — электроотрицательные частицы (Х)¹, то получим тип химической формулы соединения AX_2 (как у флюорита CaF_2). Если же посчитать, что белые — электроположительные, а черные — электроотрицательные, то формула соединения будет соответствовать оксиду лития Li_2O , часто называемому антифлюоритом, поскольку позиции катионов и анионов в этих структурах меняются местами.

¹ Часто для обозначения позиций в различных ионных структурах используются определенные обозначения: анионы обозначают буквой Х, катионы — буквами А, В и т. д. Кроме того, иногда к этим буквам добавляются надстрочные индексы — римские цифры, указывающие на координационное число катиона каждого типа. Например, формула кальцита CaCO_3 , записанная как $\text{A}^{\text{VI}}\text{B}^{\text{III}}\text{O}_3$, показывает, что катионы А (кальция) находятся в шестерной координации, В (углерода) — в тройной по отношению к катионам Х (кислорода).

Следует отметить, что критерий минимальности межатомного расстояния при определении координационного числа не является абсолютным и может быть применен далеко не во всех случаях. Во-первых, связи центрального атома с атомами координационной сферы могут иметь различную прочность и даже различную природу. Например, в графите расстояния до трех атомов С в слое (см. рис. 6.40 в параграфе 6.5) составляет $1,42 \text{ \AA}$, расстояние же до четвертого атома из соседнего слоя больше 3 \AA . Во-вторых, атомы, входящие в окружение центрального, могут иметь различную химическую природу. Следовательно, и расстояния до них будут различны, даже если прочность связей будет одинакова. В-третьих, даже если в окружение входят атомы одного сорта, они могут располагаться на разных расстояниях от центрального. В этом случае в координационную сферу включают атомы, расположенные на расстояниях, заключенных в определенном интервале. Например, в структуре гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{KЧ}_{\text{Ca/O}} = 8$; при этом расстояния Ca–O изменяются в диапазоне от $2,37$ до $2,55 \text{ \AA}$. Соответственно должна меняться и прочность химических связей.

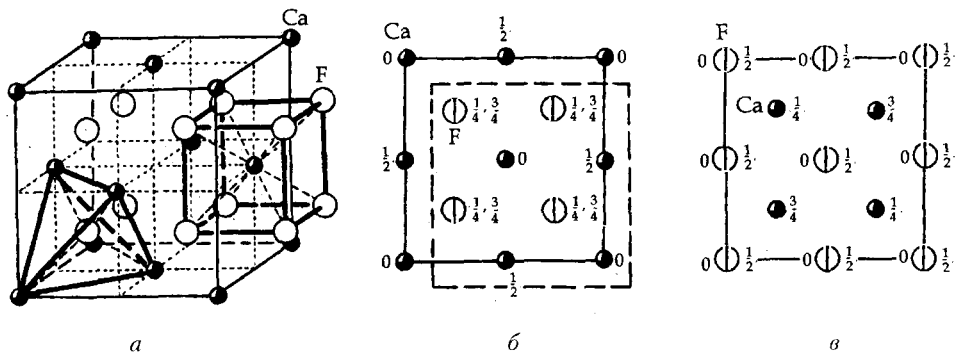


Рис. 6.32. Кристаллическая структура флюорита CaF_2 (= антифлюорита Li_2O). Общий вид структуры (а) с выделенными координационными полиэдрами вокруг атомов Ca (O) и F (Li) и план структуры с началом координат в атоме Ca (б) и в атоме F (в).

Сдвиг контура элементарной ячейки легко выявляет количество принадлежащих ей атомов Ca и F

6.3.2. Координационные полиэдры (КП)

Для полного описания особенностей кристаллических структур, а, точнее, для получения характеристики особенностей ближайшего окружения каждого атома, кроме количественной оценки (т. е. КЧ) необходимо охарактеризовать и геометрию расположения лигандов вокруг центрального атома (иона), т. е. дать характеристику *координационного полиэдра* (КП) (*многогранника* — КМ), в вершинах которого располагаются лиганды.

Например, в структуре флюорита CaF_2 (см. рис. 6.32 *a*) координационный полиэдр (КП) вокруг иона Ca^{2+} будет иметь форму куба, в вершинах которого располагаются центры тяжести ионов F^- . КП вокруг ионов F^- будет иметь форму тетраэдра, в вершинах которого расположены центры тяжести ионов Ca^{2+} . Такая дополнительная характеристика необходима хотя бы потому, что одному и тому же координационному числу могут отвечать разные координационные полиэдры. Например, в структуре куперита PtS (рис. 6.33) координационные числа для атомов Pt и S одинаковы: $\text{КЧ}_{\text{Pt/S}} = 4$ и $\text{КЧ}_{\text{S/Pt}} = 4$. Однако их координационные полиэдры различны: КП для атомов Pt — квадрат, а для атомов S — тетраэдр.

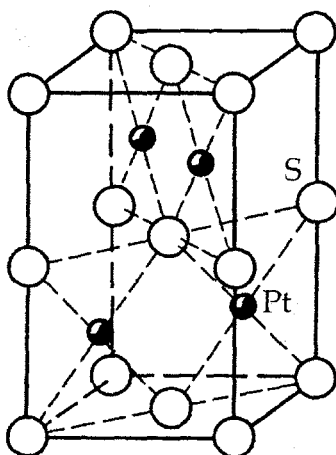


Рис. 6.33. Кристаллическая структура куперита PtS : $\text{КЧ}_{\text{Pt/S}} = 4$, $\text{КЧ}_{\text{S/Pt}} = 4$.
Координационные многогранники — разные: квадрат — для атомов Pt,
тетраэдр — для атомов S

В высокосимметричных и не очень сложных кристаллических структурах ближайшие соседи располагаются на одинаковых расстояниях от центрального атома, и координационные полиэдры в этом случае 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. 6.34).

Координационные числа и координационные многогранники являются важнейшими характеристиками конкретной кристаллической структуры, отличающими ее от остальных структур. На этой основе можно проводить классификацию, относя конкретную кристаллическую структуру к определенному структурному типу.

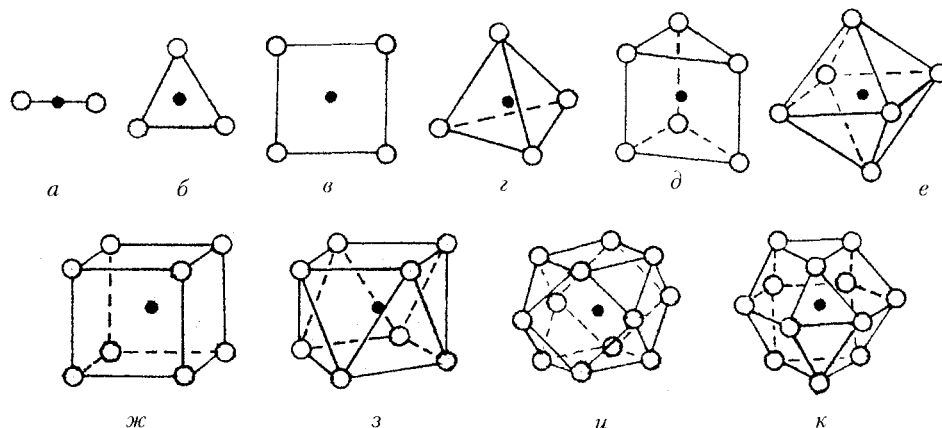


Рис. 6.34. Некоторые координационные полиэдры, встречающиеся в кристаллических структурах: *a* — гантель (КЧ = 2); *б* — треугольник (КЧ = 3); *в* — квадрат (КЧ = 4); *г* — тетраэдр (КЧ = 4); *д* — тригональная призма (КЧ = 6); *е* — октаэдр (КЧ = 6); *ж* — куб (КЧ = 8); *з* — томсоновский куб (КЧ = 8); *и* — архимедов кубооктаэдр (КЧ = 12); *к* — гексагональный аналог кубооктаэдра (КЧ = 12)

6.3.3. Число формульных единиц (Z)

Установить тип химической формулы по структурным данным (т. е. по модели структуры или по ее проекции — чертежу) можно и иным путем, подсчитав число атомов каждого сорта (химического элемента), приходящихся на одну элементарную ячейку. В рассматриваемой структуре флюорита CaF_2 все восемь ионов F^- расположены внутри элементарной ячейки, выделенной на рис. 6.32*б* штриховыми линиями, т. е. принадлежат только этой ячейке. Расположение же ионов Ca^{2+} различно: часть из них локализована в восьми вершинах кубической ячейки структуры минерала, другая часть — в центрах всех шести ее граней. Поскольку каждый из восьми «вершинных» ионов Ca^{2+} принадлежит одновременно восьми соседним элементарным ячейкам — кубам, то лишь $1/8$ часть каждого из них принадлежит исходной ячейке. Таким образом, вклад «вершинных» атомов Ca в исходную ячейку будет равен 1 Ca ($1/8 \times 8 = 1$ Ca). Каждый же из шести атомов Ca, расположенных в центрах граней кубической ячейки, принадлежит одновременно двум соседним ячейкам. Отсюда вклад шести центрирующих грани куба атомов Ca будет равен $1/2 \times 6 = 3$ Ca. В итоге на одну элементарную ячейку будет приходиться $1 + 3 = 4$ атома Ca. Проведенный подсчет показывает, что на одну ячейку приходятся четыре атома Ca и восемь атомов F. Это подтверждает тип химической формулы (AX_2) минерала — CaF_2 , где атомов Ca в два раза меньше, чем атомов F. К аналогичным результатам легко прийти, если

сдвинуть начало координат элементарной ячейки так, чтобы все атомы оказались в пределах одной ячейки (рис. 6.32б).

Определение числа атомов в ячейке Браве позволяет кроме типа химической формулы получить еще одну полезную константу — *число формульных единиц*, обозначаемое буквой Z . Для простых веществ, состоящих из атомов одного элемента (Cu, Fe, Se и др.), число формульных единиц соответствует числу атомов в элементарной ячейке. Для простых молекулярных веществ (I_2 , S_8 и т. д.) и молекулярных соединений (CO_2 , реальгара As_4S_4) число Z равно числу молекул в ячейке. В подавляющем же большинстве неорганических и интерметаллических соединений ($NaCl$, CaF_2 , $CuAu$ и т. д.) молекул нет, и в этом случае вместо термина «число молекул» используют термин «число формульных единиц». В нашем примере для флюорита $Z = 4$, так как четыре атома Ca и восемь F, приходящиеся на одну ячейку Браве, составят четыре формульные единицы « CaF_2 ».

Число формульных единиц можно определить экспериментально в процессе рентгеновского исследования вещества. Определив параметры ячейки Браве, а следовательно, и ее объем, можно вычислить массу одной ячейки $P = V \cdot \rho$, где V — объем ячейки в \AA^3 ($V \cdot 10^{-24}$ — 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: $P = M \cdot m \cdot Z$, где M — молекулярная масса вещества; m — масса атома водорода, равная $1,64 \cdot 10^{-24}$ г. Иными словами, $V \cdot \rho = M \cdot m \cdot Z$, откуда

$$Z = \frac{V \cdot \rho}{M \cdot 1,64 \cdot 10^{-24}}.$$

Если в структуре нет таких микродефектов, как вакансии в положении атомов или замещения одних частиц другими, а также макродефектов (трещиноватости, включений, межблочных пустот), 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*:

$$\rho_{\text{рентг}} = Z \cdot \frac{M \cdot m}{V};$$

$\rho_{\text{рентг}}$ обычно несколько больше $\rho_{\text{эксн}}$. Величина отклонения $\rho_{\text{рентг}}$ от $\rho_{\text{эксн}}$ говорит о степени дефектности кристалла.

6.3.4. Словесное описание кристаллической структуры

Приведенные характеристики, существенные для понимания отдельных особенностей кристаллической структуры, все-таки не дают общего

представления об атомной постройке. Необходимо краткое *словесное описание структуры* (словесный «портрет»), которое позволило бы представить структуру без модели в целом, изобразить ее в плане и по этому плану воссоздать необходимые данные: тип решетки Браве, тип химической формулы, КЧ, КП, Z и т. д.

Так, структуру флюорита CaF_2 можно описать следующим образом: атомы Ca располагаются в узлах гранцентрированного куба, а атомы F центрируют все октанты кубической ячейки (т. е. все восемь маленьких кубов, на которые рассекается элементарная ячейка тремя координатными плоскостями, проходящими через центр куба). План структуры, построенный на основе такого описания, представлен на рис. 6.32б. Данную структуру можно описать и по-иному, предварительно перенеся начало ячейки из атома Ca в атом F (рис. 6.32в). В этом случае элементарную ячейку минерала можно составить из восьми маленьких кубов, в вершинах которых располагаются атомы F , атомы же Ca будут центрировать эти (маленькие) кубы в шахматном порядке (см. рис. 6.85).

6.4. ТИПЫ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В КРИСТАЛЛАХ

На первый взгляд такие характеристики кристаллического вещества, как тип решетки Браве, число формульных единиц Z , координационные числа (КЧ) и координационные полиэдры (КП), формальны. На деле оказывается, что атом попадает в ту или иную позицию, в то или иное окружение не случайно. (Например, катионы Na^+ в структуре галита NaCl располагаются в центрах октаэдров, вершины которых заняты ионами Cl^- (см. рис. 6.14б); ионы Cs^+ в структуре CsCl — в центрах кубов с ионами Cl^- в их вершинах (рис. 6.31в)). Но поскольку все атомы в кристаллических структурах взаимосвязаны, то и координационные числа, и тип построек из тех или иных атомов, и другие характеристики структур являются функцией взаимодействий между атомами, т. е. функцией химической связи между ними.

Концепция химической связи — важнейшего понятия химии — лежит в основе всех остальных ее базовых понятий и является одной из центральных в науках о строении вещества. Она позволяет свести квантово-механическую проблему описания взаимодействий неразличимых электронов в молекулах и кристаллах к кристаллохимической задаче описания взаимодействий между атомами разных сортов. И сама кристаллическая структура — это не что иное, как модель (некоторое приближение) локализованных межатомных химических связей. Эта модель характеризуется определенной координацией каждого сорта атомов (т. е. КЧ и КП), параметрами элементарной ячейки (a , b , c , α , β , γ) и в конце концов симметрией.

Нужно помнить, что химическая связь — это взаимодействие атомов одного и того же или разных химических элементов, в процессе которого происходит перестройка электронных оболочек связывающихся атомов с одновременным образованием единого электронного облака, сопровождающимся понижением энергии всей системы. И независимо от агрегатного состояния вещества химическая связь всегда электростатическая и может быть описана с помощью представлений о валентных электронах связанных атомов. По природе она всегда одна и та же, и выделение типов химической связи подчеркивает лишь ее разновидности. Поскольку энергия взаимодействий атомов характеризуется большим диапазоном, химические связи между частицами в структурах принято делить на следующие типы: *металлические, ионные, ковалентные, вандер-ваальсовы и водородные.*

Рассмотрим кристаллохимический аспект реализации и основные особенности указанных типов связи.

6.4.1. Металлическая связь

Металлическая связь характерна для элементов первых групп периодической системы и интерметаллов. Эта связь осуществляется взаимодействием свободных электронов и положительно заряженных атомных ядер. Металлический кристалл можно представить как решетку из положительно заряженных атомных ядер, погруженных в отрицательно заряженный «газ», состоящий из свободных электронов. Все атомы отдают свои электроны в общее пользование, т. е. все свободные электроны обобществляются и легко перемещаются внутри структуры, не нарушая типа химической связи. Таким образом, в достаточно хорошем приближении металлическая связь может рассматриваться как сферически симметричная, не обладающая свойством направленности, т. е. изотропная. Модели структур с металлической связью строятся из атомов одинакового или близкого размера (радиусов), уложенных наиболее компактным образом. В результате этого каждый атом стремится окружить себя максимальным числом ближайших соседей. Поэтому для металлических структур характерны большие координационные числа ($KЧ = 8, 12$), плотные и плотнейшие (см. параграф 6.6) упаковки частиц, а также ряд специфических свойств, таких как высокие электропроводность и теплопроводность, ковкость, невысокие температуры плавления и кипения, объясняемых существованием свободно перемещающихся электронов, слабо связанных с атомными ядрами металлов.

Энергия притяжения в случае с металлической связью обусловлена перекрыванием валентных орбиталей отдельных атомов и составляет десятки килокалорий на моль. Так, для Cu и Mg энергия связи — 10–20 ккал/моль, для Li — 39 ккал/моль.

6.4.2. Ионная связь

Еще в 1916 г. В. Коссель предположил, что при химическом взаимодействии разнородные атомы стремятся приобрести стабильную конфигурацию внешней электронной оболочки благородно-газовых элементов, в которой все возможные электронные позиции заполнены. Это достигается отдачей или присоединением электронов нейтральными атомами химических элементов.

Например, Na имеет единственный валентный электрон на своей внешней оболочке, который он легко отдает, оставляя атом с положительным несбалансированным зарядом. С другой стороны, Cl и другие элементы VII группы периодической таблицы могут легко приобретать устойчивую благородно-газовую оболочку, захватывая электрон для заполнения единственной вакансии на внешней электронной оболочке. Так возникают ионы с отрицательными несбалансированными зарядами. Ионы с избытком положительного заряда называются *катионами*, с избытком отрицательного заряда — *анионами*. В кристалле NaCl атом Na переходит в ионное состояние (Na^+), теряя электрон, а атом Cl ионизируется (Cl^-), приобретая электрон. В результате Na^+ получает конфигурацию благородно-газового элемента Ne, а Cl^- — конфигурацию Ar.

Возникшая таким образом ионная (гетерополярная) связь между различными по свойствам атомами, например между металлами и галогенами, осуществляется силами электростатического взаимодействия (притяжения) между разноименными «положительными» и «отрицательными» ионами — катионами и анионами, равномерно распределенными в кристаллическом пространстве ионного кристалла. В этом и заключается сущность ионной связи.

В ионных кристаллах нет молекул, т. е. нет границ между структурными единицами. И поскольку электрический заряд, образующий ионную связь, распределяется по всей поверхности иона, то катионы стремятся окружить себя как можно большим числом анионов так, что кулоновское отталкивание анионов (катионов) друг от друга компенсируется взаимным кулоновским притяжением катионов и анионов. Вследствие этого для структур с ионным типом связи характерны достаточно высокие координационные числа ($KЧ = 6, 8$), нередко плотнейшие упаковки атомов. Симметрия ионных кристаллов обычно высокая. Сама же связь, как и в случае с металлическими кристаллами, ненаправленная и ненасыщаемая.

Для кристаллических веществ с ионным типом связи (например, NaCl, CsCl, CaF_2 и др.) обычно характерны диэлектрические свойства, хрупкость, средние значения твердости и плотности, низкая тепло- и электропроводность. Но в отличие от металлов электропроводность в ионных кристаллах осуществляется в основном движением ионов, что

связано с переносом массы, тогда как при электронной проводимости переноса массы нет.

Сила ионной связи, т. е. количество энергии, необходимое для ее разрушения, зависит от двух факторов: расстояний между центрами ионов и их общего заряда. Энергия ионной связи для NaCl составляет 180 ккал/моль.

Принято считать, что химическая связь у подавляющего большинства неорганических соединений носит ионный характер. При этом помимо структур, где ионная связь осуществляется между ионами отдельных химических элементов, широко распространены кристаллические структуры с подобным типом связи, которая реализуется между сложными ионами (радикалами), состоящими из атомов нескольких элементов: тетраэдрическими группами — $[\text{SO}_4]^{2-}$, $[\text{PO}_4]^{3-}$, $[\text{BO}_4]^{5-}$, $[\text{AsO}_4]^{3-}$, $[\text{WO}_4]^{2-}$, $[\text{SiO}_4]^{4-}$, плоскими группами — $[\text{CO}_3]^{2-}$, $[\text{BO}_3]^{3-}$, $[\text{NO}_3]^{3-}$ и т. д. И хотя в этих структурах ионные связи комбинируются с ковалентными, основные электростатические, пространственные и энергетические их особенности почти те же, что и в «простых» ионных соединениях. Например, структуру кальцита $\text{Ca}[\text{CO}_3]$ можно рассматривать как производную от структуры галита NaCl, где позиции ионов Na^+ заняты ионами Ca^{2+} , положение групп $[\text{CO}_3]^{2-}$ соответствует положениям ионов Cl^- .

Следует, однако, оговорить, что идеально ионных соединений в природе не существует. Поэтому такие соединения лучше называть преимущественно ионными.

6.4.3. Ковалентная связь

Ковалентная (гомеополярная) связь возникает между одинаковыми или близкими по свойствам атомами и осуществляется с помощью обобщенных (принадлежащих одновременно двум атомам) пар электронов с противоположно направленными спинами — поделенной пары электронов — при наличии области перекрывания атомных орбиталей. При этом каждый из атомов приобретает стабильную конфигурацию благородно-газовых элементов. 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. Например, одиночный атом Cl с вакансией на своей валентной оболочке очень активен. Если его ближайшим соседом оказывается другой атом хлора, они объединяются таким образом, что один электрон выполняет двойную функцию на внешних валентных оболочках обоих атомов, формируя у них заполненные внешние электронные оболочки с конфигурацией благородно-газового элемента Ar (рис. 6.35). Такой способ образования ковалентной связи, когда каждый атом отдает по одному электрону, называется *обменным*, а сама связь — *одинарной* ковалентной связью.

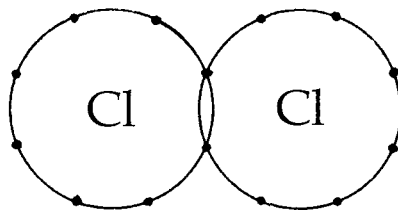


Рис. 6.35. Иллюстрация ковалентной связи в молекуле Cl_2

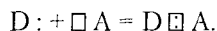
При возникновении ковалентной связи происходит увеличение электронной плотности между взаимодействующими атомами (на $\sim 15\text{--}20\%$), что приводит к уменьшению энергии системы и ее стабилизации¹. Ковалентная связь направлена в сторону максимального перекрытия электронных облаков взаимодействующих атомов. Таким образом, ковалентная связь строго направлена и насыщаема. А так как число электронов, осуществляющих ковалентные связи, у каждого атома ограничено, то для структур с подобным типом связи характерны малые координационные числа (обычно не больше 4), отсутствие плотнейших упаковок, высокие значения твердости, температуры и теплоты плавления. Ковалентная связь — признак полупроводниковых кристаллов.

Ряд элементов (C, Si, S и др.) имеют не одну, а две, три, четыре вакансии на внешней электронной оболочке. И следовательно, не вся энергия связи насыщается присоединением одного ближайшего атома. Поэтому такие элементы стремятся объединиться ковалентной связью с несколькими соседними атомами, образуя стабильные группы строго фиксированной формы. Количество общих электронных пар в ковалентной связи называется *кратностью связи*. Например, атомы C в структуре алмаза имеют четыре вакансии, которые заполняются обобществлением электронов с четырьмя соседними атомами C, вследствие чего образуется стабильная конфигурация в форме тетраэдра ($KЧ_C = 4$).

Валентность элементов в рассмотренных случаях определяется количеством неспаренных электронов валентных орбиталей как в нормальном, так и в возбужденном состоянии. Однако иногда валентность элемента превосходит число неспаренных электронов у его атома в основном состоянии. Это связано с тем, что один атом отдает в общее пользование не один электрон, а неподеленную пару электронов, а партнер предоставляет

¹ Если максимум электронной плотности располагается посередине межатомного промежутка, то подобная ковалентная связь называется *гомополярной*. Если же максимум сдвинут к одному из связанных атомов, то связь называется *гетерополярной*. При увеличении полярности ковалентной связи она постепенно становится неотличимой от ионной. Поэтому строгой границы между ионной и гетерополярной ковалентной связью практически нет.

свободную орбиталь. Первый называется *донором*, а второй — *акцептором*. Сама же возникшая таким образом связь называется *донорно-акцепторной*:



Эта связь отличается от обменного типа только происхождением. Во всем остальном они тождественны: понижение общей энергии системы, антипараллельность спинов электронов, перекрывание электронных облаков.

Энергия ковалентной связи значительно превышает энергию металлической. Так, энергия четырех ковалентных связей атомов углерода в структуре алмаза составляет около 170 ккал/моль.

6.4.4. Ван-дер-ваальсова связь¹

Структуры с этим типом связи состоят из нейтральных изолированных или связанных в группы атомов — молекул. В качестве примера можно привести молекулярную структуру Cl_2 , в которой нейтральные молекулы Cl_2 могут иметь незначительный избыток положительного заряда на одном конце с соответствующим недостатком на другом ее конце. Такие молекулы взаимодействуют как слабо заряженные диполи с разным зарядом на противоположных концах. Ориентировка соседних диполей все время изменяется. Однако во всех случаях диполи притягиваются, так как на их ближних участках всегда будет избыток отрицательного заряда с одной стороны и недостаток с другой. В результате диполь-дипольных взаимодействий возникают слабые связи, называемые *ван-дер-ваальсовыми, остаточными или молекулярными*.

Ван-дер-ваальсова связь характерна для кристаллов инертно-газовых элементов (Ar, Kr, Xe и др.), широко распространена в качестве одной из основных составляющих в органических соединениях между молекулами. Если она реализуется в структурах минералов, то их кристаллы обладают хорошей спайностью, низкой твердостью. Например, в слоистой структуре графита (см. рис. 6.40) в слое преобладают ковалентные связи, а между слоями — только ван-дер-ваальсовы, что объясняет совершенную спайность, параллельную графитовым слоям.

Ван-дер-ваальсовы связи на полтора порядка слабее ковалентных и ионных. Они быстро ослабевают с увеличением межатомных расстояний, но тем не менее в кристалле любого типа всегда присутствуют в качестве добавочных. Структуры с этим универсальным типом связи часто подчиняются законам плотнейших упаковок (как, например, в кристаллах

¹ Я. Д. Ван-дер-Ваальс (1837–1923) — голландский физик, лауреат Нобелевской премии 1910 г.

инертно-газовых элементов), что говорит в пользу ненаправленности и ненасыщаемости этой связи. Отсюда координационные числа характеризуются большими величинами.

Для кристаллов с чисто ван-дер-ваальсовыми связями характерны летучесть, легкоплавкость (точка плавления не больше 300°C), отсутствие электро- и теплопроводности и др. Все это свидетельствует о слабости межмолекулярных сил, значения которых колеблются от 0,5 до 3 ккал/моль.

6.4.5. Водородная связь

Помимо четырех основных типов выделяют специфическую разновидность химической связи — *водородную связь*, хотя она и не является пятым типом связи. Энергия ее невелика: примерно в десять раз превышает ван-дер-ваальсову, но на порядок 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, Cl. Механизм связи состоит в том, что атом H, отдав свой единственный электрон одному из электроотрицательных атомов (например, O1) и, следовательно, лишившись электронной оболочки, по размерам оказывается исчезающе малым и может быть втянут в электронную оболочку другого ближайшего атома (например, O2) до тех пор, пока силы отталкивания между протоном H⁺ и ядром атома кислорода O2 не придут в состояние равновесия. В результате между атомами O1 и O2 возникает связь, передатчиком которой служит атом водорода, — водородная связь: O1—H...O2. С химической точки зрения она близка к одной из разновидностей ионной связи. Однако в отличие от нее водородная связь является направленной, т. е. сохраняет черты ковалентной связи.

В итоге можно отметить, что ионная, металлическая и ван-дер-ваальсова связи не являются направленными. Это указывает на то, что электронная плотность вокруг атомов приблизительно сферически симметрична. Ковалентная и водородная связи, напротив, являются направленными, и максимум электронной плотности лежит на линии, соединяющей взаимодействующие атомы.

Признаком межатомного взаимодействия является изменение электронной плотности в пространстве между ядрами атомов.

Наиболее простым, не требующим знания электронного распределения, методом определения межатомных взаимодействий в кристаллах является **метод полиэдров Вороного–Дирихле**.

Полиэдром Вороного–Дирихле является выпуклый многогранник, который можно получить пересечением плоскостей, каждая из которых проведена перпендикулярно отрезку, соединяющему центральную точку (или атом) с окружающими ее ближайшими соседями, и расположена

посередине этого отрезка (рис. 6.36). Каждая плоскость — грань полиэдра — является общей для двух соседних полиэдров Вороного–Дирихле. Отсюда число граней полиэдра Вороного–Дирихле определяет координационное число соответствующего атома, а форма полиэдра непосредственно связана с формой координационного полиэдра вокруг атома. При этом если грань полиэдра Вороного–Дирихле указывает на наличие межатомного взаимодействия между соседними атомами, то ее размер позволяет оценить его силу.

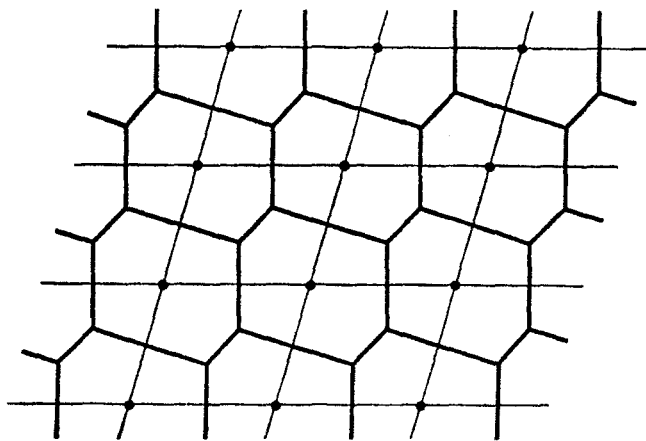


Рис. 6.36. Построение двумерной области Вороного–Дирихле

Тип химических связей, реализованных в той или иной кристаллической структуре, во многом определяет геометрию расположения атомов в кристаллическом пространстве, т. е. геометрический характер структуры.

6.4.6. Классификация кристаллических структур на основе локализованных в них типов химической связи

Классификация кристаллических структур — одна из основных задач современной кристаллохимии. Если попытаться провести классификацию соединений на основе реализованных в них химических связей между структурными единицами, то увидим, что сделать это будет достаточно сложно, поскольку рассмотренные выше предельные типы химической связи в чистом виде проявляются чрезвычайно редко. Чаще всего в одном и том же кристалле одновременно реализуются различные типы связей, из которых одни нередко преобладают над остальными. В этом случае соответственно преобладанию того или иного типа связи между атомами образуются ионные или ковалентные кристаллы. Возможно образование кристаллов из молекул. В этом случае каждая молекула образуется за счет ковалентных связей между атомами, ее составляющими,

отдельные же молекулы связаны между собой ван-дер-ваальсовыми связями. Кроме того, при анализе структуры любого химического соединения принято учитывать традиционную классификацию межатомных взаимодействий, различая сильные связи — ковалентные, ионные, металлические и слабые — водородные и межмолекулярные (ван-дер-ваальсовы). Все это затрудняет классификацию кристаллов по типам реализованных в них химических связей. Тем не менее полезную информацию о кристаллической структуре можно получить, выявив ее *геометрический характер*, так как именно на нем в значительной степени отражается тип химической связи.

Если в кристалле связь между всеми атомами одинакова, то такие структуры называют *гомодесмическими* (от греч. *гомо* (ὁμοιος) — одинаковый, *десмос* (δέσμος) — связь). При этом отнюдь не обязательно этот единственный тип связи проявляется в чистом виде. Так, в ряду одинаковых по структуре кристаллов SiC, AlP, ZnS, AgI, возглавляемом существенно ковалентным карбидом кремния SiC, наблюдается постепенное и значительное нарастание полярности (ионности) связи.

В тех случаях, когда в структуре кристалла реализуются несколько типов химической связи, структуры называют *гетеродесмическими* (от греч. *гетеро* (ἕτερος) — разные). Причем один тип связи проявляется внутри какой-либо группировки атомов, другой — между атомами из соседних группировок или между отдельными атомами и атомами группировок.

6.5. ГЕОМЕТРИЧЕСКИЙ ХАРАКТЕР СТРУКТУРЫ

Положив в основу геометрию расположения материальных частиц в структурах кристаллов, т. е. *геометрический характер структуры*, можно выделить пять геометрически разных типов структур — структурных мотивов: *координационный, островной, цепочечный, слоистый и каркасный*.

Координационные структуры предполагают равномерное распределение атомов по всему кристаллическому пространству, при этом атомы не образуют каких-либо конечных или бесконечных группировок. Такие структуры характеризуются одинаковыми расстояниями между соседними атомами, что указывает практически на один тип реализованной в них химической связи, т. е. эти структуры *гомодесмичны*.

Примером координационных структур могут служить структуры с ионной связью — NaCl (рис. 6.14б), с ковалентной связью — алмаз (рис. 6.14а), с ван-дер-ваальсовой связью — кристаллы благородно-газовых элементов, с металлической связью — Cu, Mg, Fe (рис. 6.37а, б; 6.31а) и т. д.

Четыре остальных типа структур — *гетеродесмические*, т. е. такие, в которых проявляется химическая связь нескольких типов и наблюдается

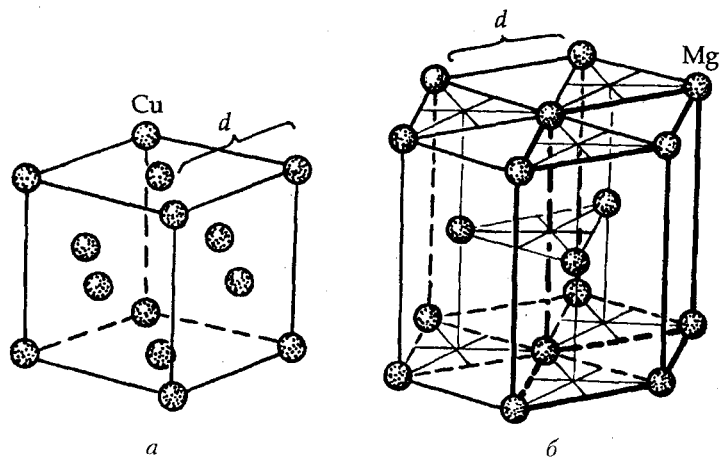


Рис. 6.37. Примеры координационных структур с металлической связью: меди (а) и магния (б)

резкая разница в межатомных расстояниях: кратчайшие расстояния до одного-трех ближайших атомов существенно отличаются от следующих по величине расстояний между аналогичными атомами.

Островные структуры состоят из отдельных конечных группировок (часто молекул). Например, в островной структуре кристаллического хлора, построенной из отдельных двухатомных молекул Cl_2 (рис. 6.38), кратчайшее расстояние между двумя атомами Cl в молекуле ($d_1 = 2 \text{ \AA}$) отвечает ковалентной связи, тогда как минимальное расстояние между атомами Cl из разных молекул ($d_2 = 3,56 \text{ \AA}$) отражает межмолекулярное взаимодействие, т. е. ван-дер-ваальсову связь.

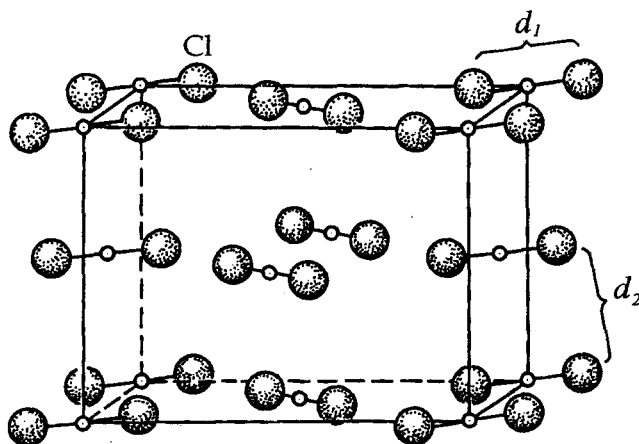


Рис. 6.38. Структура кристаллического хлора — пример островной структуры ($d_1 < d_2$)

Кроме валентно-насыщенных, т. е. нейтральных, «островков» в молекулярных структурах 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 группировки $(\text{CO}_3)^{2-}$ и ионом Ca^{2+} связь в основном ионная; то же распределение связей и в структуре шелита CaWO_4 между атомами Ca^{2+} и группами $[\text{WO}_4]^{2-}$, и в структуре NH_4NO_3 , где обе группировки представлены комплексными ионами $(\text{NH}_4)^+$ и $(\text{NO}_3)^-$.

Цепочечные структуры также могут состоять как из нейтральных, так и из валентно-насыщенных цепочек. Примером первого типа является структура селена (рис. 6.39а), где между атомами Se, выстроенными в цепи, реализуется ковалентная связь ($d_1 = 2,32 \text{ \AA}$), а между атомами из соседних 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 $(\text{HCO}_3)^-$ в цепи (рис. 6.39б), связь между которыми осуществляется через ионы Na^+ . Такой же структурный мотив наблюдается и в обычных силикатах цепочечного строения (см. параграф 6.10.4).

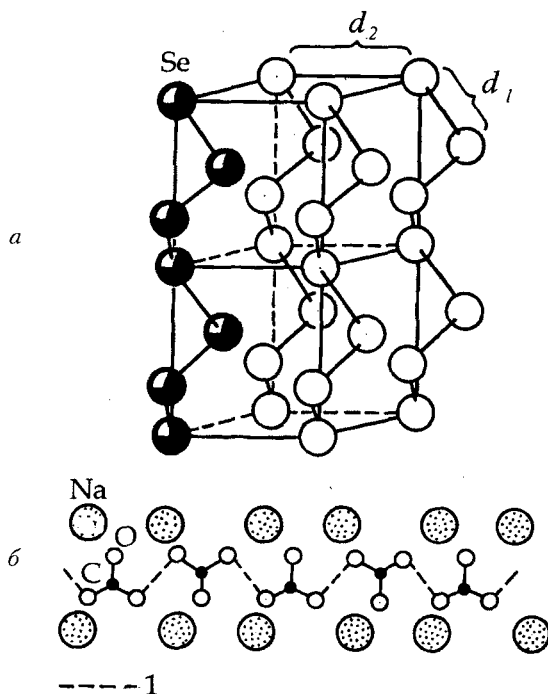


Рис. 6.39. Цепочечная структура селена (а). Черным цветом выделена цепочка из атомов Se. Цели (HCO_3^-) в структуре NaHCO_3 (б) (1 — водородная связь)

К слоистым структурам, состоящим из валентно-насыщенных слоев, можно отнести структуры α -графита (рис. 6.40), где ковалентные (с примесью металлической) 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. 6.65), где гетеродесмичность определяется ионно-ковалентными связями в слое — пакете из Mg-октаэдров и в основном ван-дер-ваальсовыми — между пакетами.

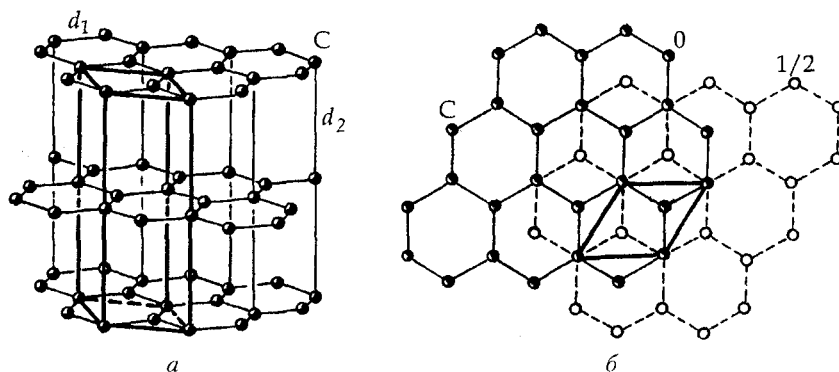


Рис. 6.40. Кристаллическая структура α -графита. Общий вид (а) и план структуры (б). Жирными линиями выделена элементарная ячейка; d_1, d_2 — химические связи внутри слоя и между слоями соответственно

Каркасные структуры представляют собой трехмерную вязь из атомных группировок с достаточно большими пустотами. При этом каркас может быть валентно-нейтрален (например, различные модификации кремнезема (рис. 6.41), где трехмерную ажурную постройку образуют кремнекислородные тетраэдры $[\text{SiO}_4]^{4-}$, или заряжен, как в структурах алюмосиликатов — полевых шпатов (например ортоклаза, 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 кристаллическом 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 различной химической связи между ними.

К этому же типу — каркасных структур — можно отнести и структуры перовскита CaTiO_3 (рис. 6.42а), где ковалентно-связанный каркас из атомов Ti и O (Ti—O-октаэдров) создает ионную связь с атомами Ca,

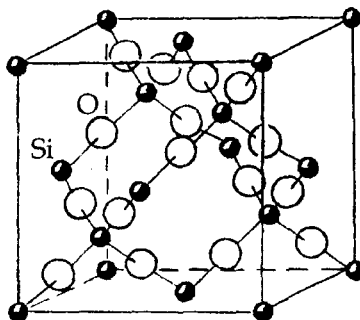


Рис. 6.41. Кристаллическая структура кубической модификации SiO_2 — кристобалита — пример каркасной структуры

расположенными в пустотах этого каркаса; куприта Cu_2O (рис. 6.42б), в структуре которого тетраэдры из атомов Cu вокруг атомов O образуют два одинаковых, как бы вложенных друг в друга независимых каркаса.

Как видим, химические связи между атомами или ионами в кристаллических структурах определяют геометрию расположения частиц и свойства всего кристалла. Именно сходство свойств кристаллов, имеющих сходные типы химического взаимодействия, т. е. одинаковые типы химической связи, и оправдывает использование классификации по механизму связи. Выделяя же отдельные типы кристаллических структур на основе их геометрических особенностей, следует иметь в виду, что, хотя такая упрощенная классификация структурных типов

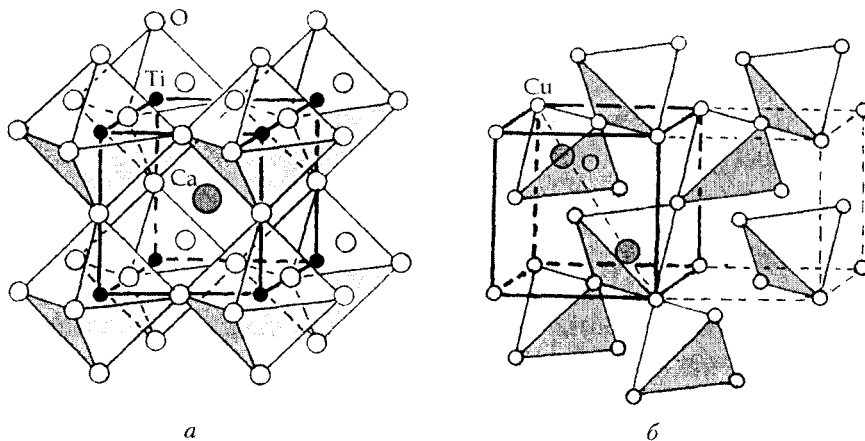


Рис. 6.42. Кристаллические структуры перовскита CaTiO_3 (а) и куприта Cu_2O (б). Два $[\text{OCu}_4]$ -тетраэдра одной элементарной ячейки принадлежат разным независимым тетраэдрическим каркасам структуры куприта

удобна и полезна, все же она не может охватить все многообразие структур известных к настоящему времени химических соединений.

6.6. ПЛОТНЕЙШИЕ ШАРОВЫЕ УПАКОВКИ В КРИСТАЛЛАХ

При изучении строения многих кристаллических веществ невольно возникают вопросы: «Чем объяснить возникновение той или иной структуры кристаллов? Почему структура одних кристаллов так разительно отличается от структуры других?» Физик объяснит данное расположение атомов тем, что иное их расположение привело бы к большей свободной энергии. Действительно, закон природы связывает устойчивость структур кристаллов, и не только кристаллов, а вообще вещества в любом состоянии, с минимальной свободной энергией. И кристалл в этом случае можно сравнивать с мячиком, брошенным со склона горы, который катится вниз до тех пор, пока не достигнет стабильности положения, т. е. того момента, когда силы тяжести и силы гравитационного взаимодействия между Землей и телом уравниваются. Так и кристалл будет иметь то распределение образующих его атомов, при котором силы взаимодействия между частицами уравниваются. Именно такой структуре и будет соответствовать минимальная свободная энергия кристалла. Зафиксировав положения атомов, мы получим геометрическую модель структуры кристалла, в которой координация того или иного элемента, а следовательно, и геометрия самой структуры — ее геометрический характер, симметрия — зависят от типа реализованных в ней химических связей.

Симметрия структур кристаллов описывается одной из 230 федоровских (пространственных) групп. Причем в современной кристаллографии широко известно важное эмпирическое наблюдение, касающееся неравномерного распределения структур кристаллических веществ между 230 пространственными группами. Действительно, всего девять пространственных групп описывают около 40 % всех кристаллических структур минералов и неорганических соединений, тогда как для описания остальных 60 % необходима почти сотня пространственных групп. Еще 100 пространственных групп встречаются очень редко и описывают примерно 0,2 % кристаллических структур, а около 20 вообще не реализованы в известных к настоящему времени кристаллических структурах. Одна из наиболее успешных попыток объяснения этого факта связана с широко известной *концепцией плотнейших упаковок* сферических атомов или ионов определенного радиуса. Хотя теория плотнейших упаковок разработана математиками, ее использование существенно упрощает симметричный анализ и описание геометрии расположения атомов или ионов в кристаллических структурах многих веществ.

Например, в случае с ненаправленной и не насыщаемой металлической связью атомы, подчиняясь геометрическому принципу максимального заполнения кристаллического пространства, располагаются в большинстве случаев плотнейшим образом. Это позволяет, представив атомы в виде несжимаемых шаров одинакового размера, использовать теорию плотнейших упаковок для описания многих кристаллических структур.

6.6.1. Теория плотнейших упаковок

Исторически первой была замечена укладка квадратных слоев, т. е. слоев тетрагональной симметрии (рис. 6.43а). Укладывая друг на друга эти слои так, чтобы шары каждого следующего слоя попадали в лунки между четырьмя шарами предыдущего слоя, получим максимально плотную упаковку шаров, т. е. будет достигнут максимальный коэффициент заполнения пространства одинаковыми шарами — 74,05 % (рис. 6.43б). Нетрудно убедиться в том, что каждый шар в этом случае будет касаться 12 соседних шаров: четыре шара в слое, четыре сверху и четыре снизу. Такая упаковка имеет кубическую симметрию, и в выделенной в ней элементарной ячейке шары будут располагаться по узлам гранцентрированной решетки Браве (рис. 6.43в и 6.37а).

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). При этом шары каждого квадратного слоя заполняют все лунки предыдущего, и, казалось бы, никаких иных вариантов укладки шаров одинакового размера предложить нельзя.

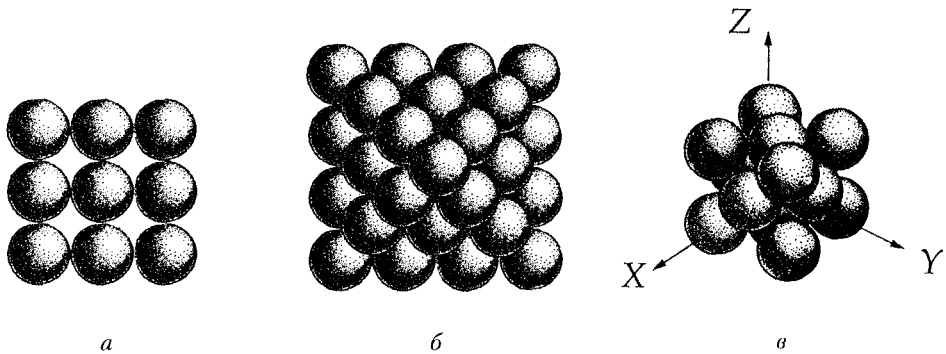


Рис. 6.43. Плотнейшая шаровая укладка из квадратных слоев: *а* — изолированный квадратный шаровой слой (соотношение числа шаров и лунок — 1 : 1);
б — квадратные слои образуют плотнейшую упаковку;
в — шары плотнейшей упаковки служат узлами кубической гранцентрированной (*F*) решетки Браве

Однако более 100 лет назад англичанин *В. Барлоу*, сориентировав кубическую ячейку плотнейшей упаковки вдоль одной из осей 3-го порядка (рис. 6.44а), выделил в ней слои иной конфигурации и симметрии, расположенные перпендикулярно этой оси (рис. 6.44б). В таких слоях каждый шар оказался окруженным не четырьмя, а шестью аналогичными шарами (рис. 6.44в). Это максимальное число (6) касаний характеризует плотноупакованный — плотнейший — слой, в котором шарами (кругами в двухмерном случае) заполнено приблизительно 90,7 % двухмерного пространства. Симметрия слоя такой конфигурации оказалась гексагональной.

Каждый шар в этом слое (назовем его слоем *A*) (рис. 6.44в) окружен шестью лунками, каждая из которых в свою очередь образована тремя шарами этого же слоя. Таким образом, число лунок в слое в два раза превышает число шаров. Однако кристалл — это трехмерная постройка, где один плотноупакованный слой наложен на другой таким образом, что каждый шар вышележащего слоя оказывается в треугольной лунке нижележащего слоя. При этом не все шесть лунок предыдущего слоя *A* окажутся заполненными шарами второго слоя (*B*), а только половина (расположить шары в каждой лунке не позволит размер шаров) (рис. 6.44в). Следует отметить, что, пока мы рассматриваем один слой, лунки *B* и *C*, по сути, не различаются, т. е. в принципе неважно, какие из них будут заполнены — *B* или *C*. В результате такого заполнения лунок получим второй слой (например, *B*), геометрически совершенно эквивалентный нижележащему (*A*).

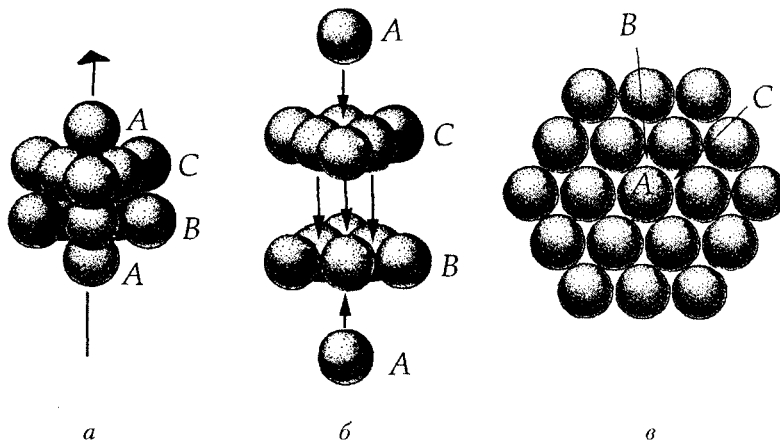


Рис. 6.44. Разделение плотнейшей укладки шаров (а) на плотнейшие слои (б), перпендикулярные оси 3-го порядка гексагональной симметрии.

В изолированном плотнейшем слое (в) каждый шар окружен шестью лунками (*B* и *C*), а так как каждая лунка образована тремя шарами, то соотношение числа шаров и лунок 1 : 2

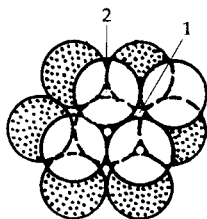


Рис. 6.45. Шары 2-го слоя заполняют лишь половину лунок предыдущего плотноупакованного слоя. При этом образуются половина сквозных (1) и половина несквозных (2) лунок

Однако при наложении шаров второго слоя одни лунки (1) оказываются сквозными (т. е. над ними нет шаров второго слоя B), другие (2) — несквозными (прикрыты шарами второго слоя) (рис. 6.45). Это создает два варианта наложения шаров третьего слоя. В первом случае заполнение несквозных лунок (2) приведет к тому, что уже третий слой расположится над первым, четвертый — над вторым и т. д. В результате полученная упаковка плотнейших слоев окажется двухслойной и запишется как чередование двух букв $AB AB AB...$ — слоев A и B (рис. 6.46). Во втором случае если шары третьего слоя (C) укладывать в сквозные лунки (1), то повторение наступит на четвертом слое, и закономерность чередования уже трех независимых слоев в этом случае в буквенном обозначении запишется как $ABC ABC...$ (рис. 6.47).

В первом случае на период повторяемости упаковки будут приходиться два слоя A и B (независимый пакет AB), в результате чего возникает *двухслойная плотнейшая упаковка* гексагональной симметрии — $AB AB AB...$ (рис. 6.46). Отсюда и ее название — *гексагональная плотнейшая упаковка* (ГПУ). Во втором случае формируется упаковка из трех слоев A , B и C кубической симметрии (независимый пакет ABC) — *кубическая плотнейшая упаковка* (КПУ) — $ABC ABC...$ (рис. 6.47). Следует отметить, что если в гексагональной упаковке перпендикулярно единственному направлению осей 3-го порядка можно выделить лишь одну систему параллельных плотноупакованных слоев, то в кубической плотнейшей упаковке с четырьмя направлениями осей 3 таких систем плотнейших слоев будет четыре и каждая из них окажется перпендикулярна одному из направлений осей 3-го порядка.

Каждый слой гексагональной упаковки расположен между одинаковыми слоями (слой A — между слоями B , слой B — между слоями A), т. е. лежит в плоскости симметрии, связывающей верхний и нижний слои. В кубической упаковке каждый слой расположен между двумя разными слоями (слой A — между слоями B и C , слой B — между слоями A и C и т. д.). Таким образом, верхний и нижний соседние слои относительно центрального в двухслойной плотнейшей упаковке располагаются

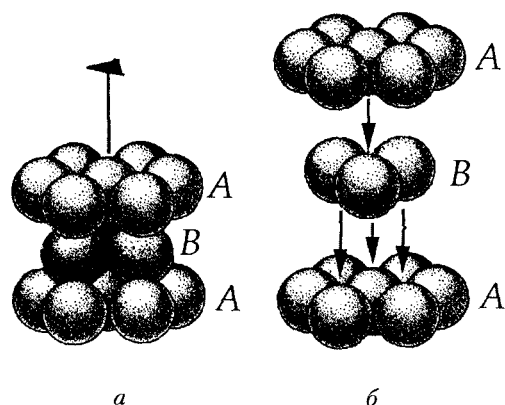


Рис. 6.46. Двухслойная (гексагональная) плотнейшая упаковка — $ABABAB\dots$ (а) и ее разделение на слои (б)

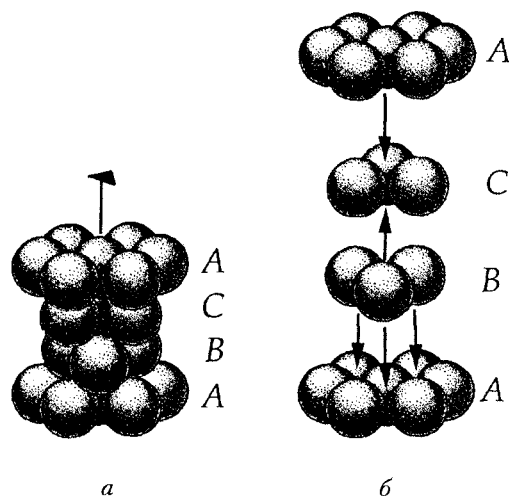


Рис. 6.47. Трехслойная (кубическая) плотнейшая упаковка — $ABCABC\dots$ (а) и ее разделение на слои (б)

одинаково, в трехслойной упаковке они оказываются развернутыми относительно друг друга на 60° .

Каждый шар любой упаковки попадает в лунку, образованную тремя шарами предыдущего слоя, и касается 12 соседей, т. е. его координационное число равно 12. Однако, несмотря на одинаковое КЧ шаров любой плотнейшей упаковки (12), координационные полиэдры в них различаются: в трехслойной кубической плотнейшей упаковке координационный многогранник вокруг каждого шара имеет форму *архимедова кубооктаэдра* (рис. 6.34и), в двухслойной гексагональной

упаковке — форму *гексагонального аналога кубооктаэдра* (рис. 6.34к) с единственной осью 3-го порядка. Во всех случаях коэффициент заполнения пространства одинаков и равен 74,05 %. Различные закономерные комбинации трех слоев — *A, B* и *C* — позволяют получить бесконечное множество многослойных упаковок симметрии (например, четырехслойную — *ABAC...*, шестислойную — *ABCACB...* и т. п.) с тем же максимальным коэффициентом заполнения пространства и координационным числом каждого шара 12. При этом существенно то, что симметрия всех таким образом полученных упаковок описывается только восемью пространственными группами, семь из которых — гексагональные ($P\frac{6_3}{m}mc$, $P6_3mc$, $P\bar{6}m2$, $P\bar{3}m$, $P3m$, $R\bar{3}m$, $R3m$) и лишь одна (трехслойная) — кубическая ($Fm\bar{3}m$).

6.6.2. Симметрия плотноупакованного слоя

Прежде чем определять симметрию плотнейших упаковок, следует выяснить, какой точечной группой описывается симметрия одного изолированного плотноупакованного слоя. Координационное число каждого шара в слое равно 6. Это наиболее плотная укладка шаров. Нетрудно увидеть (рис. 6.48), что симметрия двухмерной упаковки шаров одинакового размера описывается голоэдрической гексагональной пространственной группой $P\frac{6}{m}mm$. Через центр каждого шара проходит ось 6-го порядка, перпендикулярная плотноупакованному слою. В центрах треугольных лунок располагаются оси 3-го порядка, а между каждой парой шаров локализована ось 2-го порядка. Убеждаемся в справедливости правила, что *взаимодействие оси n-го порядка с перпендикулярным к ней трансляционным вектором приводит к появлению оси того же порядка в центре n-угольника, построенного на этой трансляции в сторону рассматриваемого вращения*. Действительно, оси 6_6 оказываются в центрах всех шестиугольников, оси 3 и 2, являющиеся подгруппами оси 6, — в центрах треугольников и двуугольников (середины трансляций) соответственно.

Следует обратить внимание на то, что в точечных группах все элементы симметрии пересекаются в одной точке. В бесконечных же постройках (в частности, в кристаллических структурах) присутствует бесконечное число одинаковых параллельных элементов симметрии, что связано с присутствием в них трансляционных векторов.

Выделив по осям 6-го порядка элементарную ячейку (с параметрами $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$), обозначим координатные (X, Y, U) и расположенные к ним под углами 30° ($\alpha/2$) диагональные (апофемальные) направления.

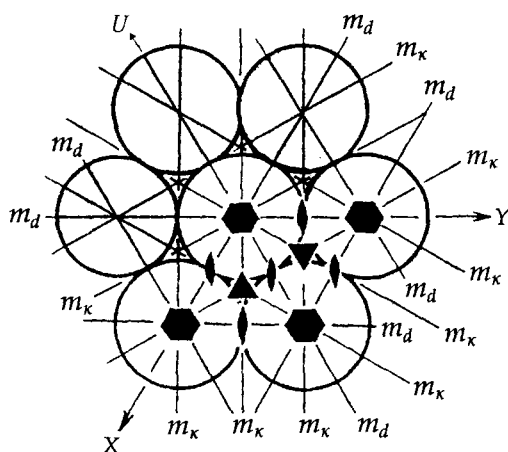


Рис. 6.48. К определению симметрии плотноупакованного слоя

Далее легко находим координатные плоскости — m_x , m_y , m_u и m_z , каждая из которых перпендикулярна одному из координатных направлений¹. При этом плоскость m_z проходит через центры тяжести всех шаров плотноупакованного слоя. Обнаруживаем и апофемальные плоскости (m_d), расположенные перпендикулярно диагональным особым направлениям выделенной элементарной ячейки и составляющие с координатными плоскостями углы в 30° . Отсутствие позиций с симметрией $P\frac{6}{m}mm$, кроме как в вершинах элементарной ячейки, говорит о ее примитивности — P .

В итоге получаем голоэдрическую симморфную (см. параграф 6.2.5) пространственную группу $P\frac{6}{m}mm$. Обращаем внимание на то, что плоскости симметрии (координатные и апофемальные) являются порождающими элементами симметрии, а оси симметрии — порожденными. Действительно:

$$\underbrace{m_x \cdot m_x}_{60^\circ} = 3_z, \quad \underbrace{m_x \cdot m_d}_{30^\circ} = 6_z, \quad \underbrace{m_x \cdot m_d}_{90^\circ} = 2_z.$$

6.6.3. Симметрия двухслойной гексагональной плотнейшей упаковки

При воссоздании двухслойной (гексагональной) плотнейшей упаковки удобно обозначать кружками лишь центры тяжести шаров с указанием соответствующих высот в долях параметра c элементарной ячейки:

¹ Следует иметь в виду, что плоскости, проходящие через координатные направления, являются апофемальными, а проходящие через апофемальные — координатными, так как особым направлением является не сама плоскость, а нормаль к ней.

0 — для первого (A) и $1/2$ — для второго (B) слоев (рис. 6.49). При этом следует помнить, что второй плотноупакованный слой по конфигурации, а следовательно, и по симметрии ничем не отличается от первого. На одну элементарную ячейку, выделенную по шарам первого слоя, приходится один шар ($1/4 \cdot 4$) и две трансляционно не связанные между собой, неэквивалентные треугольные пустоты (лунки). Однако шары второго слоя попадают лишь в половину лунок предыдущего, поскольку число пустот (лунок) вдвое больше числа шаров. Таким образом, на одну ячейку Браве приходится два шара плотнейшей упаковки. При этом второй слой оказывается расположенным не строго над первым, а сдвинутым относительно него в одну из лунок предыдущего слоя.

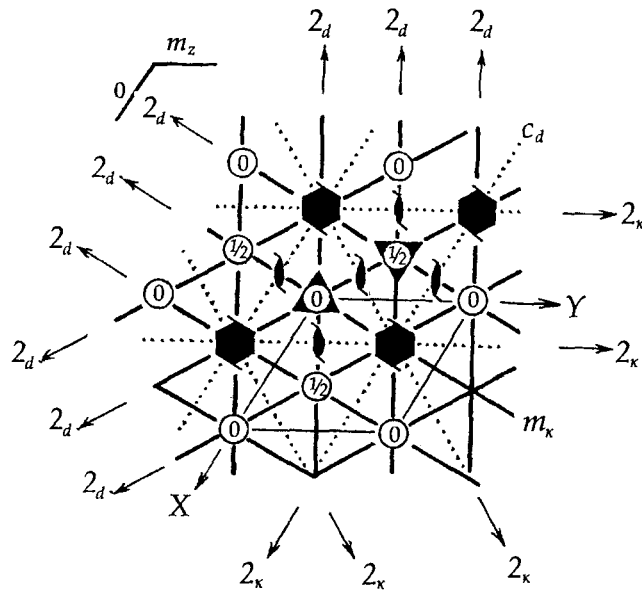


Рис. 6.49. К определению симметрии двухслойной плотнейшей упаковки. Стрелками обозначены горизонтальные оси 2-го порядка: 2_x — координатные и 2_d — апофемальные

Воспользовавшись принципом Кюри, указывающим на то, что *при взаимодействии двух явлений (или объектов) в итоге остаются лишь общие для них элементы симметрии*, убеждаемся в том, что при сдвиге слоев совпадают (а поэтому и реализуются во всей структуре) координатные плоскости симметрии m_x обоих слоев, а следовательно, и результирующие оси \mathcal{Z}_2 ($\underbrace{m_x \cdot m_x}_{60} = \mathcal{Z}_2$). Зеркальные же апофемальные плоскости не совпадают и, как результат, в пространственную группу, описывающую симметрию двухслойной плотнейшей упаковки, не переходят.

Однако вместо них появляются такой же ориентации плоскости скользящего отражения c_d , связывающие шары из разных (первого и второго) слоев. Взаимодействие же координатных и апофемальных плоскостей, расположенных под разными углами одна к другой, вновь обусловит появление осей 6-го и 2-го порядков, но уже винтовых (рис. 6.49). Записав для каждой порождающей плоскости симметрии составляющие ее операции, получим:

$$\underbrace{m_k \cdot c_d}_{30^\circ} = \underbrace{m_k \cdot m_d}_{30^\circ} \cdot \vec{t}_z = 6_z \cdot \vec{t}_z = 6_3 (= 3 \cdot 2_1), \text{ где } c_d = m_d \cdot \vec{t}_z (= \frac{\vec{T}_z}{2});$$

$$\underbrace{m_k \cdot c_d}_{90^\circ} = \underbrace{m_k \cdot m_d}_{90^\circ} \cdot \vec{t}_z = 2_z \cdot t_z = 2;$$

$$\underbrace{c_d \cdot c_d}_{60^\circ} = m_d \cdot \vec{t}_z \cdot m_d \cdot \vec{t}_z = 3_z \quad (\text{в составе оси } 6_3).$$

Горизонтальные зеркальные плоскости симметрии, проходящие через каждый плотноупакованный слой, хотя и не совпали, но оказались расположенными через полтрансляции вдоль координатной оси Z . И поскольку плотнейшая упаковка двухслойная, этим плоскостям подчиняется расположение всех слоев плотноупакованного пространства. В итоге получаем также голоэдрическую, но уже несимморфную пространственную группу с примитивной решеткой Браве — $P \frac{6_3}{m} mc$, развернутый символ которой, помимо вертикальных осей симметрии, будет содержать и горизонтальные оси 2-го порядка, возникшие как результат взаимодействия горизонтальной плоскости m_z с вертикальными плоскостями m_k и c_d — $P \frac{6_3}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{c}$.

Построим **график пространственной группы $P \frac{6_3}{m} mc$** и определим **характеристики правильной системы точек, занимаемой шарами двухслойной плотнейшей упаковки.**

Прежде чем начать построение графика пространственной группы $P \frac{6_3}{m} mc$, следует решить вопрос о выборе в ней начала координат, для чего необходимо найти самую симметричную и самую неподвижную точку (точку с минимальным количеством степеней свободы). Рассмотрим все принципиально разные по симметрии позиции данной пространственной группы, учитывая при этом лишь макроэлементы симметрии, т. е. элементы симметрии, фиксирующие точку и не размножающие ее (помним, что трансляционные элементы симметрии точку не фиксируют и она ведет себя относительно этих элементов как точка общего положения (см. рис. 6.28)). Симметрия точки пересечения оси Z , входящей в состав оси $6_3 = 3 \cdot 2_1$, и горизонтальной плоскости m_z описывается

точечной группой $\bar{6}m2 = \frac{3}{m}m_2$. Такой же точечной симметрией обладает и позиция на самостоятельной оси 3-го порядка.

Обратим внимание на то, что в точечных группах безразлично, какая тройка вертикальных плоскостей симметрии принята за порождающую: координатных или диагональных. При описании симметрии кристаллических структур такой выбор небезразличен, поскольку координатные направления выбираются по минимальным трансляционным векторам, а они могут совпадать либо с нормальными к плоскостям, либо с осями 2-го порядка. В результате вместо одной точечной группы $\bar{6}m2$ появляются две подчиненные ей пространственные группы $P\bar{6}m2$ и $P\bar{6}2m$. Различия в положении исходных плоскостей симметрии хорошо видны на графиках пространственных групп $P31m$ и $P3m1$, являющихся подгруппами пространственной группы $P6mm$ (рис. 6.50).

Пространственная группа $P\bar{6}m2$ не содержит центра инверсии ($\bar{1}$), так же как не содержит центра инверсии инверсионная ось $\bar{4}$. В то же время ось $\bar{3} = 3 \cdot \bar{1}$ центр инверсии содержит. Помним, что центр инверсии возникает при взаимодействии оси 2 с перпендикулярной ей плоскостью симметрии ($2 \cdot m_{\perp} = \bar{1}$). В нашем же случае в пространственной группе $P\frac{6_2}{m}m_2$ ось 6_2 содержит в качестве подгруппы винтовую ось 2_1 , которая, взаимодействуя с перпендикулярной плоскостью m_2 , обуславливает появление центра инверсии, перемещенного из точки пересечения оси 2_1 и m_1 на половину трансляционного вектора $\vec{t}_z = \frac{1}{2}\vec{T}_z$. Таким образом, центр инверсии оказывается отстоящим от горизонтальной плоскости m_2 на $\frac{1}{4}\vec{T}_z$. Убеждаемся в том, что симметрия позиции, совпадающей с $\bar{1}$, описывается точечной группой $\bar{3}m$.

В результате в группе $P\frac{6_2}{m}m_2$ имеем три позиции с одинаковой величиной симметрии 12 (т. е. с одинаковой размножающей способностью):

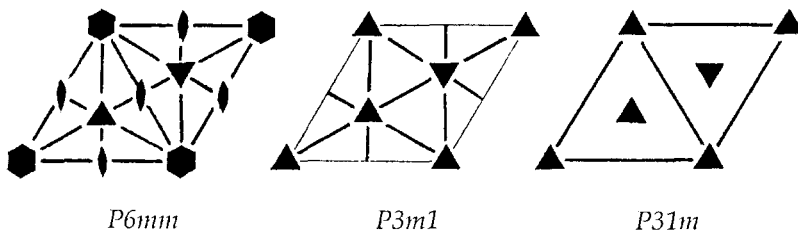


Рис. 6.50. Графики гемиморфной пространственной группы $P6mm$ и ее подгрупп $P3m1$ и $P31m$

две с симметрией $\bar{6}m2$ и одну с симметрией $\bar{3}m$. В двух первых случаях позиции правильных систем точек совпадают с особыми точками инверсионных осей $\bar{6} = \frac{3}{m}$, в третьем — с истинным центром инверсии, которому при других равных условиях и отдается предпочтение при выборе начала координат.

Следующий этап — вычерчивание графика пространственной группы $P\frac{6_3}{m}mc$.

Сначала обозначаем контуры гексагональной элементарной ячейки ($a = b \neq c, \gamma = 120^\circ$) (рис. 6.51а), задавая этим величины трансляций вдоль горизонтальных координатных направлений, и наносим порождающие элементы симметрии, посчитав последними плоскости симметрии: координатные m_x и апофемальные c_p , расположенные под углом 30° одна к другой. В результате взаимодействия этих плоскостей возникает вертикальная ось 6_3 ($\underbrace{m_x \cdot c_d}_{30^\circ} = 6_3$), совпадающая с линией их пересечения.

Далее трансляциями решетки размножаем ось 6_3 и плоскости m_x и c_d , взаимодействие которых приводит к появлению осей 3 и 2_1 ($\underbrace{m_x \cdot m_x}_{60^\circ} = 3$, $\underbrace{m_x \cdot c_d}_{90^\circ} = 2_1$) (рис. 6.51б); при этом плоскости m_x и c_d за счет взаимодействия с косо расположенными к ним координатными трансляциями будут чередоваться с плоскостями b_x и n_d соответственно.

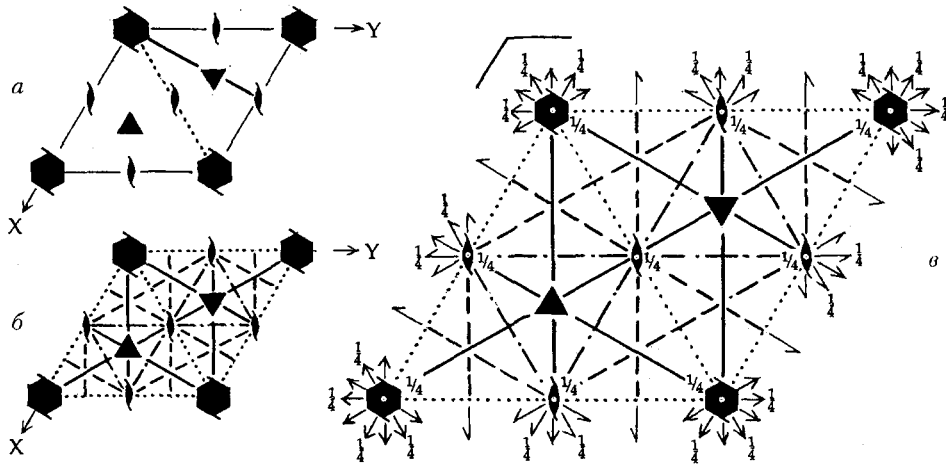


Рис. 6.51. Этапы построения графика пространственной группы $P\frac{6_3}{m}mc$

В итоге получаем график гемиморфной пространственной группы $P6_3mc$ — группы без удваивающих горизонтальных элементов симметрии (рис. 6.51б).

Далее задаем горизонтальную зеркальную плоскость m_z , взаимодействии которой с вертикальными осями 2_1 приводит к появлению центров инверсии ($\underbrace{2_1 \cdot m_z}_{90^\circ} = \bar{1}$) на высоте $\frac{1}{4}\vec{T}_z$, а с вертикальными плоскостями m_x и c_d — к горизонтальным осям 2-го порядка ($m_z \cdot m_x = 2_{\text{гориз.}}$ на высоте 0, $m_z \cdot c_d = 2_{\text{гориз.}}$ на высоте $\frac{1}{4}\vec{T}_z$, $m_z \cdot b_x = 2_{1 \text{ гориз.}}$ на высоте 0, $m_z \cdot n_d = 2_{1 \text{ гориз.}}$ на высоте $\frac{1}{4}\vec{T}_z$ (рис. 6.51в).

На полученном графике пространственной группы $P\frac{6_3}{m}mc$ (рис. 6.51в) выбираем начало координат в позиции с симметрией $\bar{3}m$ (т. е. в $\bar{1}$), после чего высоты всех элементов симметрии приводим к выбранному началу координат. На заключительном этапе описания симметрии двухслойной плотнейшей упаковки на построенный график наносим положения шаров плотнейшей упаковки (рис. 6.52). Правильная система точек, занятая шарами, будет иметь следующие характеристики (табл. 6.3).

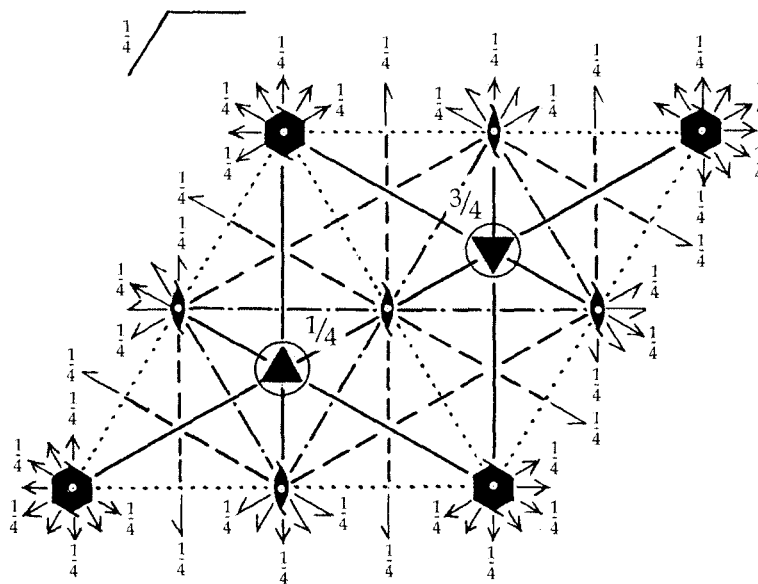


Рис. 6.52. График пространственной группы $P\frac{6_3}{m}mc$ с нанесенными шарами двухслойной плотнейшей упаковки (центры симметрии обозначены маленькими кружками)

Таблица 6.3

Характеристики правильной системы точек, занимаемой шарами двухслойной плотнейшей упаковки

Симметрия позиции	Величина симметрии	Число степеней свободы	Кратность	Координаты
$\bar{6}m2$	12	0	$24 : 12 = 2$	$\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{3}, \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{2}{3}$

При этом позиции с симметрией $\bar{6}m2$ (001/4) и $\bar{3}m$ (000) остаются вакантными.

6.6.4. Симметрия трехслойной (кубической) плотнейшей упаковки

От двухслойной, гексагональной плотнейшей упаковки (AB) к трехслойной, кубической легко перейти, расположив шары третьего слоя (C) над лунками (1) (см. рис. 6.45), еще не занятыми шарами второго слоя (B) (рис. 6.53). Выделив элементарную ячейку по горизонтальным трансляциям, убеждаемся, что в вертикальном направлении слои A, B и C отстоят друг от друга на $\frac{1}{3}\bar{T}_z$. В такой ячейке, помимо координатных трансляций, возникает дополнительный трансляционный вектор (\bar{T}_R), расположенный вдоль длинной телесной диагонали ячейки: $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$, указывающий на дважды объемноцентрированный (ромбоэдрический) тип ячейки Браве — R.

Легко увидеть, что шары всех трех уровней располагаются на поворотных осях 3-го порядка, а центры тяжести всех шаров совпадают с центрами инверсии. Кроме того, через оси 3-го порядка проходят координатные зеркальные плоскости. В итоге, рассматривая плотно упакованное пространство в указанном ракурсе, получаем ромбоэдрическую пространственную группу $R\bar{3}m$. Однако, выделив вокруг какого-либо шара 12 ближайших соседей (шесть в слое, три сверху и три снизу) и мысленно соединив их отрезками, получим многогранник (координационный полиэдр), по форме отвечающий архимедову кубооктаэдру (рис. 6.54a).

Симметрия такого полиэдра описывается точечной группой $m\bar{3}m$, т. е. комбинацией элементов симметрии кубической голоэдрии, содержащей три оси 4-го порядка, четыре оси 3-го порядка и т. д. Сориентировав кубооктаэдр (рис. 6.54б) и соответственно кубическую плотнейшую упаковку по одной из осей 4-го порядка, увидим, что в таком плотноупакованном пространстве можно выделить кубическую гранецентрированную ячейку. Симметрия кубической F-ячейки оказывается выше ромбоэдриче-

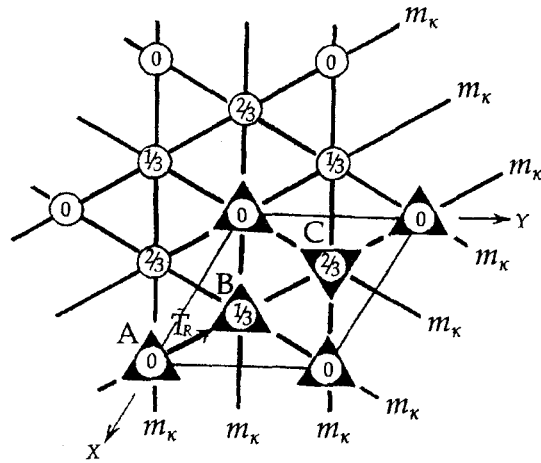


Рис. 6.53. К определению симметрии трехслойной (кубической) плотнейшей упаковки

ской и описывается симморфной пространственной группой $Fm\bar{3}m$, подгруппой которой будет $R\bar{3}m$.

Построив проекцию кубической F -ячейки на координатную плоскость xy (рис. 6.55), убеждаемся, что в ней присутствуют координатные (m_x) и диагональные (m_d) зеркальные плоскости симметрии и, следовательно, как результат их взаимодействий присутствует и весь осевой комплекс $3L_4 4L_3 6L_2$. Развернутый международный символ полученной пространственной группы будут иметь следующий вид: $F\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$.

Начало координат в этой группе выбирается в самой высокосимметричной позиции, описываемой точечной группой $m\bar{3}m$, т. е. в центре тяжести одного из шаров плотнейшей упаковки.

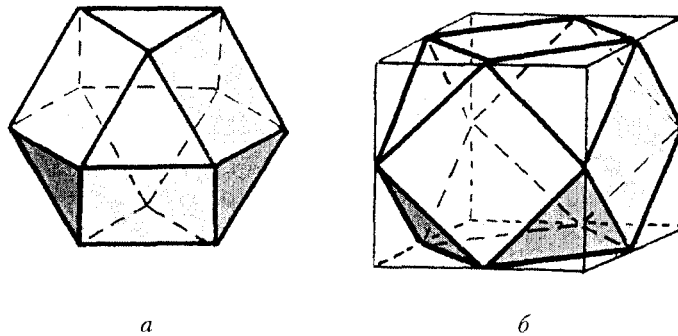


Рис. 6.54. Координационный полиэдр в виде кубооктаэдра, ориентированный по осям 3-го (а) и 4-го (б) порядков

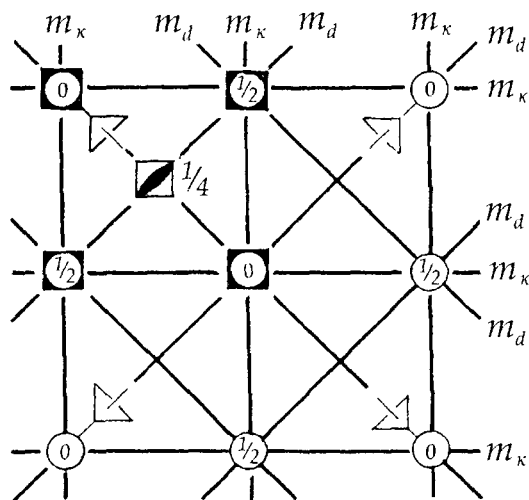


Рис. 6.55. К определению симметрии кубической гранцентрированной ячейки, в узлах которой располагаются шары, образующие трехслойную плотнейшую упаковку

Рассматривая кубическую упаковку вдоль одной из осей 4-го порядка, видим, что она в этом ракурсе оказывается двухслойной. Слои, на которые разбивается плотноупакованное пространство, являются неплотными и имеют тетрагональную симметрию. Таким образом, убеждаемся, что плотнейшую упаковку можно получить комбинацией неплотных плоских слоев. Эффект же максимального заполнения пространства (74,05 %) достигается за счет более глубокого проникновения шаров верхнего слоя в лунки, образованные шарами нижнего слоя.

Еще одной особенностью трехслойной плотнейшей упаковки является то, что в таком плотноупакованном пространстве можно выделить четыре серии плотноупакованных слоев, каждая из которых перпендикулярна одной из четырех присутствующих в пространственной группе $Fm\bar{3}m$ осей 3-го порядка. В двухслойной плотнейшей упаковке реализовано лишь одно направление осей 3-го порядка, а соответственно, и одна серия параллельных плотноупакованных слоев.

Расположение одинаковых атомов (в первом приближении — несжимаемых шаров) по законам плотнейших упаковок отсылает нас к простым соединениям с ненаправленной и ненасыщаемой химической связью, т. е. к структурам металлов и благородно-газовых элементов (хотя химические связи, реализованные в них, различны по своей природе). Действительно, как в большинстве структур металлов, так и во всех структурах благородных газов мы имеем дело с плотнейшими упаковками атомов. Описание таких структур предельно просто: атомы Mg или He в структурах этих соединений располагаются по закону двухслойной плотнейшей

упаковки (см. рис. 6.37б), атомы Cu или Ag образуют трехслойную кубическую упаковку (см. рис. 6.37а), атомы La — четырехслойную упаковку.

Особенно изящной теория плотнейших упаковок шаров становится при описании кристаллических структур с ионным типом связи. Это структуры также с ненаправленными и ненасыщаемыми связями, однако в ионных структурах приходится иметь дело с ионами не только разных зарядов, но и разных размеров. В этом случае важен тот факт, что плотнейшую упаковку в них создают не нейтральные атомы, а чаще более крупные по размеру отрицательно заряженные частицы — анионы (O^{2-} , F^- , Cl^- , S^{2-} и др.), более мелкие катионы оказываются в пустотах этой упаковки.

Следует отметить, что о «шарах, касающихся друг друга» можно говорить лишь в случае с кристаллами металлических и благородно-газовых элементов, считая радиусами таких шаров (атомов) половины расстояний между центрами их тяжести. При кулоновском взаимодействии между атомами в ионных структурах катион, попав в окружение анионов, не должен «болтаться»: он раздвигает своих соседей, разрежая тем самым их укладку (см. параграф 6.4.2). Фактически речь в этом случае может идти не о плотнейшей упаковке в строгом смысле слова, т. е. не о максимальном коэффициенте заполнения пространства, а лишь о расположении центров тяжести более крупных по размеру ионов по закону плотнейшей упаковки.

Итак, с учетом указанной оговорки принцип плотнейшей упаковки вполне может быть применен для описания структур ионных соединений. Однако, для того чтобы это описание было достаточно полным, необходимо рассмотреть пустоты между шарами в плотнейших упаковках.

6.6.5. Пустоты в плотнейших упаковках.

Их расположение и симметрия

В многослойной модели из одинаковых атомов-шаров, пока мы рассматриваем один слой, лунки 1 и 2 (см. рис. 6.45) принципиально не отличаются друг от друга. Но как только накладывается второй слой, лунки одного типа (например, 2) оказываются окруженными четырьмя соседними шарами, а лунки другого типа (например, 1) — шестью. Теперь они оказываются совершенно разными, поскольку в плотноупакованном пространстве образуются два типа пустот: в первом случае, соединив центры тяжести четырех шаров, получим тетраэдр — *тетраэдрическую пустоту* (рис. 6.56а, б), во втором получим пустоту в форме октаэдра — *октаэдрическую пустоту* (рис. 6.56в, г). Это главные пустоты плотнейшей упаковки; можно говорить и о тригональных (треугольных) пустотах, расположенных в самом плотноупакованном слое (рис. 6.56д), и несколько условно — о позициях с КЧ = 2 (рис. 6.56е). Перечисленные

пустоты в конкретных кристаллических структурах могут быть заняты более мелкими атомами, обычно катионами. Таким образом, все многообразие кристаллических структур, построенных на основе плотнейших упаковок, связано с геометрией заполнения пустот того или иного типа.

Для облегчения описания таких структур можно провести расчет количества тетраэдрических и октаэдрических пустот, приходящихся на один шар любой плотнейшей упаковки. Из рис. 6.57 видно, что каждый шар плотнейшей упаковки принимает участие в образовании восьми тетраэдрических и шести октаэдрических пустот. Поскольку каждая тетраэдрическая пустота образована четырьмя шарами, а октаэдрическая — шестью, то нетрудно рассчитать, что *на каждый шар любой плотнейшей упаковки приходится две тетраэдрические и одна октаэдрическая пустота*. Однако при этом существует различие во взаимном расположении указанных пустот в гексагональной и кубической плотнейших упаковках. В двухслойной упаковке гексагональной симметрии в направлении главной оси 3-го порядка тетраэдрические пустоты расположены над (под) тетраэдрическими пустотами, октаэдрические — над (под) октаэдрическими (рис. 6.57а). Тетраэдрические пустоты при этом соединяются друг с другом поочередно то через общую грань тетраэдров, то через общую их вершину (рис. 6.58а); октаэдрические же пустоты, соединяясь через общие грани соседних октаэдров, образуют колонки, вытянутые в том же направлении. В трехслойной упаковке кубической симметрии в направлении каждой из четырех осей 3-го порядка вытянуты колонки, составленные из троек полиэдров — центрального октаэдра, две противоположные грани которого являются общими с соседними тетраэдрами;

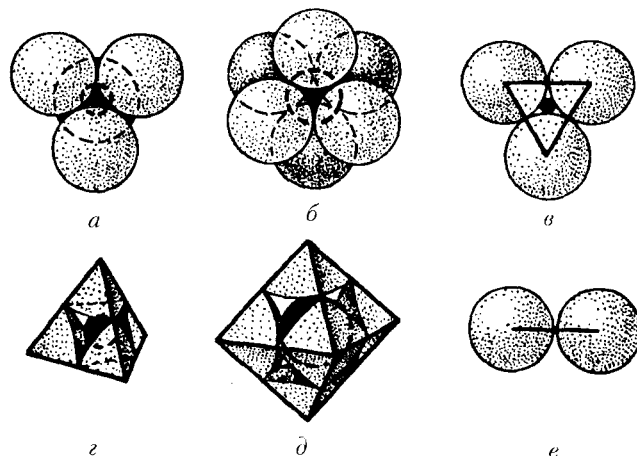


Рис. 6.56. Типы пустот в плотнейших упаковках: а, б — тетраэдрическая; в, г — октаэдрическая; д — тригональная; е — двухкоординатная

описанные тройки соединены между собой через общие вершины тетраэдров (рис. 6.57*б* и 6.58*б*).

Зная радиусы катионов и анионов и соотношение числа шаров и пустот в плотнейших упаковках (это отношение не зависит от типа упаковки), а также привлекая на помощь правила валентности, можно достаточно просто описать множество кристаллических структур, построенных на основе плотнейших упаковок. Теория плотнейших упаковок оказывается пригодной для описания не только структур с металлической или ионной химической связью, но даже преимущественно ковалентной — направленной и насыщаемой — связью в тех случаях, когда атомы склонны к тетраэдрической или октаэдрической координации (например, структуры ZnS, NiAs и др.). Однако, прежде чем это продемонстрировать, определим симметрию и положения тетраэдрических и октаэдрических пустот в элементарных ячейках двух- и трехслойной плотнейших упаковок.

Как видно из графиков пространственной группы $P\frac{6_2}{m}$ на рис. 6.49 и 6.52, в двухслойной плотнейшей упаковке центры тяжести октаэдрических пустот совпадают с центрами инверсии $\bar{1}$, расположенными на осях 6_2 . Их симметрия описывается точечной группой $\bar{3}m$, а положение —

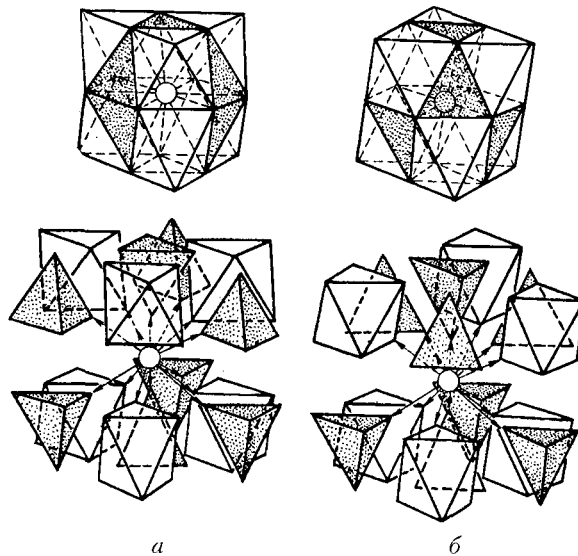


Рис. 6.57. Взаимное расположение тетраэдрических и октаэдрических пустот в гексагональной (*а*) и кубической (*б*) плотнейших упаковках. Каждый шар любой плотнейшей упаковки окружен восемью тетраэдрическими и шестью октаэдрическими пустотами

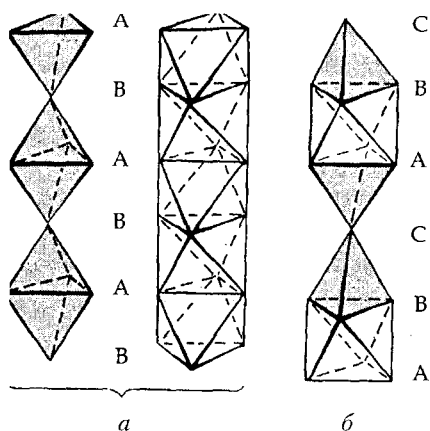


Рис. 6.58. Схема расположения тетраэдрических и октаэдрических пустот вдоль осей 3-го порядка в гексагональной (а) и кубической (б) плотнейших упаковках

координатами 000 и $00\frac{1}{2}$. Центры тяжести тетраэдрических пустот располагаются на осях 3-го порядка в позициях с координатами $\frac{1}{3}\frac{2}{3} \pm z$ и $\frac{2}{3}\frac{1}{3}(\frac{1}{2} \pm z)$ и по высоте (т. е. вдоль координатного направления Z) не фиксированы ни одним элементом симметрии. Поэтому симметрия тетраэдрических пустот описывается точечной группой $3m$ с одной степенью свободы вдоль оси Z .

Еще раз обратим внимание на то, что, поскольку по обе стороны каждого плотноупакованного слоя располагаются одинаковые слои (третий слой повторяет первый), в двухслойной плотнейшей упаковке октаэдрические пустоты располагаются над (под) октаэдрическими, тетраэдрические — над тетраэдрическими. Наличие же зеркальной плоскости m_z , проходящей через каждый плотноупакованный слой, делает пустоты из соседних слоев энантиоморфными (что не наблюдается в кубической плотнейшей упаковке из-за отсутствия зеркальных плоскостей, проходящих перпендикулярно плотноупакованным слоям).

Для определения симметрии центров тяжести октаэдрических и тетраэдрических пустот в трехслойной кубической плотнейшей упаковке обратимся к рис. 6.55. Точечная симметрия октаэдров, описываемая группой $m\bar{3}m$, подсказывает и такую же симметрию позиций их центров тяжести, расположенных в кубической элементарной ячейке на серединах всех ее ребер ($00\frac{1}{2}, \frac{1}{2}00, 0\frac{1}{2}0$) и в центре ее объема ($\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$). Симметрия центров тяжести тетраэдрических пустот также подсказывается симметрией кубического тетраэдра — $\bar{4}3m$. Положение этих пустот фиксируется особыми точками инверсионных осей в позициях с координатами

$$\frac{111}{444}, \frac{113}{444}, \frac{131}{444}, \frac{133}{444}, \frac{311}{444}, \frac{313}{444}, \frac{331}{444}, \frac{333}{444}.$$

6.6.6. Полиэдрический метод изображения кристаллических структур (метод Полинга–Белова)

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 1929 г. американского кристаллохимика Л. Полинга на такой способ моделирования кристаллических структур, при котором центр внимания переносится именно на катионы.

В методе моделирования кристаллических структур, предложенном Л. Полингом, шары, образующие плотнейшую упаковку, всегда соответствуют анионам (во всяком случае, более электроотрицательным атомам). Если соединить центры тяжести этих шаров между собой прямыми линиями, то все плотноупакованное кристаллическое пространство разбивается на октаэдры и тетраэдры без промежутков. На рис. 6.59 хорошо видно, что в слое из многогранников половина тетраэдров ориентирована своими вершинами вверх, другая половина — вниз. Таким образом, тетраэдров оказывается вдвое больше, чем октаэдров. Идея полиэдрического метода изображения кристаллических структур заключается в том, что модель составляется только из полиэдров — пустот, заполненных катионами. Пустые (не заполненные катионами) полиэдры либо вообще не изображают, либо делают прозрачными (часто просто окрашивают в какой-либо иной цвет). Таким образом, от шара (аниона) остается лишь его центр — вершина полиэдра, катион же мыслится в центре изображенного полиэдра. Поскольку взаимное расположение октаэдрических и тетраэдрических пустот

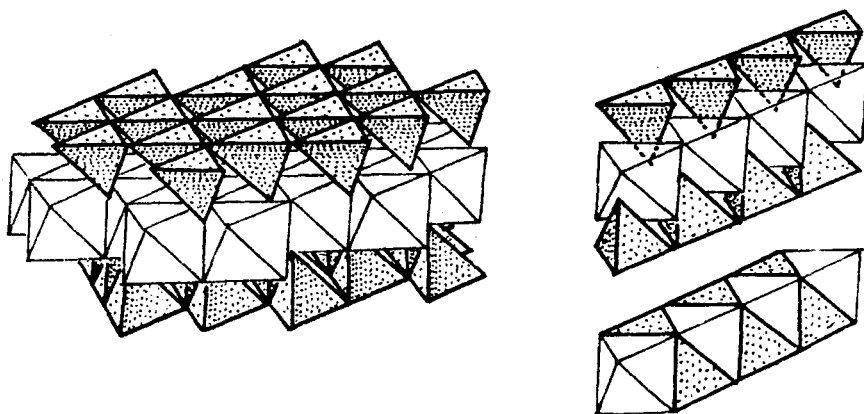


Рис. 6.59. Схема разбиения плотноупакованного кристаллического пространства на октаэдры и тетраэдры

в различных плотнейших упаковках отличается и является однозначной характеристикой типа плотнейшей упаковки, то указание слойности плотнейшей упаковки с описанием геометрии заполнения тех или иных пустот позволяет составить представление об атомной структуре кристалла.

6.6.7. Симметрия многослойных плотнейших упаковок

Кристаллические структуры многих веществ построены по принципу плотнейших шаровых упаковок, так как минимум потенциальной энергии кристаллической структуры отвечает геометрическому условию наиболее плотной укладки образующих ее частиц (структурных единиц — атомов, ионов и т. п.). Тенденция к образованию плотнейших упаковок свойственна всем типам кристаллических структур, но наиболее выражена в соединениях с металлической и ионной связью.

Симметрия плотнейшей упаковки влияет на симметрию всей кристаллической постройки. При этом если кристаллические структуры простых веществ наследуют симметрию той или иной плотнейшей упаковки, то в более сложных соединениях наиболее объемные компоненты образуют одну из плотнейших упаковок, и *все разнообразие минерального кристаллического мира*, как писал Н. В. Белов, *сводится к различным способам заселения пустот в ней*, что, естественно, отражается и на симметрии всей постройки. Таким образом, теория плотнейших упаковок шаров одинакового размера оказалась очень продуктивной и удобной при описании построенных по ее законам кристаллических структур и определении их симметрии. Симметрия плотнейших упаковок подробнейшим образом разобрана в книге Н. В. Белова «Структура ионных кристаллов и металлических фаз».

В объемном плотноупакованном слое, где каждый шар окружен шестью себе подобными (см. рис. 6.48), можно выделить две различные по симметрии позиции: первую — в центре каждого шара (атома), описываемую точечной группой $\frac{6}{m}mm$, вторую — в центрах треугольников (лунок, образованных тройками шаров) — $\bar{6}m2$.

Симметрия пространственных плотнейших упаковок зависит от характера расположения плотноупакованных слоев относительно друг друга. При этом плотнейшая упаковка будет реализовываться лишь в том случае, если шары следующего слоя расположатся в лунках предыдущего.

Очевидно, что при любом вышеописанном сочетании слоев будет сохраняться минимальная симметрия $P3m1$, так как согласно принципу Кюри при наложении шара (с симметрией $\frac{6}{m}mm$) в лунку предыдущего слоя (с симметрией $\bar{6}m2$) сохранится лишь общая подгруппа с вертикальными

элементами симметрии — $P3m1$. Именно такой симметрией будет обладать произвольная укладка слоев, ибо горизонтальная плоскость симметрии групп $\frac{6}{m}mm$ и $\bar{6}m2 = \frac{3}{m}m2$ сохранится лишь при зеркальном расположении выше- и ниже- лежащих слоев относительно исходного слоя. Соответственно и порядок групп симметрии различных упаковок будет кратен порядку (6) группы $P3m1$.

Если ограничиться определенным периодом повторяемости слоев A , B , C , то возникнут n -слойные упаковки, симметрия которых может быть более высокой, чем $P3m1$. Однако во всех случаях она будет кратна порядку этой пространственной группы. Таким образом, легко выписать восемь пространственных групп симметрии, с помощью которых можно описать все разнообразие плотнейших упаковок:

$$P3m, P\bar{3}m, R3m, R\bar{3}m, P6_3, mc, P\bar{6}m2, P\frac{6_3}{m}mc, Fm\bar{3}m,$$

среди которых лишь одна, последняя, подчинена классу O_h и описывает симметрию трехслойной — единственной кубической — плотнейшей упаковки. В то же время остальные пространственные группы гексагональной сингонии описывают большое количество упаковок с различными периодами.

Для определения симметрии плотнейших упаковок с заданным числом слоев (n) удобно прибегнуть к символике, предложенной Н. В. Беловым, где каждая из букв A , B , C , символизирующих соответствующие слои, заменена буквами «г» или «к». При этом буква «г» обозначает слой, расположенный между двумя одинаковыми слоями (буквами), как любой слой в гексагональной упаковке; буква «к» обозначает слой между разными соседними слоями, как любой слой в кубической упаковке¹.

В результате двухслойная гексагональная плотнейшая упаковка ...[AB]ABAB... запишется как чередование букв ...[гг]гг..., трехслойная кубическая упаковка — ...[ABC]ABC... — как ...[ккк]ккк..., четырехслойная (топазовая) — ...[ABAC]ABAC... — как ...[кгкг]кгкг..., шестислойная (рамазитовая) ...[ABCACB]ABCACB... — как ...[гккгкк]гккгкк... и т. д.

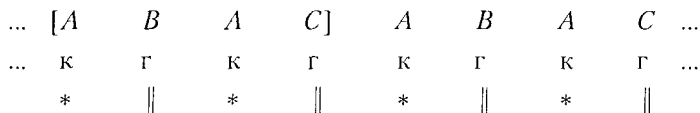
Такой способ обозначения позволяет, с одной стороны, установить *тождественность* плотнейших упаковок, имеющих разные обозначения буквами A , B , C . Например, кажущиеся на первый взгляд разными упаковки ...[ABABABC]... и ...[BCBABC]... представляют собой одну и ту же упаковку ...[гггкккг]...; упаковки ...[ABAC]... и ...[ABCB]... — одинаковы [кг],

¹ Несколько раньше двухбуквенное обозначение было введено Германном и Эвальдом, где использовались буквы a и p (антипараллельность и параллельность). Л. Полинг в работе «Природа химической связи» использовал буквы h и c .

добавление центров инверсии, расположенных как между слоями «к», так и в самих слоях «к», привело бы к centrosимметричной пространственной группе $P\bar{3}m1$. Однако наличие трех уровней расположения шаров плотнейшей упаковки относительно параметра с элементарной ячейки указывает на присутствие трансляции \vec{T}_R ромбоэдрической ячейки, т. е. на пространственную группу $R\bar{3}m1$.

Выделив в трехслойной плотнейшей упаковке ячейку, построенную на трех минимальных трансляционных векторах, убеждаемся в том, что это ромбоэдр с углом 60° — основная ячейка гранецентрированного куба. К этому же выводу приходим и определив симметрию координационного полиэдра вокруг любого шара рассматриваемой трехслойной упаковки, представленного 12-вершинником — архимедовым кубооктаэдром — фигурой не с одной, а с четырьмя осями 3-го порядка и тремя осями 4-го, т. е. многогранником, указывающим на более высокую — кубическую — симметрию данной упаковки. В результате приходим к новой координатной системе, обслуживающей указанное расположение шаров, т. е. к симметрии не ромбоэдрической, а кубической $Fm\bar{3}m$ с гранецентрированной решеткой Браве, где шары расположены по кубическому гранецентрированному закону.

В четырехслойной — «топазовой» — плотнейшей упаковке



появляются горизонтальные плоскости m_2 , проходящие через слои «г», и центры инверсии ($\bar{1}$) — между плоскостями симметрии — в слоях «к». Взаимодействие центров инверсии с комплексом $P\bar{3}m1$ приведет к гексагональной голоэдри:

$$P\bar{3}m1 + m_2 + \bar{1} \rightarrow P\frac{6_2}{m}mc.$$

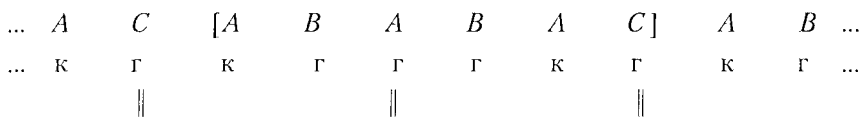
В одной из двух возможных шестислойных упаковок — «рамзаитовой» —



при том же расположении плоскостей симметрии (в слоях «г») центры инверсии оказываются не в слоях «к», а между ними. Однако в результате

взаимодействий элементов симметрии приходим к той же голоэдрической группе $P\frac{6_2}{m}mc$.

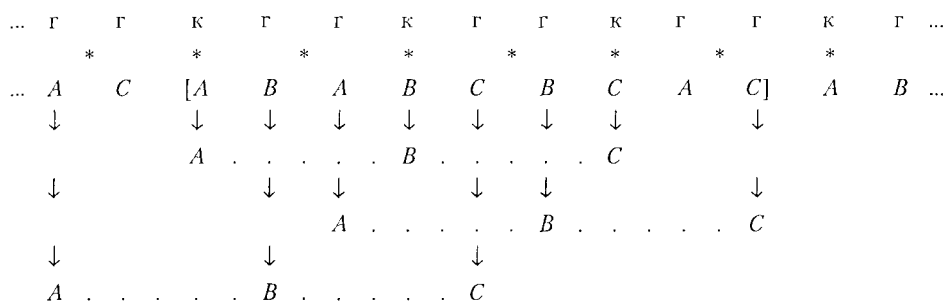
Симметрия шестислойной плотнейшей упаковки второго типа



характеризуется только плоскостями m_z , что приводит лишь к гемиэдрической ацентричной группе:

$$P3m1 + m_z = P\frac{3}{m}m1 = P\bar{6}m2.$$

Рассмотрим симметрию одной из семи возможных девятислойных плотнейших упаковок:



Добавление центров инверсии, расположенных в слое «к» и между слоями «гг», к обязательному комплексу $P3m1$ даст пространственную группу $P\bar{3}m1$. Однако количество слоев (9), приходящихся на одну элементарную ячейку, кратное трем, а также их закономерное чередование (A...B...C) через $1/3$ вертикальной трансляции указывают на присутствие дополнительного трансляционного вектора

$$\vec{T}_R \left(\begin{matrix} 000 \\ -\frac{211}{333} \\ -\frac{122}{333} \end{matrix} \right)$$

дважды центрированной R-решетки Браве, т. е. на пространственную группу $R\bar{3}m1$. На присутствие вектора \vec{T}_R указывает и то, что формула плотнейшей девятислойной упаковки разбивается на три одинаковые по набору букв пакеты: ...[кгг-кгг-кгг]...

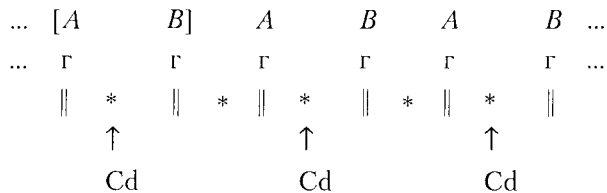
Аналогичным образом определяется и симметрия одной из 21-слойной плотнейшей упаковки, также описываемая пространственной группой $R\bar{3}m1$:



Таким образом, мы убеждаемся в достоинствах каждого из дополняющих друг друга способов обозначения плотнейших упаковок. Если трехбуквенный способ (ABC) позволяет быстро установить слойность упаковки и определить тип решетки Браве, то с помощью двухбуквенного (кг) можно выявить идентичность или различие одинаковых по слойности упаковок, а также выделить независимый пакет слоев каждой упаковки.

Используя рассмотренные способы определения симметрии «чистых» плотнейших упаковок, можно определить и симметрию кристаллических структур, построенных на основе той или иной плотнейшей упаковки, но с заполненными определенным образом тетраэдрическими или октаэдрическими пустотами.

Так, симметрия двухслойной модификации CdI_2 (см. далее рис. 6.65) (или структуры минерала брусита $\text{Mg}(\text{OH})_2$), где катионы Cd (Mg) послойно заполняют половину октаэдрических пустот упаковки, сложенной из анионов I^- (ОН-групп), легко определяется, если в буквенную запись гексагональной плотнейшей упаковки с симметрией $P\frac{6_3}{m}$ ввести Cd-слои:



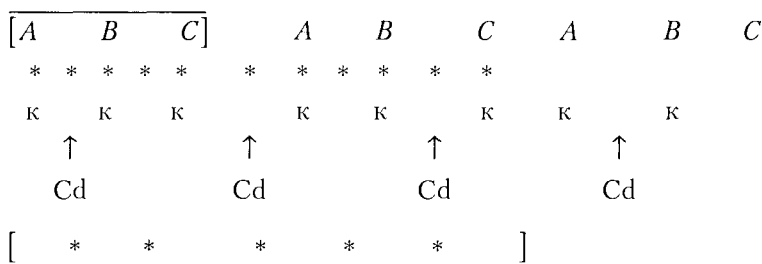
Послойное введение атомов Cd в двухслойную плотнейшую упаковку оставляет структуру центросимметричной. Однако при этом пропадают горизонтальные зеркальные плоскости симметрии m_2 и, соответственно,

винтовые оси 2_1 — составляющие более высокосимметричных осей 6_3 . А поскольку ось 6_3 является результатом взаимодействия плоскостей m_k и c_d , то пропадают и апофемальные плоскости скользящего отражения c_d . В итоге послойное введение атомов Cd в октаэдрические пустоты двухслойной плотнейшей упаковки снижает симметрию всей структуры от голоэдрической пространственной группы $P\frac{6_3}{m}mc$ до ее гемиздрической подгруппы $R\bar{3}m1$:

$$P\frac{6_3}{m}mc = P\frac{\bar{3} \cdot 2_1}{m}mc \rightarrow R\bar{3}m1.$$

При аналогичном введении атомов Cd в трехслойную плотнейшую упаковку одной из модификаций $CdCl_2$, симметрию структуры которой (пространственная группа $R\bar{3}m1$) можно определить, записав в строку формулу трехслойной плотнейшей упаковки:

\vec{T} чистой упаковки



\vec{T} заполненной атомами Cd упаковки,

где между букв и на самих буквах «к» (между слоями и в слоях) располагаются центры инверсии (*). Заполнив через слой октаэдрические пустоты атомами Cd, увидим и удвоение параметра c гексагональной ячейки, и ромбоэдрический тип решетки Браве. При этом в получившейся последовательности слоев останутся лишь центры инверсии, расположенные между буквами «к» (между слоями). В итоге пространственная группа $Fm\bar{3}m$, описывающая симметрию кубической плотнейшей упаковки, понижается до своей подгруппы $R\bar{3}m1$.

Структура четырехслойной модификации CdI_2 , где «топазовая» матрица из ионов йода также послойно заполнена катионами Cd, получает уже совершенно иную симметрию, описываемую пространственной группой $P6_3mc$:

	\vec{T}								
C	A	B	A	C	A	B	A	C	A
	*		*		*		*		
	к	г	к	г	к	г	к	г	
	↑		↑		↑				
	Cd		Cd		Cd				

При этом симметрия «чистой» четырехслойной плотнейшей упаковки — пространственная группа $P\frac{6_3}{m}mc$ — понижается за счет послынного внедрения атомов Cd до своей гемиморфной подгруппы $P6_3mc$ (параметр c при этом остается прежним): пропадают m_2 и \vec{T} , а координатные и диагональные вертикальные плоскости вместе со своей производной — осью b_3 — сохраняются.

$$P\frac{6_3}{m}mc = P\frac{3 \cdot 2_1}{m}mc \rightarrow P6_3mc.$$

В структуре шестислойной модификации CdI_2 , построенной на основе «рамзаитовой» плотнейшей упаковки, пропадают горизонтальные плоскости m_2 , но остаются центры инверсии. Соответственно пропадают и плоскости c_4 , и оси 2_1 (так как если бы они остались, то взаимодействие 2_1 и \vec{T} привело бы к появлению перпендикулярной в этой оси плоскости симметрии m_2 , которая в этой структуре отсутствует):

$$P\frac{6_3}{m}mc = P\frac{\bar{3} \cdot 2_1}{m}mc \rightarrow P\bar{3}m.$$

	B	A	B	C	A	C	B	A	B	C
				*						*
		г	к	к	г	к	к	г	к	
		↑		↑		↑		↑		
		Cd		Cd		Cd		Cd		

6.6.8. Примеры структур, построенных на основе плотнейших упаковок

Обратимся к кристаллическим структурам, построенным на основе плотнейших упаковок, и опишем их модели в шариковом и полиэдрическом исполнении.

Кристаллическая структура магния Mg

Обнаружив в структуре Mg расположение атомов по закону двухслойной гексагональной плотнейшей упаковки, убеждаемся, что ее симметрия описывается пространственной группой $P\frac{6_3}{m}mc$ (D_{6h}^4) (рис. 6.60a). Подтвердив примитивность элементарной ячейки (P), попытаемся найти элементы симметрии данной пространственной группы на модели кристаллической структуры Mg. Удобно начать с поиска порождающих элементов — плоскостей симметрии каждой позиции символа.

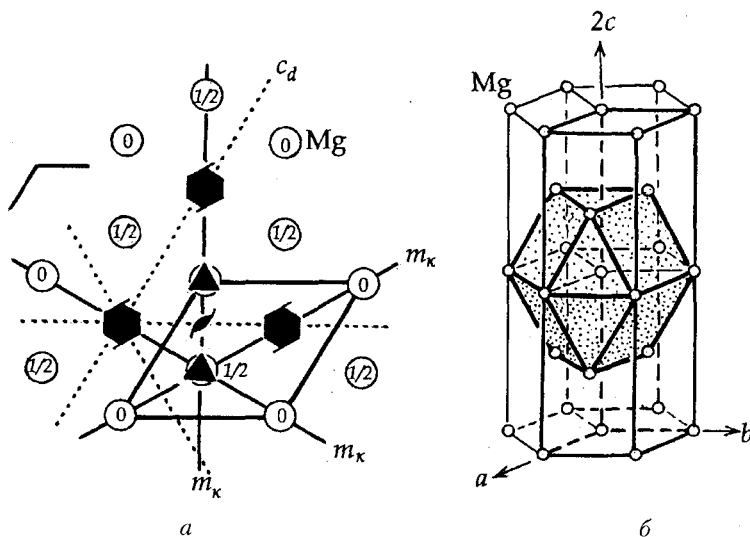


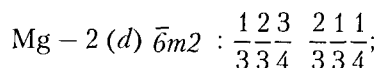
Рис. 6.60. Кристаллическая структура Mg: а — проекция структуры на плоскость xy и расположение элементов симметрии в описывающей эту структуру пространственной группе $P\frac{6_3}{m}mc$; б — общий вид структуры в аксонометрии. Выделен координационный полиэдр — гексагональный аналог кубооктаэдра — вокруг атома Mg

Если взять в качестве исходного один из атомов Mg и, подействовав на него координатными трансляциями решетки, выделить элементарную ячейку, тем самым обозначив и апофемальные направления, легко найти координатные зеркальные плоскости m_x , как вертикальные, так и горизонтальную, обозначенную на рис. 6.60a уголком. Локализация атомов Mg на двух уровнях вдоль оси c элементарной ячейки ($z = 0$ и $1/2$) подсказывает присутствие и расположение плоскостей скользящего отражения — c_d , перпендикулярных апофемальным направлениям. Все остальные элементы симметрии можно рассматривать как порожденные: оси 3 — результат взаимодействия вертикальных координатных плоскостей m_x , расположенных под углом 60° одна к другой, — проходят через

центры всех атомов Mg; ось b_3 — результат взаимодействия координатных плоскостей m_x с апофемальными c_p , расположенными под углом 30° одна к другой, — в центрах шестиугольников, в трех вершинах которых атомы Mg локализованы на одном уровне, а в трех других отстоят от указанных на $\frac{T_z}{2}$. Ось $2_{1(z)}$ возникает как результат взаимодействия этих же плоскостей ($m_x \cdot c_p$), но расположенных под углом 90° одна к другой; горизонтальные оси 2-го порядка — результат взаимодействия вертикальных и горизонтальных плоскостей симметрии; центры инверсии возникнут на высоте $\frac{T_z}{4}$ при взаимодействии винтовых осей 2-го порядка и перпендикулярных к ним плоскостей симметрии.

Начало координат естественно выбирается на оси b_3 в позиции $\bar{3}m$, расположенной между двумя плотноупакованными слоями.

Интересно отметить форму координационного полиэдра вокруг каждого шара гексагональной плотнейшей упаковки. Как и для любой плотнейшей упаковки, координация каждого атома, ее образующего, равна 12. Координационный многогранник — гексагональный аналог кубооктаэдра (рис. 6.60 б), симметрия которого описывается точечной группой $\bar{6}m2$. Этой же группой характеризуется и симметрия правильной системы точек, занятой атомами Mg, с двумя позициями (кратность = 2), приходящимися на одну элементарную ячейку:



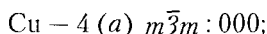
$$a = 3,2 \text{ \AA}, c = 5,2 \text{ \AA}.$$

Охарактеризовав таким образом данную двухпараметрическую кристаллическую постройку, мы получили описание структурного типа, в котором кристаллизуются многие простые вещества: Be, Zn, Cd, β -Ce, Tl, Ti, Zr, Hf, β -Cr, β -Co, Ru, Os и др. Но, лишь приведя значения параметров элементарных ячеек структур, мы получим полную характеристику конкретного кристаллического вещества.

Кристаллическая структура меди Cu

Возможность выбора в трехслойной плотнейшей упаковке из атомов Cu кубической гранцентрированной элементарной ячейки подтверждает ее высокую симметрию, описываемую пространственной группой $Fm\bar{3}m (O_h^2)$. Действительно, в проекции данной структуры на плоскость xy (рис. 6.55) легко увидеть координатные и диагональные плоскости симметрии (а следовательно, и все производные элементы симметрии: оси 4, 3 и 2-го порядков), весь комплекс чередующихся в F -ячейке

плоскостей симметрии и т. п. И поскольку начало координат однозначно выбирается в позиции с симметрией $m\bar{3}m$, не составляет труда увидеть, что именно одна из этих инвариантных позиций занята атомами Cu (000), вторая же $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ остается вакантной (рис. 6.61):



$$\left(000, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0 \right)^1$$

$$a = 3,615 \text{ \AA}.$$

Каждый атом Cu в ее кристаллической структуре окружен 12 соседями, образующими координационный полиэдр в виде архимедова кубооктаэдра (рис. 6.61).

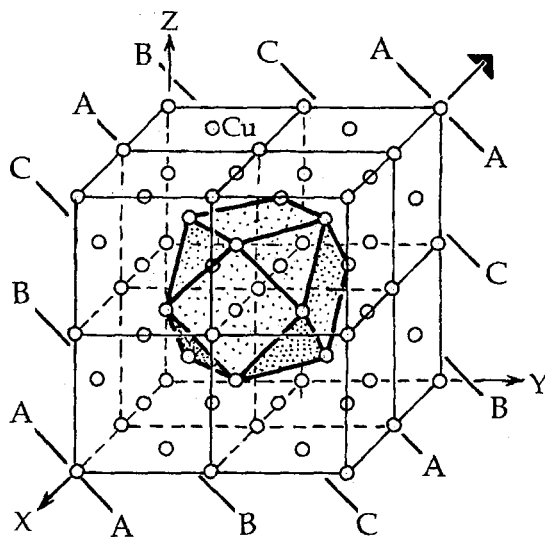


Рис. 6.61. Кристаллическая структура меди в аксонометрии. Выделен координационный полиэдр — кубооктаэдр — вокруг атома Cu. Буквами A, B и C обозначены плотноупакованные слои, перпендикулярные одной из осей 3-го порядка

В структурном типе меди кристаллизуется наибольшее число металлов: Ag, Au, Ca, Al, Th, Pb, Nb, γ -Fe, α -Co, Ni, Rh, Pd, Ir, Pt. При этом кубическая модификация для многих из них является высокотемпературной.

¹ В скобках указаны координаты векторов F -решетки, учетверяющие исходный атом с координатами 000.

Кристаллическая структура никелина NiAs (пирротина FeS)

Расположение атомов As по закону двухслойной плотнейшей упаковки в структуре никелина NiAs отсылает нас сразу к гексагональной голоэдрической пространственной группе $P\frac{6_3}{m}mc (D_{6h}^4)$. При этом заполнение всех октаэдрических пустот атомами Ni симметрию упаковки не снижает и подтверждает тип химической формулы соединения AX, так как на каждый атом As, образующий плотнейшую упаковку, приходится одна октаэдрическая пустота, занятая Ni.

Зафиксировав положение винтовой оси 6_3 по линии пересечения координатных m_k и апофемальных c_n плоскостей симметрии (рис. 6.62a) и найдя на ней позицию с симметрией $\bar{3}m$, принятую в данной пространственной группе за начало координат, обнаруживаем, что она занята атомами Ni. Кратность этой позиции (2) указывает на то, что и другой тип атомов (As) должен занимать также инвариантную позицию с такой же величиной симметрии (2). И поскольку через плотноупакованные слои проходят горизонтальные плоскости m_z , то симметрия позиций, занимаемых атомами As, будет описываться точечной группой $\bar{6}m2 = \frac{3}{m}m2$.

В итоге структурный тип NiAs будет характеризоваться следующими правильными системами точек:

$$\text{Ni} - 2 (a) \bar{3}m : 000, 00\frac{1}{2};$$

$$\text{As} - 2 (d) \bar{6}m2 : \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{3}{4}, \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{4};$$

$$a = 3,619 \text{ \AA}, c = 5,034 \text{ \AA}.$$

Координационное окружение и у атома Ni, и у атомов As равно 6. Однако если у Ni координационный многогранник — октаэдр, то у As — тригональная призма. На элементарную ячейку приходится два атома Ni и два As; отсюда $Z = 2$.

Полиэдрическая модель структуры NiAs (рис. 6.62б) выполнена из октаэдров одного сорта (координационных полиэдров вокруг атомов Ni), которые в вертикальном направлении вдоль оси 6_3 сочленяются друг с другом через общие грани. Симметрия октаэдров, две противоположные грани которых перпендикулярны оси 3-го порядка, указывает и на симметрию позиций в их центрах, занятых атомами Ni: $\bar{3}m$. Легко отыскивается и гексагональная упаковка из атомов As, центры тяжести которых совпадают с вершинами изображенных полиэдров и лежат в го-

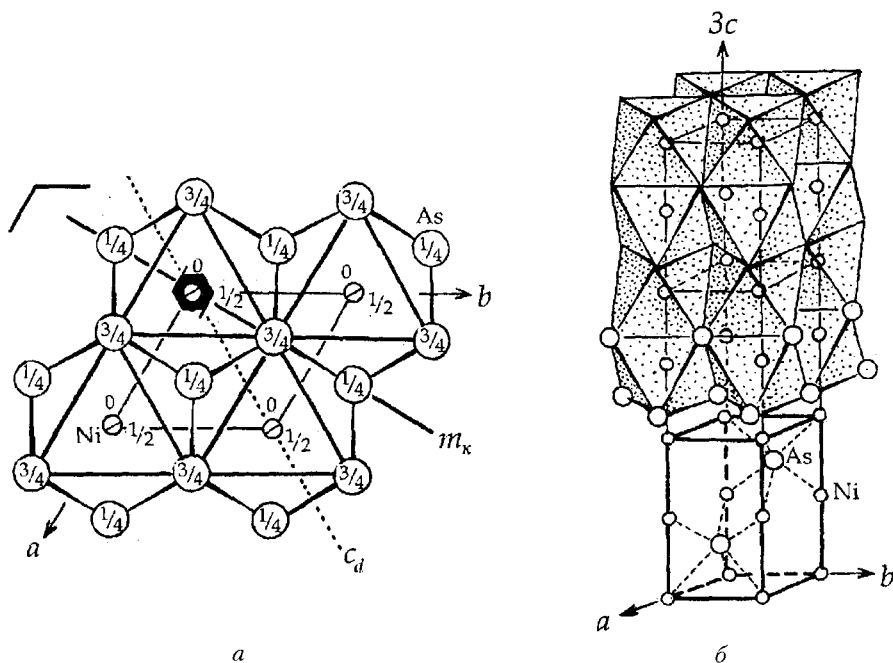


Рис. 6.62. Кристаллическая структура никелина NiAs (пирротина FeS): *a* — проекция структуры на плоскость xy ; *b* — общий вид структуры в шариковом и полиэдрическом исполнении. Выделены координационные полиэдры — октаэдры — вокруг атомов Ni

ризонгальной плоскости симметрии m_x . На простые поворотные оси 3-го порядка как бы нанизаны незанятые тетраэдрические пустоты этой упаковки, расположенные одна над (под) другой. Все остальные элементы симметрии, характеризующие симметрию октаэдра, отчетливо видны. Однако из всего набора элементов симметрии октаэдра, описываемого классом $m\bar{3}m$, в данной группе симметрии сохраняются лишь те, что не противоречат гексагональной структуре минерала ($\bar{3}m$).

Кристаллическая структура галита NaCl

Ионы Cl^- в структуре минерала галита NaCl (см. рис. 6.14б) образуют кубическую плотнейшую упаковку (т. е. располагаются по гранцентрированному закону), в которой катионы Na^+ заполняют все октаэдрические пустоты. Из этого описания следует, что на один ион Cl^- в плотнейшей упаковке приходится одна октаэдрическая пустота, заполненная Na^+ . Отсюда выводится тип химической формулы соединения — AX.

Поместив ионы Cl^- во всех вершинах и центрах всех граней элементарной ячейки минерала, можно найти и положения центров октаэдрических пустот — в центре кубической ячейки и на серединах всех ее ребер. Подсчитав количество ионов того и другого сорта, приходящихся на ячейку, — четыре

иона Cl^- ($1/8 \cdot 8 + 1/2 \cdot 6$) и четыре иона Na^+ ($1 + 1/4 \times 12$), — вычисляем и другую характеристику структуры — число формульных единиц $Z = 4$.

Кубическая симметрия трехслойной плотнейшей упаковки из ионов Cl^- — $Fm\bar{3}m(O_h^2)$ — не нарушается вхождением ионов Na^+ во все октаэдрические пустоты, т. е. в позиции, аналогичные позициям атомов Cl (рис. 6.63а):

$$\text{Cl} - 4 (a) \quad m\bar{3}m : 000;$$

$$\text{Na} - 4 (b) \quad m\bar{3}m : \frac{111}{222};$$

$$\left(000, 0\frac{11}{22}, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, \frac{11}{22}0\right)_+$$

$$a = 5,64 \text{ \AA}.$$

Полиэдрическая модель кристаллической структуры галита NaCl представляет собой укладку из непрозрачных (заполненных катионами Na^+) октаэдров, переложенных прозрачными (пустыми) тетраэдрами. Взаимное расположение полиэдров видно на рис. 6.63б. В вершинах изображенных полиэдров расположены центры тяжести ионов Cl^- .

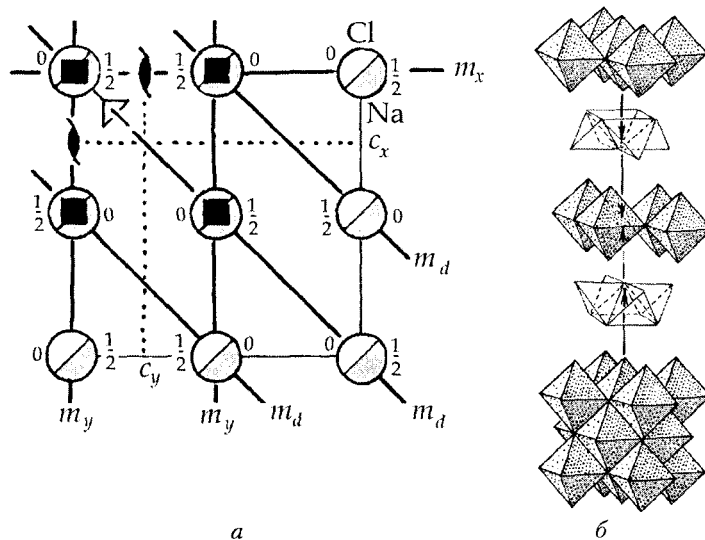


Рис. 6.63. Кристаллическая структура галита NaCl : а — план структуры в проекции на плоскость xy (обозначено расположение координатных и диагональных плоскостей симметрии) пространственной группы $Fm\bar{3}m$; б — полиэдрическая модель структуры: центры тяжести ионов Cl^- расположены в вершинах изображенных полиэдров — октаэдров, а ионов Na^+ — в их центрах; тетраэдрические пустоты вакантны

Кубическая плотнейшая упаковка с заполнением всех октаэдрических пустот соответствует наиболее распространенному структурному типу NaCl. Таковы же и структуры большинства галогенидов металлов — LiCl, KCl, AgCl, RbCl, оксидов двухвалентных металлов — MgO (периклаз), FeO (вюстит), CaO (известь), SrO, BaO и т. п. В этом же структурном типе кристаллизуются и сульфиды, содержащие достаточно крупные катионы, например галенит PbS.

Кристаллическая структура оксида лития Li₂O

Плотнейшая упаковка кристаллической структуры Li₂O¹ тождественна по симметрии кубической упаковке в структуре каменной соли NaCl — $Fm\bar{3}m(O_h^5)$. Отличие заключается в том, что в трехслойной плотнейшей упаковке из атомов кислорода заселенными оказываются не октаэдрические, а все тетраэдрические пустоты (рис. 6.64а). Это описание дает исчерпывающее представление не только о типе химической формулы (A₂X), но и о расположении ионов в данной структуре и меняет тип формулы AX на A₂X. Соответственно этому меняется и правильная система точек, занятая атомами Li.

Изобразив в плане ячейку Браве кубической плотнейшей упаковки — гранцентрированный куб, в узлах которого расположены анионы O²⁻, легко определить координаты ионов Li⁺, заполняющих все восемь тетраэдрических пустот, приходящихся на элементарную ячейку соединения, и дать характеристики правильных систем точек, занятых атомами Li и O:

$$O - 4(a) \quad m\bar{3}m : 000;$$

$$Li - 8(c) \quad \bar{4}3m : \frac{111}{444}, \frac{333}{444};$$

$$\left(000, 0\frac{11}{22}, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, \frac{11}{22}0 \right) +$$

$$a = 5,64 \text{ \AA}.$$

Как видим, на ячейку приходится четыре иона O²⁻ ($\frac{1}{8} \cdot 8 + \frac{1}{2} \cdot 6$) (см. параграф 6.3.3) и восемь ионов Li⁺. Отсюда число формульных единиц $Z = 4$.

Полиэдрическая модель структуры Li₂O выполнена из одних тетраэдров, симметрия которых ($\bar{4}3m$) и подсказывает симметрию правильной системы точек, занимаемой атомами Li (рис. 6.64б).

¹ Напомним, что структуру Li₂O можно рассматривать как антифлюоритовую, поскольку позиции атомов — катионов и анионов — обратны по отношению к структуре флюорита CaF₂, где анионы F⁻ занимают позиции катионов Li⁺, а Ca²⁺ — позиции O²⁻.

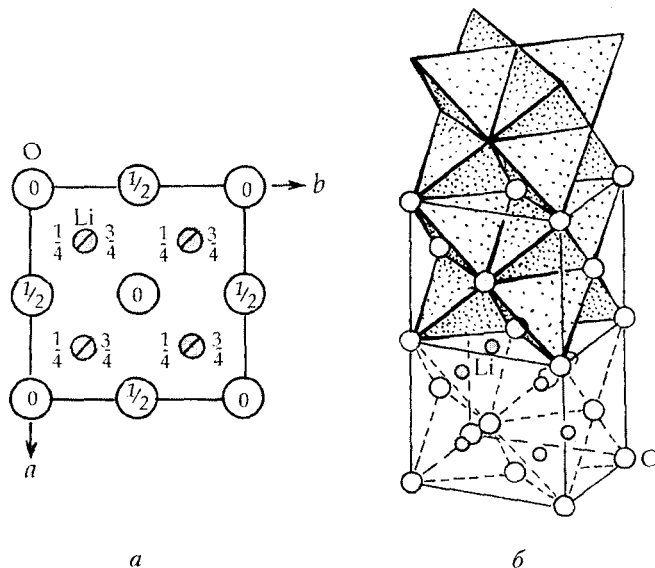


Рис. 6.64. Кристаллическая структура Li_2O : *a* — проекция структуры на плоскость xy ; *б* — общий вид структуры в шариковом и полиэдрическом исполнении (выделены координационные полиэдры — тетраэдры — вокруг атомов Li)

Кристаллическая структура двухслойной модификации CdI_2 (брусита $\text{Mg}(\text{OH})_2$)

В основе кристаллической структуры одной из модификаций CdI_2 лежит двухслойная плотнейшая упаковка из ионов I^- , в которой катионы Cd^{2+} заполняют половину октаэдрических пустот послойно (рис. 6.65*a*). Это снижает симметрию всей структуры от голоэдрической пространственной группы $P\frac{6_3}{m}mc$, описывающей симметрию «чистой» двухслойной упаковки, до ее гемиедрической подгруппы $P\bar{3}m1 (D_{3d}^3)$, так как исчезает горизонтальная плоскость m_x , а следовательно, и вертикальная составляющая оси b_3 — винтовая ось 2-го порядка — при сохранении центров инверсии. В связи с этим отсутствует одна из двух систем вертикальных плоскостей симметрии — плоскость c_d — и, соответственно, одна из двух систем горизонтальных осей 2-го порядка. Несмотря на то что симметрия инвариантных позиций $\bar{3}m$ катионов Cd по сравнению с позициями Ni в структуре NiAs (см. выше) не изменилась, их кратность уменьшилась вдвое. Симметрия же позиций анионов понизилась от инвариантной группы $\bar{6}m2$ до моновариантной $3m$, что связано с отсутствием в структуре горизонтальной плоскости симметрии, а следовательно, и фиксирующей эту позицию особой точки $\frac{3}{m}$.

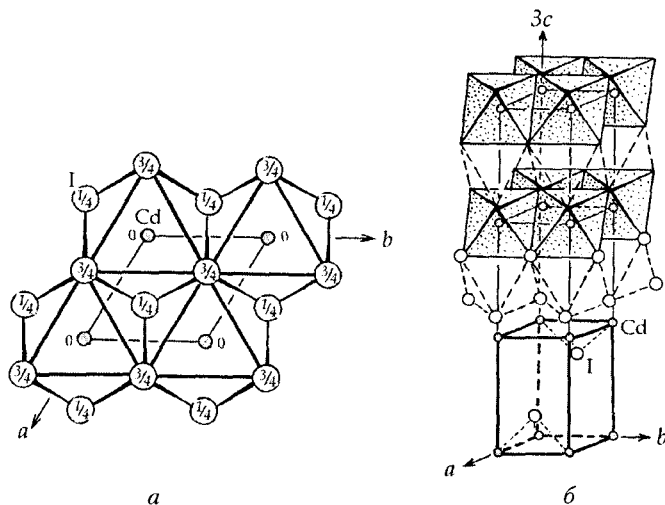


Рис. 6.65. План (а) и общий вид (б) кристаллической структуры CdI₂. Выделены координационные полиэдры — октаэдры — вокруг атомов Cd. Пунктиром показаны незаполненные октаэдрические пустоты

В результате, выбрав начало координат в октаэдрической позиции, заселенной атомами Cd, получим следующие характеристики правильных систем точек, занятых атомами структуры:

$$\text{Cd} - 1 (a) \bar{3}m : 000;$$

$$\text{I} - 2 (d) 3m : \frac{2}{3}\frac{1}{3}z, \frac{1}{3}\frac{2}{3}\bar{z}, \text{ где } z \approx 0,25;$$

$$a = 4,24 \text{ \AA}, c = 6,84 \text{ \AA}.$$

В полиэдрическом исполнении модель двухслойной модификации CdI₂ (рис. 6.65б) будет представлена слоями из двух типов октаэдров, различный «цвет» которых укажет на чередование вдоль тройной оси структуры заселенных и пустых октаэдрических слоев.

Слоистых структур с общей формулой AX₂, построенных на основе двухслойной плотнейшей упаковки, довольно много. Среди них Mg(OH)₂, Mn(OH)₂, SrS₂, PtS₂ и др.

Кристаллическая структура гидроксида лития Li(OH)

Анионы (OH)⁻ в структуре Li(OH) (рис. 6.66а) образуют кубическую плотнейшую упаковку, в которой катионы Li⁺ заполняют лишь половину тетраэдрических пустот. Этих сведений достаточно для того, чтобы установить тип химической формулы — AX (на каждый шар плотнейшей упаковки из ионов X⁻ приходится две тетраэдрические пустоты, половина которых в данной структуре занята катионами A⁺; отсюда соотношение A : X = 1 : 1), но для полного представления о расположении

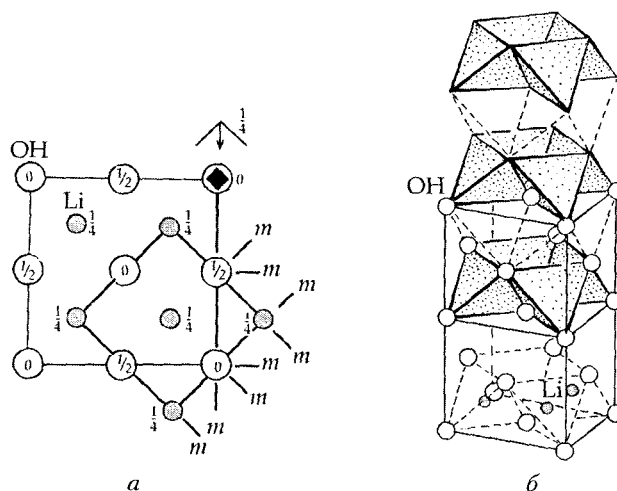


Рис. 6.66. Кристаллическая структура $\text{Li}(\text{OH})$: *a* — план структуры в проекции на плоскость xy ; жирными линиями выделена тетрагональная элементарная ячейка по атомам Li ; *б* — общий вид структуры в шариковом и полиэдрическом исполнении. Выделены координационные полиэдры — тетраэдры — вокруг атомов Li

атомов в элементарной ячейке необходимо указать еще и мотив заполнения катионами тетраэдрических пустот. В структуре $\text{Li}(\text{OH})$ тетраэдрические пустоты заполнены катионами Li^+ послойно — заполненный тетраэдрический слой, перпендикулярный одной из осей 4-го порядка, чередуется со слоем вакантных тетраэдров. В результате такого заполнения образуется слоистая структура с весьма совершенной спайностью по плоскости, параллельной заполненным тетраэдрическим слоям.

Следует обратить внимание еще и на то, что указанное выше заполнение тетраэдрических пустот приводит к понижению симметрии всей кристаллической постройке от кубической $Fm\bar{3}m$, характерной для идеальной кубической плотнейшей упаковки, до тетрагональной — $P\frac{4}{n}mm$,

что выделяет эту структуру среди других слоистых структур гидроксидов, обычно характеризующихся присутствием тройной оси симметрии. Из всего набора элементов симметрии голоэдрической пространственной группы $Fm\bar{3}m$ новая тетрагональная ячейка вдвое меньшего объема наследует лишь вертикальные элементы симметрии: координатные и диагональные плоскости, оси 4 и $\bar{4}$. Горизонтальная зеркальная плоскость m_z исчезает. Однако чередующаяся с ней горизонтальная плоскость скользящего отражения a ($\equiv b$) сохраняется, оказываясь в новой тетрагональной ячейке клиноплоскостью n (рис. 6.66*a*). Начало координат выбирается в особой точке инверсионной оси $\bar{4}$, т. е. в позиции $\bar{4}2m$,

занятой атомами Li. Группы (ОН) локализируются на осях 4-го порядка в моновариантной позиции $4mm$. В Интернациональных таблицах приведен также график этой пространственной группы с началом координат, выбранным в точке с симметрией $\frac{2}{m}$ и координатами $\frac{1}{4}\frac{1}{4}0$ относительно позиции $\bar{4}2m$. Характеристика правильных систем точек, занятых атомами Li и ОН-группами:

$$\text{Li} - 2(a) \bar{4}2m : 000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0,$$

$$\text{ОН} - 2(c) 4mm : 0\frac{1}{2}z, \frac{1}{2}0\bar{z}, \text{ где } z_{\text{ОН}} = 0,20;$$

$$a = 3,55 \text{ \AA}, c = 4,33 \text{ \AA}.$$

В новой тетрагональной ячейке содержится два атома Li и две гидроксильные группы ОН; отсюда число формульных единиц $Z = 2$.

Полиэдрическая модель кристаллической структуры Li(ОН) (рис. 6.66б) построена чередующимися между собой слоями из равного количества заполненных и незаполненных тетраэдров.

Кристаллическая структура вюрцита ZnS

Химическую формулу типа AX можно получить, если заполнить половину тетраэдрических пустот в двухслойной плотнейшей упаковке. Например, как в структуре минерала вюрцита ZnS (рис. 6.67), где атомы S создают двухслойную — гексагональную — плотнейшую упаковку, а атомы Zn заполняют половину тетраэдрических пустот. Причем все занятые тетраэдрические пустоты оказываются одинаково ориентированными относительно главной оси гексагональной структуры минерала: тетраэдры, ориентированные одной из своих вершин вдоль координатной оси с элементарной ячейки в одну сторону — заполнены, в другую — вакантны (рис. 6.67а, в). Такое заполнение тетраэдрических пустот делает направление, параллельное главной оси структуры минерала, *полярным*¹.

Симметрия двухслойной плотнейшей упаковки из атомов S в структуре вюрцита — $P\frac{6_3}{m}mc$ — нарушается заполнением атомами Zn половины тетраэдрических пустот одной ориентации. Такое заполнение ликвидирует плоскости симметрии 1-й позиции символа, вертикальные же плоскости симметрии — $m_{\text{коорд}}$ и $c_{\text{аноф}}$ при этом сохраняются. Отсутствие горизонтальной плоскости симметрии m_z указывает на то, что результирующая ось 6_3 ($m_{\text{коорд}} \cdot c_{\text{аноф}} = 6_3$) оказывается полярной. В результате имеем гемиморфную федоровскую группу $P6_3mc$ (рис. 6.67б).

¹ Полярным называется направление (вектор), противоположные концы которого не могут быть совмещены ни одной операцией данной группы симметрии.

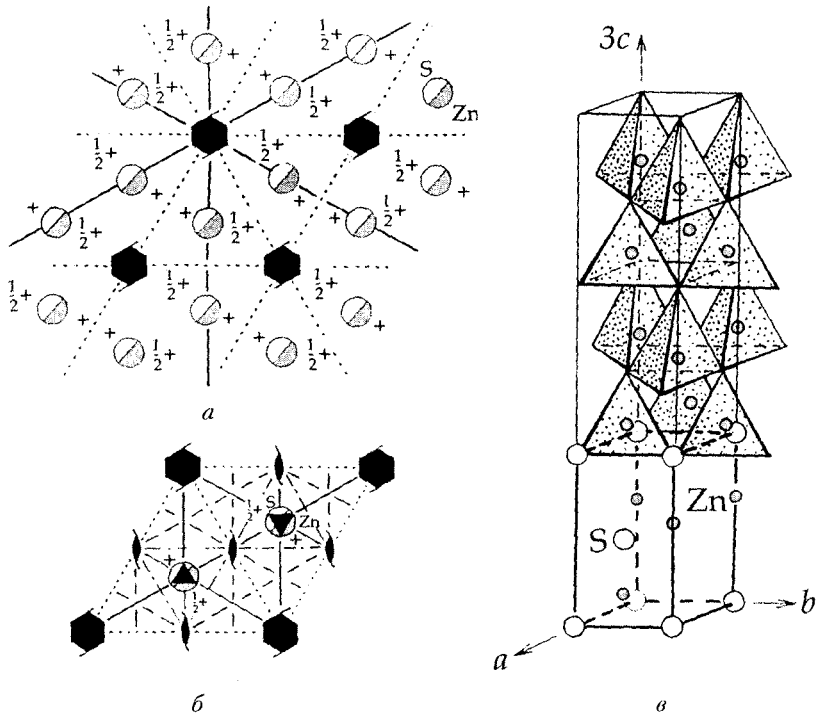


Рис. 6.67. Кристаллическая структура вюрцита ZnS: *a* – проекция структуры на плоскость *xy* (показано расположение элементов симметрии пространственной группы); *б* – график пространственной группы $P6_3mc$ с нанесенными на него атомами Zn и S; *в* – общий вид структуры в шариковом и полиэдрическом исполнении. Выделены тетраэдры вокруг атомов Zn. Элементарная ячейка выделена по атомам S

Лишившись фиксирующих элементов симметрии (m_2 , центров инверсии и горизонтальных осей 2-го порядка), атомы S, так же как и атомы Zn, оказываются в одинаковых моновариантных двукратных позициях (рис. 6.67б) на осях 3-го порядка:

$$S - 2(b) 3m : \frac{1}{3} \frac{2}{3} z_s, \frac{2}{3} \frac{1}{3} \left(\frac{1}{2} + z_s \right);$$

$$Zn - 2(b) 3m : \frac{1}{3} \frac{2}{3} z_{zn}, \frac{2}{3} \frac{1}{3} \left(\frac{1}{2} + z_{zn} \right);$$

$$a = 3,81 \text{ \AA}, c = 6,23 \text{ \AA}.$$

Для того чтобы определить координату *z* одного из атомов, следует «заморозить» аналогичную координату другого атома, искусственно приписав ей нулевое значение. В результате параметром, определяющим структуру минерала, будет значение Δ*z*. Для вюрцита Δ*z* = *z*_S - *z*_{Zn} = 0,375

обеспечивает позицию атома Zn в центре тетраэдрической пустоты плотнейшей упаковки.

Для структуры вюрцита число формульных единиц $Z = 2$.

Кристаллическая структура сфалерита ZnS

Кубическая модификация ZnS — сфалерит (цинковая обманка) — имеет в своей основе не двухслойную, как в гексагональном вюрците ZnS, а трехслойную плотнейшую упаковку из атомов S (рис. 6.68a). В обеих модификациях катионы Zn заполняют половину тетраэдрических пустот одной ориентации, что объясняет полярность одного направления (оси 3-го порядка) в структуре вюрцита и наличие четырех полярных направлений — осей 3-го порядка (вдоль телесных диагоналей куба) — в кубической цинковой обманке (рис. 6.68б). Такое заполнение тетраэдрических пустот с симметрией $\bar{4}3m$ снижает симметрию всей структуры сфалерита от голоэдрической пространственной группы $Fm\bar{3}m$, характерной для «чистой» трехслойной плотнейшей упаковки, до ее гемидрической подгруппы $Fm\bar{3}m$, но оставляет неизменными число формульных единиц $Z = 4$ и тип решетки Браве — F .

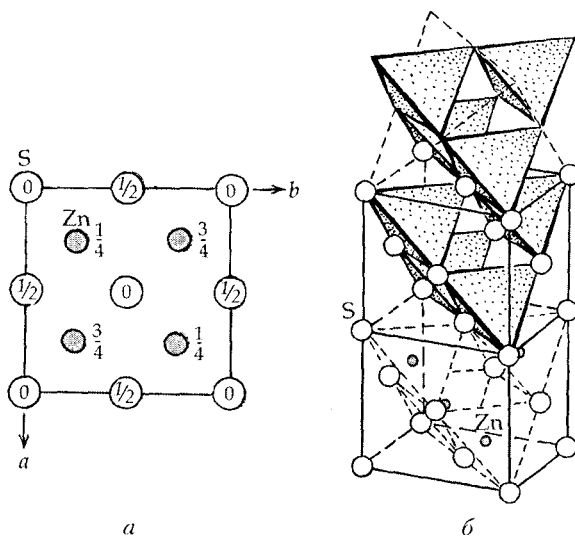


Рис. 6.68. Кристаллическая структура сфалерита ZnS: а — план структуры в проекции на плоскость xy ; б — общий вид структуры в шариковом и полиэдрическом исполнении. Выделены координационные полиэдры — тетраэдры — вокруг атомов Zn

Действительно, обращаясь к шариковой модели структуры минерала (рис. 6.68a), не обнаруживаем характерных для группы $Fm\bar{3}m$ координатных зеркальных плоскостей симметрии, проходящих через атомы

кубической плотнейшей упаковки. Естественно, исчезают и координатные поворотные оси 4-го порядка. Вместо них в пространственной группе $F\bar{4}3m$ остаются инверсионные оси $\bar{4}$, скрытые в исходной голоэдрической группе.

Атомы Zn и S занимают в структуре сфалерита одинаковые по симметрии инвариантные правильные системы точек:

$$\begin{aligned} S - 4 (a) \bar{4}3m : 000; \\ Zn - 4 (c) \bar{4}3m : \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}; \\ \left(000, 0\frac{1}{2} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right) + \\ a = 5,43 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Кристаллическая структура перовскита CaTiO_3

Оригинальность кристаллической структуры перовскита CaTiO_3 состоит в том, что благодаря близости радиусов ионов O^{2-} ($r_{\text{O}} = 1,3 \text{ \AA}$) и Ca ($r_{\text{Ca}} = 1,0 \text{ \AA}$) можно посчитать, что оба сорта этих атомов совместно создают трехслойную плотнейшую упаковку. Катионы Ti^{4+} заполняют $1/4$ октаэдрических пустот — пустот, образованных только электроотрицательными ионами O^{2-} . Выделив координационный полиэдр вокруг атома Ca, получим архимедов кубооктаэдр — координационный многогранник, характерный для кубической плотнейшей упаковки. Выполнить кубооктаэдрами все плотноупакованное пространство без остатка невозможно — остаются октаэдрические пустоты, которые в структуре перовскита и заняты атомами Ti (рис. 6.69a).

В идеализированной модели кристаллической структуры CaTiO_3 ¹ легко находится кубическая элементарная ячейка и определяется примитивный тип решетки Браве. Присутствие координатных и диагональных зеркальных плоскостей симметрии (m_x и m_d) приводит к голоэдрической симморфной пространственной группе $Pm\bar{3}m$, в которой катионы Ca^{2+} и Ti^{4+} занимают две одинаковые по симметрии правильные системы точек ($m\bar{3}m$), а ионы O^{2-} — более низкосимметричную, но также инвариантную позицию, описываемую тоже голоэдрической, однако уже тетрагональной пространственной группой $\frac{4}{m}mm$:

$$\text{Ca} - 1 (b) m\bar{3}m : \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2};$$

¹ Рентгеноструктурные исследования показали, что истинная симметрия структуры минерала перовскита псевдокубическая — ромбическая (пр. гр. $Pcmm$, $Z = 4$). Однако по традиции данный структурный тип описывается в идеализированном кубическом варианте.

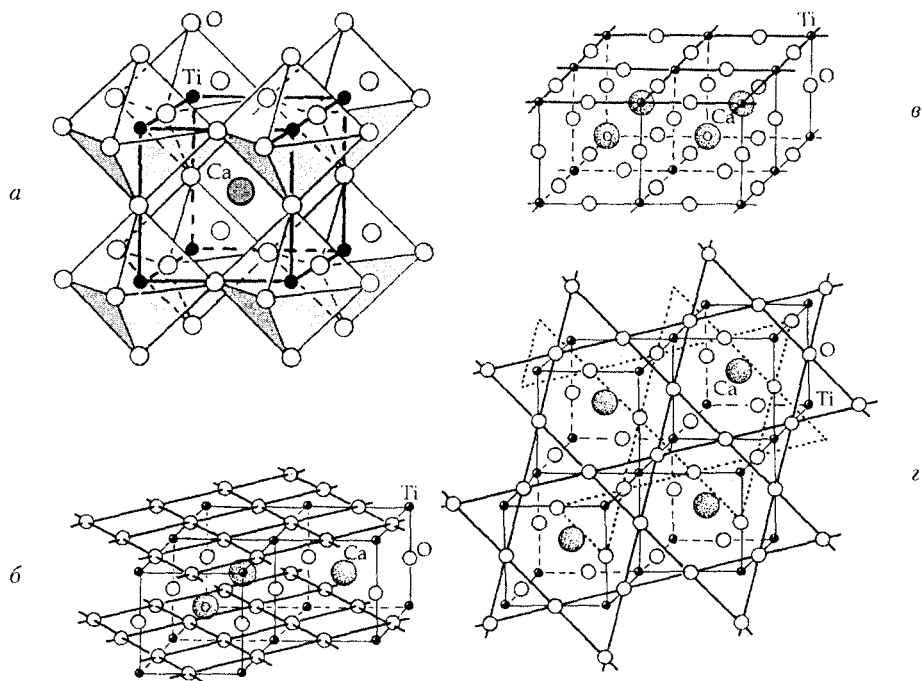


Рис. 6.69. Общий вид кристаллической структуры перовскита CaTiO_3 (а). Использование сеток Кеплера при описании структуры перовскита: сетки 4^4 , перпендикулярные оси 4-го порядка, выделены по атомам кислорода (б) и титана (в); сетки 3636, перпендикулярные оси 3-го порядка, выделены по атомам кислорода (г)

$$\text{Ti} - 1 (a) \bar{m}\bar{3}m : 000;$$

$$\text{O} - 3 (d) \frac{4}{m}mm \frac{1}{2}00, 0\frac{1}{2}0, 00\frac{1}{2};$$

$$a = 5,4 \text{ \AA}.$$

Расположение атомов в структуре перовскита можно описать на основе проведенных через одинаковые атомы *сеток Кеплера*, образованных правильными многоугольниками — треугольниками, квадратами, шести-, восьми-, 12-угольниками или их комбинациями.

Существующие обозначения плоских сеток *символами Шлефли* указывают на число и тип правильных многоугольников, сходящихся в каждом узле рассматриваемой сетки. При этом арабская цифра 3 обозначает треугольник, 4 — квадрат или четырехугольник и т. д. Показатель степени соответствует количеству одинаковых, сходящихся в одной точке многоугольников, соприкасающихся друг с другом своими сторонами. Например, сетка из правильных шестиугольников (графитовая сетка,

см. рис. 6.40) обозначается как 6^3 , сетка 3636 обозначает чередование треугольников с шестиугольниками (рис. 6.69г), сетка 343^24 — последовательное чередование в каждой вершине треугольника, четырехугольника, двух треугольников и одного четырехугольника.

Одна и та же кристаллическая структура может быть составлена различными по конфигурации сетками, расположенными параллельно друг другу. Так, в структуре перовскита CaTiO_3 можно выделить перпендикулярные координатным направлениям кубической структуры сетки 4^4 двух типов: в узлах одной из них (рис. 6.69б) расположены атомы O, в другой — атомы Ti (рис. 6.69в), а также сетки 3636, перпендикулярные осям 3-го порядка структуры (рис. 6.69г).

Описанный выше прием — использование *метода плоских атомных сеток* (структурных мозаик), часто используемый при описании кристаллических структур, позволяет выявлять те или иные симметричные особенности, а также сравнивать фрагменты (атомные слои) различных структурных типов.

Кристаллическая структура рутила TiO_2

Кристаллическая структура рутила TiO_2 продолжает список структурных типов, построенных на основе двухслойной гексагональной плотнейшей упаковки из ионов O^{2-} с заполнением половины октаэдрических пустот катионами Ti^{4+} , только не послойно, как в CdI_2 , а колонками (полосами) толщиной в один октаэдр (рис. 6.70а, в). Чередование таких колонок в горизонтальном (параллельном плотноупакованным слоям) и вертикальном (перпендикулярном им) направлениях вполне реально именно для гексагональной плотнейшей упаковки, характерной чертой которой является укладка октаэдров верхнего слоя на октаэдры нижележащего. Однако указанное заполнение октаэдрических пустот атомами Ti с образованием горизонтальных колонок понижает гексагональную симметрию «чистой» двухслойной упаковки (пространственная группа $P\frac{6_3}{m}mc$) до ромбической (в проекции на плоскость xz , перпендикулярную оси 3-го порядка плотнейшей упаковки) в структуре рутила и повышает до тетрагональной за счет искажения (незначительной гофрировки) самого плотноупакованного слоя (рис. 6.70б). Тетрагональность структуры подтверждается и формой выбранной по атомам Ti элементарной ячейки ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), и наличием винтовых осей 4_2 , расположенных в центрах горизонтальных ребер ячейки (в проекции на плоскость xy) параллельно октаэдрическим колонкам. При этом торцы Ti-O-колонок в этой проекции оказываются расположенными по шахматному закону: заполненные колонки чередуются с пустыми (рис. 6.70б, в).

Казалось бы, найденная по катионам Ti центрирующая объем ячейки дополнительная трансляция T_1 не подтверждается расположением ионов кислорода. Однако, предположив голоэдрическую тетрагональную пространственную группу, легко найти зеркальные плоскости симметрии — горизонтальную m_z (первая позиция тетрагонального символа), проходящую через атомы Ti, и вертикальную m_d (третья, диагональная позиция) (рис. 6.70z). Заподозренная также по расположению атомов Ti координатная клиноплоскость n подтверждается как расположением ионов O^{2-} , так и взаимодействием найденной оси $4_{2(z)}$ с параллельной ей диагональной зеркальной плоскостью m_d . В итоге получаем пространственную группу $P \frac{4_2}{m} nm \left(= P \frac{4_2}{m} \frac{2_1}{n} \frac{2(2_1)}{m(b)} \right)$ (рис. 6.70z). Из трех инвариантных позиций данной пространственной группы — mmm (координаты 000), $\frac{2}{m} \left(0 \frac{1}{2} 0 \right)$ и $\bar{4} \left(0 \frac{1}{2} \frac{1}{4} \right)$ (особая точка оси $\bar{4}$, совпадающей с осью 4_2 , отстоит на $\frac{T_z}{4}$ от центра инверсии) — в качестве начала координат выбирается первый комплекс (mmm) с максимальной величиной симметрии (8) — комплекс, в котором локализованы атомы Ti. Ионы кислорода занимают моновариантную позицию с симметрией $mm2$. При этом единственная степень свободы направлена вдоль диагональной оси 2-го порядка, т. е. вдоль линии пересечения горизонтальной и вертикальной зеркальных плоскостей симметрии ($\underbrace{m_d \cdot m_z}_{90^\circ} = 2_d$).

Правильные системы точек, занятые атомами Ti и O, имеют следующие характеристики:

$$Ti - 2 (a) mmm : 000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2};$$

$$O - 4 (f) mm2 : xx0, \bar{x}\bar{x}0, \left(\frac{1}{2} + x \right) \left(\frac{1}{2} - x \right) \frac{1}{2}, \left(\frac{1}{2} - x \right) \left(\frac{1}{2} + x \right) \frac{1}{2}, \text{ где } x = 0,31;$$

$$a = 4,59 \text{ \AA}, c = 2,96 \text{ \AA}.$$

В структурном типе рутила кристаллизуется большое количество соединений. Однако следует помнить, что принадлежность к одному структурному типу подразумевает помимо одинакового геометрического характера рассматриваемых изотипных структур сохранение одинакового координационного числа, а следовательно, и типа координационного полиэдра. Действительно, в идеализированной модели структурного типа рутила координационный полиэдр вокруг атомов Ti — октаэдр. Но наличие одной степени свободы в координатах атомов кислорода ($xx0$) может не только исказить октаэдр, но и привести к иным координационным числам и соответственно к другим координационным полиэдрам, т. е. к другому структурному типу.

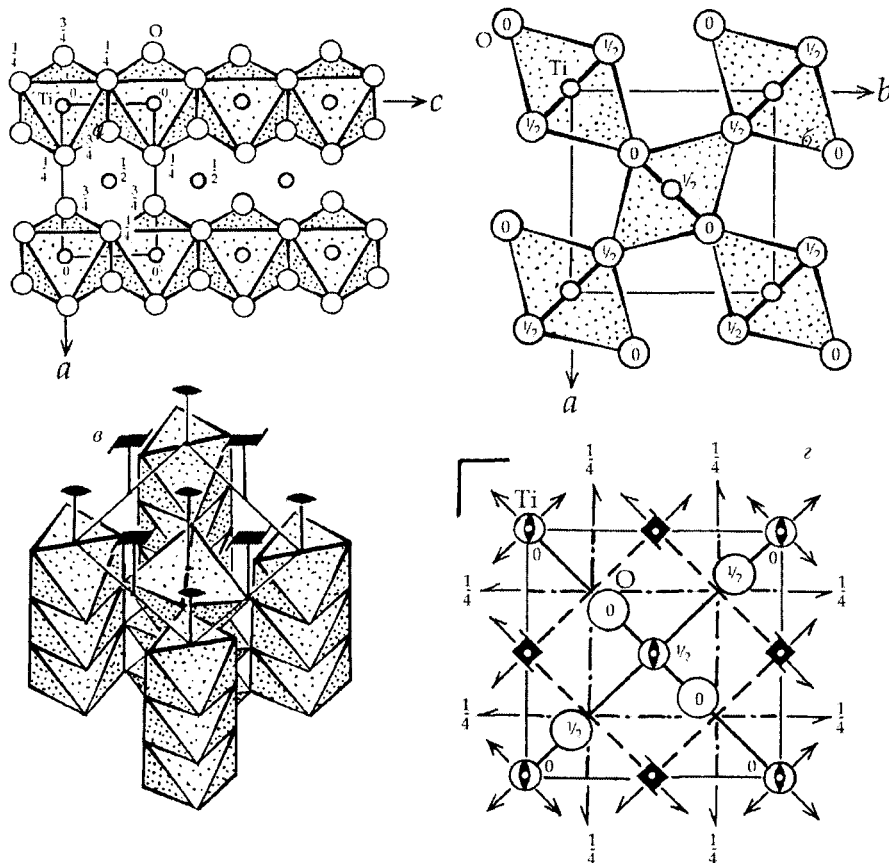


Рис. 6.70. Кристаллическая структура рутила TiO_2 : a — проекция структуры на плоскость xz ромбического аспекта структуры (выделены горизонтальные колонки Ti-октаэдров); b — проекция структуры на плоскость xy в тетрагональном аспекте (выделены координационные полиэдры вокруг атомов Ti); c — общий вид структуры в полиэдрах; d — график пространственной группы P_{42}^1/m с нанесенными на него атомами Ti и O

Другие модификации TiO_2 — анатаз, брукит и синтетическая модификация — также построены на основе плотнейших упаковок из атомов O, но уже другой слоистости: трехслойной, четырехслойной и двухслойной соответственно. И хотя заполнена атомами Ti также половина октаэдрических пустот, но сами колонки имеют совершенно другую конфигурацию: не прямую, как в рутите, а зигзагообразную (рис. 6.71 и 6.94 в параграфе 6.9).

Кристаллическая структура оливина $(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{SiO}_4]$

В кристаллической структуре оливина $(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{SiO}_4]$ ионы O^{2-} образуют несколько искаженную гексагональную плотнейшую упаковку,

Симметрия идеальной двухслойной плотнейшей упаковки $P\frac{6_2}{m}mc$ понижается в оливине до ромбической вследствие искажения самих плотноупакованных слоев, а также характера заполнения октаэдрических и тетраэдрических пустот. Перпендикулярно оливиновым октаэдрическим лентам легко обнаруживается зеркальная плоскость m_y (рис. 6.72). Соседние колонки, расположенные на двух уровнях вдоль оси c , связаны, с одной стороны, клиноплоскостью n , проходящей перпендикулярно оси a ячейки, с другой — плоскостью a , перпендикулярной оси c . В результате имеем голоэдрическую ромбическую группу $Pnma$. Изоморфно замещающие друг друга катионы Mg и Fe занимают в пространственной группе $Pnma$, описывающей симметрию данной кристаллической структуры, две кристаллографически неэквивалентные, разные по симметрии, правильные системы точек — M1 и M2:

$$M1 - 4(a) \bar{7} : 000, 0\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2};$$

$$M2 - 4(c) m : x\frac{1}{4}z, \bar{x}\frac{3}{4}z, \left(\frac{1}{2}-x\right)\frac{3}{4}\left(\frac{1}{2}+z\right), \left(\frac{1}{2}+x\right)\frac{1}{4}\left(\frac{1}{2}-z\right), \text{ где } x \approx 0,25; z \approx 0.$$

При этом M1-октаэдры образуют прямолинейные колонки, которые с двух сторон инкрустированы октаэдрами M2. Атомы Si занимают дивариантную позицию:

$$Si - 4(c) m : x\frac{1}{4}z, \text{ где } x \approx 0,1; z \approx 0,42.$$

Атомы O локализованы в двух дивариантных и одной общей позициях:

$$O_I - 4(c) m : x \approx 0,1; z \approx 0,75;$$

$$O_{II} - 4(c) m : x \approx 0,45; z \approx 0,2;$$

$$O_{III} - 8(d) 1 : xyz, \left(\frac{1}{2}+x\right)\left(\frac{1}{2}-y\right)\left(\frac{1}{2}-z\right), \bar{x}\left(\frac{1}{2}+y\right)\bar{z}, \left(\frac{1}{2}-x\right)\bar{y}\left(\frac{1}{2}+z\right), \\ \overline{xyz}, \left(\frac{1}{2}-x\right)\left(\frac{1}{2}+y\right)\left(\frac{1}{2}+z\right), x\left(\frac{1}{2}-y\right)z, \left(\frac{1}{2}+x\right)y\left(\frac{1}{2}-z\right), \\ \text{где } x \approx 0,16; y \approx 0,05, z \approx 0,25;$$

$$a = 10,21 \text{ \AA}, b = 5,99 \text{ \AA}, c = 4,76 \text{ \AA}, Z = 2.$$

Кристаллическая структура шпинели $MgAl_2O_4$

В основе структуры нормальной шпинели $MgAl_2O_4$ лежит трехслойная плотнейшая упаковка атомов O, на которую указывают слагающие всю структуру гранецентрированные F-кубы. Характер заполнения $\frac{1}{2}$ октаэдрических и $\frac{1}{8}$ тетраэдрических пустот этой упаковки атомами Al и Mg

соответственно приводит к тому, что элементарная ячейка структуры минерала оказывается составленной из восьми малых F -кубов. В такой уосьмигранной элементарной ячейке атомы Mg располагаются по «алмазному» закону (см. рис. 6.14а). Это легко увидеть, если первый атом Mg поместить в ближайшую к началу координат тетраэдрическую пустоту (рис. 6.73а). Подобное расположение $[\text{MgO}_4]$ -тетраэдров задает структуре шпинели пространственную группу структуры алмаза $Fd\bar{3}m$ с координатными клиноплоскостями d , отвергая при этом координатные зеркальные плоскости пространственной группы $Fm\bar{3}m$, описывающей симметрию чистой кубической плотнейшей упаковки, и сохраняя общие для обеих групп тип решетки Браве (F), диагональные зеркальные плоскости m_d и оси 3-го порядка, т. е. кубическую симметрию всей структуры.

Переместив начало координат в первый (исходный) атом Mg (000) (см. рис. 6.73а) и приведя к нему высоты (координаты z) остальных атомов (Mg и O), увидим, что атомы Al располагаются в новой большой ячейке в не занятых атомами Mg октантах. При этом четверки из атомов Al дополняют свободные от атомов Mg кислородные тетраэдры до кубов (рис. 6.73а, б). Положения атомов Al подчиняются задаваемым атомами Mg клиноплоскостям d . Таким образом, пространственной группой, описывающей симметрию структуры шпинели, будет группа $Fd\bar{3}m$, в которой позиции атомов Mg, находящиеся в тетраэдрическом окружении из атомов O, наследуют симметрию тетраэдра, т. е. точечную группу $\bar{4}3m$, атомы Al оказываются в центросимметричных позициях на осях 3-го порядка — $\bar{3}m$, атомы O — в моновариантных позициях также на осях 3-го порядка ($3m$):

$$\text{Mg} - 8 (a) \bar{4}3m : 000, \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4};$$

$$\text{Al} - 16 (d) \bar{3}m : \frac{5}{8} \frac{5}{8} \frac{5}{8}, \frac{5}{8} \frac{7}{8} \frac{7}{8}, \frac{7}{8} \frac{5}{8} \frac{7}{8}, \frac{7}{8} \frac{7}{8} \frac{5}{8};$$

$$\text{O} - 32 (e) 3m : xxx, x \left(\frac{1}{4} - x \right) \left(\frac{1}{4} - x \right), \left(\frac{1}{4} - x \right) x \left(\frac{1}{4} - x \right), \left(\frac{1}{4} - x \right) \left(\frac{1}{4} - x \right) x;$$

$$\bar{x}\bar{x}\bar{x}, \bar{x} \left(\frac{3}{4} + x \right) \left(\frac{3}{4} + x \right), \left(\frac{3}{4} + x \right) \bar{x} \left(\frac{3}{4} + x \right), \left(\frac{3}{4} + x \right) \left(\frac{3}{4} + x \right) \bar{x},$$

где $x \approx 7/8$;

$$\left(000, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right) +$$

$$a = 8,11 \text{ \AA}, Z = 8.$$

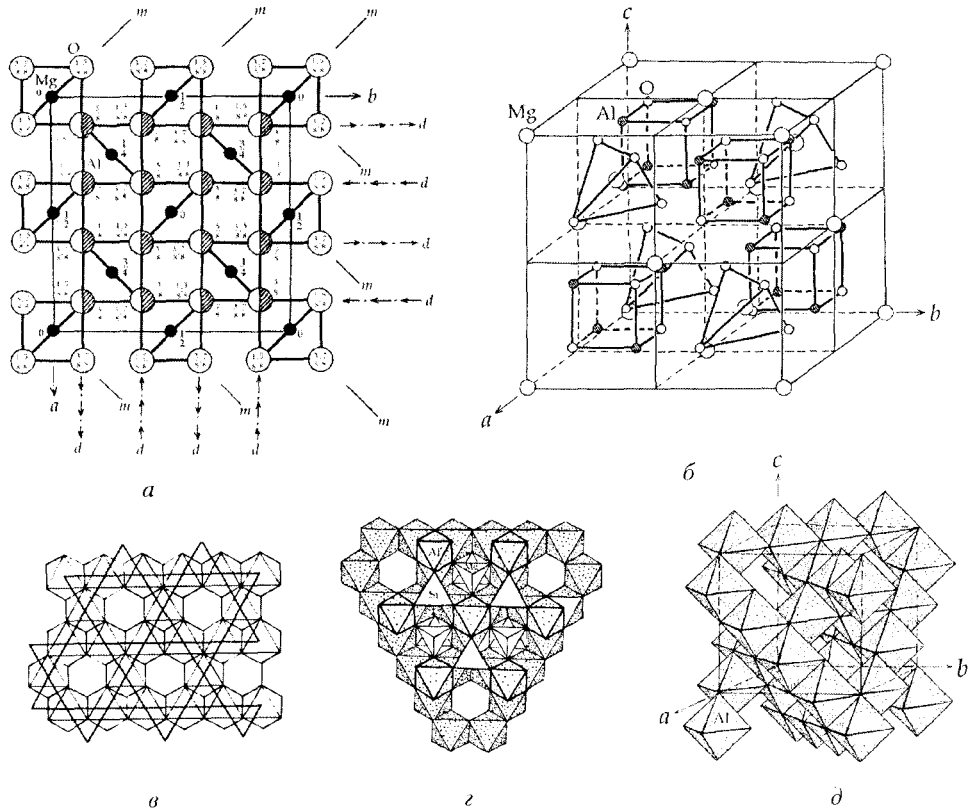


Рис. 6.73. Кристаллическая структура шпинели $MgAl_2O_4$: *a* — проекция xO структуры минерала (выделены Mg-тетраэдры); *b* — общий вид структуры; *в* — шпинелевый октаэдрический слой (выделена сетка 3636 по атомам Al); *г* — фрагмент структуры на плоскость (111) (способ сочленения шпинелевого и антишпинелевого слоев); *д* — идеализированная постройка из Al-октаэдров

Акцентируя внимание при описании структурного типа шпинели (AB_2O_4) на мотиве заполнения октаэдрических и тетраэдрических пустот кубической плотнейшей упаковки из атомов кислорода, т. е. рассматривая ее полиэдрическую модель, легко обнаружить перпендикулярные осям 3-го порядка октаэдрические слои (111), заполненные атомами Al по так называемому шпинелевому закону (рис. 6.73в) (заполнены $\frac{3}{4}$ октаэдрических пустот), которые чередуются с антишпинелевыми слоями (заполнена $\frac{1}{4}$ октаэдрических пустот). Это подтверждает отношение $Al : O = 1 : 2$ в химической формуле соединения. При этом одиночные Al-октаэдры антишпинелевого слоя садятся на треугольные «посадочные площадки», образованные ребрами трех Al-октаэдров предыдущего шпинелевого слоя (рис. 6.73г). Тройки же ребер верхней грани одиночных октаэдров являются также общими с ребрами троек Al-октаэдров

следующего шпинелевого слоя. Таким образом, два ближайших шпинелевых слоя оказываются связанными точками инверсии, совпадающими с центрами одиночных Al-октаэдров антишпинелевого слоя (рис. 6.73*д*).

Основаниями Mg-ортотетраэдров, расположенных в антишпинелевых слоях, служат треугольные грани пустых октаэдров из шпинелевого слоя (рис. 6.73*з*). Вершины тетраэдров, противоположные их основаниям, являются общими для трех Al-октаэдров выше- и нижележащих шпинелевых слоев. Таким образом, пустой октаэдр шпинелевого слоя оказывается между антипараллельными гранями двух Mg-тетраэдров, связанных один с другим второй системой центров инверсии, расположенных в этих пустых октаэдрах.

Кристаллическая структура корунда Al_2O_3

Основу структуры корунда Al_2O_3 составляет двухслойная плотнейшая упаковка из атомов O, $\frac{2}{3}$ октаэдрических пустот которой заполнены катионами Al^{3+} таким образом, что в любом ряду октаэдрического слоя, перпендикулярного единственной оси 3-го порядка структуры минерала, два заполненных октаэдра чередуются с одним пустым, формируя так называемый корундовый слой (рис. 6.74*а*). Кроме того, в вертикальном направлении вдоль оси Z (поскольку реализована двухслойная плотнейшая упаковка, в которой октаэдрические пустоты располагаются над октаэдрическими) также наблюдается подобное чередование двух заселенных атомами Al и одного вакантного октаэдров (рис. 6.74*б*).

Соединив центры тяжести атомов Al в слое, получим графитоподобный слой (6^3 в символике Шлефли). Каждый последующий графитоподобный слой сдвинут по отношению к предыдущему, так же как в структуре β -графита, трансляциями R-решетки. Это роднит данный структурный тип со структурой β -графита (пространственная группа $R\bar{3}m$). Однако присутствие между Al-слоями плотноупакованных слоев из атомов кислорода увеличивает вдвое параметр c элементарной ячейки с сохранением R-трансляций для всей структуры. В итоге на параметр c структуры корунда приходится шесть алюминиевых и шесть кислородных слоев. Наличие в структуре корунда вертикальных координатных плоскостей скользящего отражения с однозначно указывает на пространственную группу $R\bar{3}c$, описывающую симметрию структуры минерала. Атомы Al и O занимают моновариантные правильные системы точек (рис. 6.74*в*), при этом атомы Al располагаются на осях 3-го порядка:

$$Al - 12 (c) 3 : (00z, 00\bar{z}, 00\frac{1}{2} + z, 00\frac{1}{2} - z);$$

а атомы O располагаются на координатных осях 2-го порядка:

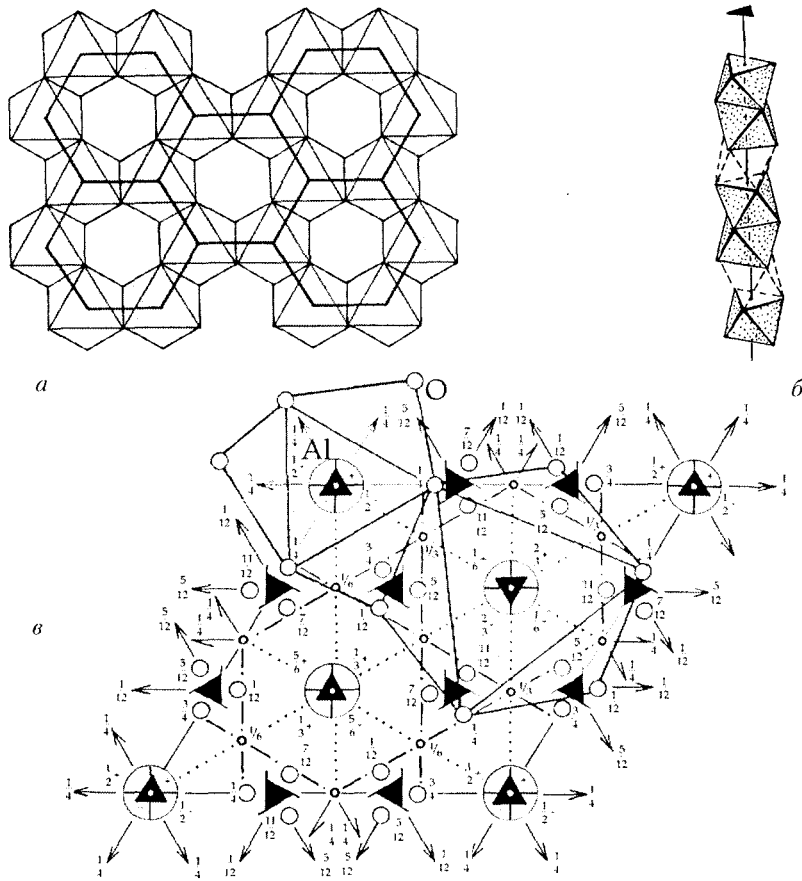


Рис. 6.74. Кристаллическая структура корунда Al_2O_3 : *a* — корундовый слой (выделена сетка 6^3 по атомам Al); *б* — колонка из заполненных атомами Al и вакантных октаэдров; *в* — график пространственной группы $R\bar{3}c$ с нанесенными на него атомами Al и O (выделены октаэдры вокруг атомов Al)

$$\text{O} - 18(e) 2: \left(x_0 \frac{1}{4}, 0x \frac{1}{4}, \bar{x}\bar{x} \frac{1}{4}, \bar{x}0 \frac{3}{4}, 0\bar{x} \frac{3}{4}, x\bar{x} \frac{3}{4} \right),$$

$$\text{где } z_{\text{Al}} = 0,31, x_0 = 0,36$$

(остальные координаты точек удобно получить, подействовав на исходные трансляционными векторами решетки $\vec{T}'_{R(000-\frac{211}{333})}$ и $\vec{T}''_{R(000-\frac{122}{333})}$);

$$a = 4,76 \text{ \AA}, c = 13 \text{ \AA}, Z = 6.$$

Кристаллическая структура кальцита CaCO_3

Основа кристаллической структуры кальцита CaCO_3 , так же как и корунда, — двухслойная гексагональная плотнейшая упаковка из анионов

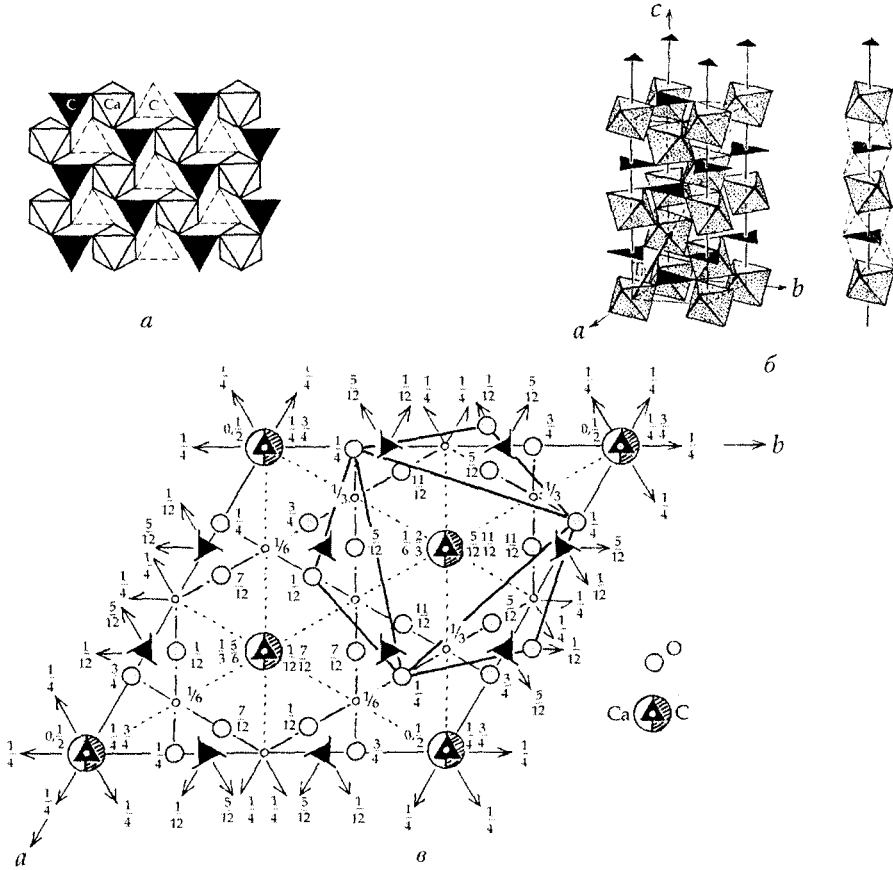


Рис. 6.75. Кристаллическая структура кальцита CaCO_3 : *a* — идеализированный антикорундовый слой из Ca-октаэдров, связанных (CO_3) -треугольниками, лежащими в плоскости плотноупакованных слоев из атомов O; *b* — идеализированная полиэдрическая модель структуры в аксонометрии (отдельно показана колонка из заполненных атомами Ca и пустых октаэдров; общие грани пустых октаэдров — CO_3 -треугольники); *c* — график пространственной группы $R\bar{3}c$ с нанесенными на него атомами Ca, C и O (выделен октаэдр вокруг атома Ca)

кислорода, $1/3$ октаэдрических пустот которой заполнена атомами Ca по карбонатному (антикорундовому) мотиву, т. е. в любом ряду октаэдрического слоя две пустоты вакантны, а одна занята атомом Ca (рис. 6.75*a*). При этом каждый атом O оказывается принадлежащим двум Ca-октаэдрам и одному CO_3 -треугольнику. В возникших колонках из октаэдров (рис. 6.75*b*), вытянутых вдоль главной оси упаковки, чередуются две незаселенные октаэдрические пустоты с одной заполненной. Общая горизонтальная грань каждой пары пустых октаэдров является CO_3 -треугольником.

В выделенной по атомам Са дважды объемноцентрированной гексагональной ячейке (R) легко обнаружить координатные плоскости c , пересечения которых фиксируют поворотные оси 3-го порядка, а также винтовые оси $\bar{3}_1$ и $\bar{3}_2$, вокруг которых завиваются спаренные незаполненные октаэдры, различающиеся по высоте, равной $\frac{1}{3}$ параметра c элементарной ячейки минерала.

Выбрав начало координат пространственной группы $R\bar{3}c$ (описывающей симметрию структуры кальцита) в инвариантной позиции $\bar{3}$, занятой атомами Са, получим следующие характеристики правильных систем точек, занимаемых остальными атомами структуры (рис. 6.75в):

$$\text{Са} - 6 (b) \bar{3} : 000, 00\frac{1}{2};$$

$$\text{С} - 6 (a) \bar{3}2 : 00\frac{1}{4}, 00\frac{3}{4};$$

$$\text{О} - 18 (e) 2 : x0\frac{1}{4}, 0x\frac{1}{4}, \bar{x}\bar{x}\frac{1}{4}, \bar{x}0\frac{3}{4}, 0\bar{x}\frac{3}{4}, x\bar{x}\frac{3}{4},$$

где $x = 0,26$;

$$\left(000, \frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3}, \frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3} \right)_+$$

$$a = 4,99\text{Å}, c = 17,06\text{Å}.$$

Часто в справочниках приводятся параметры кристаллической структуры кальцита в ромбоэдрической (миллеровской) установке (см. параграф 2.8.2):

$$\text{Са} - 2 (b) \bar{3} : \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4};$$

$$\text{С} - 2 (a) \bar{3}2 : 000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2};$$

$$\text{О} - 6 (e) 2 : x\bar{x}0 \quad \odot, \left(\frac{1}{2} - x \right) \left(\frac{1}{2} + x \right) \frac{1}{2} \quad \odot, \text{ где } x = 0,26;$$

$$a = 6,37\text{Å}, \alpha = 46^\circ 05'.$$

Приведенному описанию соответствует нестандартный выбор начала координат — позиция с симметрией $\bar{3}2$, о чем свидетельствуют координаты атомов С — в середине ацентричного треугольного иона $(\text{CO}_3)^{2-}$.

6.6.9. Примеры кристаллических структур без плотнейших упаковок

Полиэдрический метод Л. Полинга получил дальнейшее развитие в работах Н. В. Белова, который предложил применить этот способ

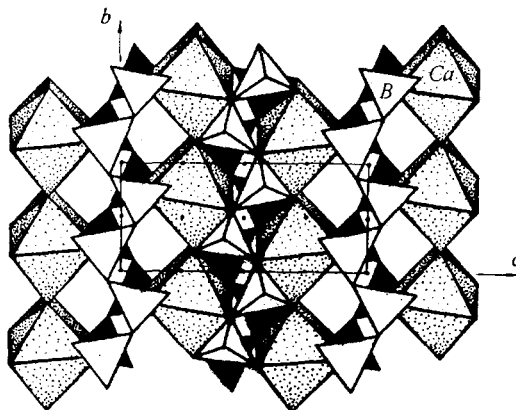


Рис. 6.76. Кристаллическая структура вимсита $\text{Ca}[\text{B}_2\text{O}_2(\text{OH})_4]$ в полиэдрах: атомы В центрируют тетраэдры, атомы Са находятся в восьмивершинниках

моделирования не только к структурам, построенным на основе плотнейшей упаковки, но и к структурам без нее. В связи с этим наряду с полиэдрами в форме октаэдров и тетраэдров в структурах без плотнейших упаковок появились самые разнообразные по форме многогранники — кубы, тригональные призмы, различные восьми-, двенадцатигранники и т. д. (см. рис. 6.34). Такой более широкий подход к полиэдрическому методу позволил с большей долей наглядности изображать очень сложные структуры соединений различных классов, например, таких как силикаты, бораты, сульфиды, интерметаллические соединения и др. (рис. 6.76).

Некоторые кристаллические структуры, лишенные плотнейшей упаковки, удобно описать и определить их симметрию, воспользовавшись их геометрическим сходством со структурами, построенными на основе плотнейших упаковок.

Кристаллическая структура лонсдейлита С

Взяв за основу структуру вюрцита ZnS (рис. 6.77а) и «перекрасив» ее в один цвет, т. е. поместив в позиции Zn и S атомы С (рис. 6.77б, в), получим структуру одной из модификаций углерода — лонсдейлита, открытого в 1967 г. В этой структуре, несмотря на то что симметрия позиций атомов углерода наследуется от атомов Zn и S структуры вюрцита — $3m$, появляются горизонтальные плоскости m_2 , связывающие теперь уже одинаковые атомы, расположенные друг над другом на осях 3-го порядка (рис. 6.77б). Таким образом, как бы возвращается голоэдрическая пространственная группа «пустой» двухслойной плотнейшей упаковки — $P\frac{6_3}{m}$. Однако плоскость m_2 в структуре лонсдейлита не проходит через

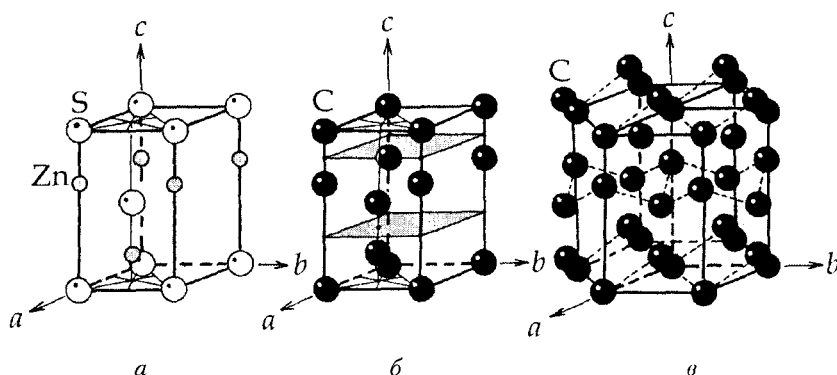


Рис. 6.77. Кристаллические структуры вюрцита ZnS (а) и лонсдейлита C (б, в). Серым цветом показаны плоскости m_2 .

атомы C (расположенные в позициях шаровплотно упакованных слоев структуры ZnS), а реализуется между соседними по оси c атомами углерода (занимающими позиции Zn и S структуры вюрцита). Плотнейшая упаковка, естественно, исчезает, так как в позициях, центрирующих тетраэдрические пустоты, оказываются атомы (шары) такого же размера, как и те, центры тяжести которых располагаются по закону гексагональной плотнейшей упаковки.

Правильные системы точек, занимаемые атомами Zn и S в структуре вюрцита, сводятся в структуре лонсдейлита в одну:

$$C - 4 (f) 3m: \frac{1}{3}z, \frac{2}{3}\bar{z}, \frac{2}{3}\frac{1}{2}+z, \frac{1}{3}\frac{1}{2}-z;$$

$$a = 2,51 \text{ \AA}, c = 4,12 \text{ \AA}.$$

В структуре лонсдейлита можно выделить слои (0001) из атомов C , расположенных в вершинах шестиугольников (рис. 6.77в). Однако атомы C в таких шестиугольниках поочередно опущены или приподняты относительно среднего уровня слоя. В результате этого образуются углеродные слои со встречной гофрировкой, что отличает слои структуры этого минерала от графитовых слоев в α - и β -модификациях углерода, где они плоские (см. рис. 6.79а и 6.80а).

Кристаллическая структура алмаза C

Так же как структуру лонсдейлита можно считать геометрическим аналогом структуры вюрцита ZnS (см. рис. 6.67) — атомы C у лонсдейлита занимают положения атомов Zn и S у вюрцита, — так и структура алмаза, по сути, является геометрическим аналогом структуры сфалерита ZnS (рис. 6.78).

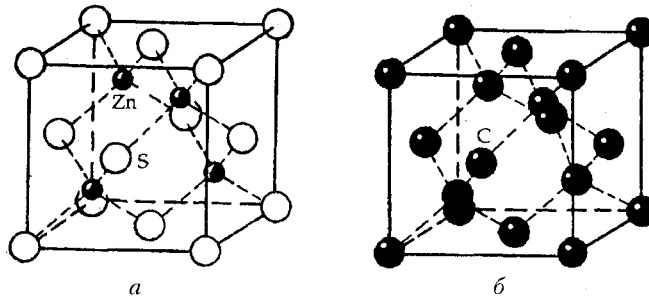


Рис. 6.78. Кристаллические структуры сфалерита ZnS (а) и алмаза С (б)

Действительно, в структуре алмаза одна половина атомов С расположена в позиции атомов S, создающих в сфалерите кубическую плотнейшую упаковку, другая же половина атомов С, располагаясь в центрах тяжести тетраэдрических пустот в позициях Zn, как бы раздвигает соседние атомы, ликвидируя этим плотнейшую упаковку. И хотя позиции и их симметрия при такой замене остаются теми же, что и в структуре сфалерита, — $\bar{4}3m$, правильные системы точек, занятые атомами Zn и S структуры сфалерита, объединяются за счет появления в структуре алмаза координатных клиноплоскостей d (см. рис. 6.19в). В результате симметрия всей кристаллической постройке алмаза повышается от гемидрической, описываемой пространственной группой сфалерита $F\bar{4}3m$ без координатных осей симметрии, до голоэдрической $Fd\bar{3}m$:

$$C - 8 (a) \bar{4}3m : 000, \quad 0\frac{11}{22}, \quad \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, \quad \frac{11}{22}0, \quad \frac{111}{444}, \quad \frac{133}{444}, \quad \frac{313}{444}, \quad \frac{331}{444}$$

(с началом координат в позиции с симметрией $\bar{4}3m$).

$$a = 3,56 \text{ \AA}.$$

В итоге имеем однопараметрическую кубическую структуру минерала.

Кристаллическая структура α -графита С

Выделив по минимальным трансляциям элементарную ячейку в кристаллической структуре этого слоистого минерала, убеждаемся, что на параметр c ячейки приходится два оригинальных слоя, каждый из которых построен из правильных шестиугольников с атомами С в их вершинах (рис. 6.79а). Наличие двух слоев указывает на примитивную (P) ячейку Браве (а не на R , где на этот параметр будут приходиться три слоя, отстоящих друг от друга на $\frac{1}{3}\vec{T}_z$). При этом соседние слои одинаковой конфигурации повернуты относительно друг друга на 60° (рис. 6.79б).

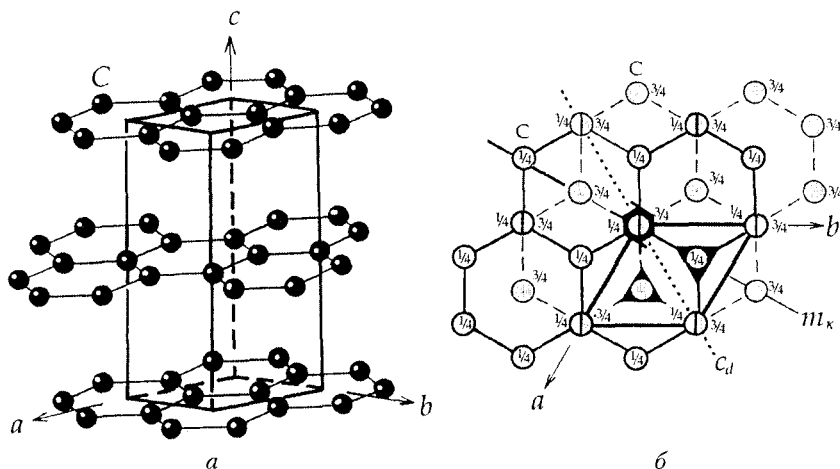


Рис. 6.79. Кристаллическая структура α -графита: a — общий вид структуры; b — план структуры в проекции на плоскость xy с нанесенными элементами симметрии

Определяя симметрию данной кристаллической постройки, обнаруживаем, что атомы С не только лежат в зеркальных плоскостях симметрии m_x , но и располагаются на вертикальных осях 3-го порядка (3_2). Причем одна часть атомов С локализована на самостоятельных осях 3_2 , другая — на осях 3 , входящих в качестве подгруппы в оси 6_3 .

Присутствие винтовых осей 6_3 объясняется пересечением координатных плоскостей m_x с апофемальными плоскостями скользящего отражения c_d , расположенных под углом 30° . Присутствие винтовых осей иного характера — 6_1 , 6_2 , 6_4 , 6_5 — отвергается двухслойной структурой, в которой возможны лишь оси с вертикальной трансляционной компонентой в $\frac{1}{2}\bar{T}_z$. В результате имеем голоэдрическую пространственную группу $P\frac{6_3}{m}mc$ с началом координат в позиции $\bar{3}m$ между слоями структуры. Атомы углерода занимают две правильные системы точек с одинаковой симметрией:

$$C_I - 2(b) \bar{6}m2 : 00\frac{1}{4}, 00\frac{3}{4};$$

$$C_{II} - 2(d) \bar{6}m2 : \frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{3}{4}, \frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{3}{4};$$

$$a = 2,46 \text{ \AA}, c = 6,71 \text{ \AA}, Z = 4.$$

Отличие кристаллической структуры α -графита от более высокосимметричной модификации — алмаза — объясняется тем, что тетраэдрическому

окружению атомов С в структуре алмаза благоприятствует sp^3 -гибридизация их внешних электронов, в структуре же α -графита в слоях реализуются sp^2 -связи, четвертая — π -связь — располагается между слоями.

Кристаллическая структура β -графита С

Три приходящиеся на параметр c элементарной ячейки минерала «графитовых» слоя из шестичленных колец, в вершинах которых расположены атомы С, указывают на возможность реализации в этой структуре дважды объемноцентрированного (R) типа решетки Браве (рис. 6.80а). Действительно, в структуре β -графита реализуются два дополнительных трансляционных вектора: $\vec{T}'_{R(000-\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3})}$ и $\vec{T}''_{R(000-\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3})}$. Наличие трех слоев ликвидирует горизонтальную зеркальную плоскость симметрии m_z и апофемальные плоскости скользящего отражения c_d , связывающие атомы двухслойной структуры вдоль оси c элементарной ячейки минерала. В итоге получаем голоэдрическую, но уже тригональную пространственную группу $R\bar{3}m$, являющуюся подгруппой пространственной группы $P\frac{6_3}{m}mc$ (с началом координат также в позиции $\bar{3}m$) (рис. 6.80б).

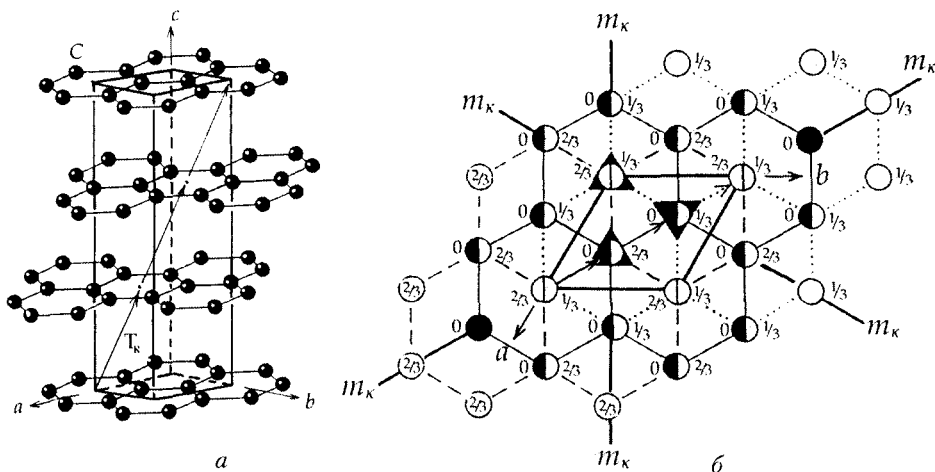


Рис. 6.80. Кристаллическая структура β -графита: а — общий вид структуры; б — проекция структуры на плоскость xy с нанесенными элементами симметрии

В отличие от структуры α -графита, где атомы С занимают две неэквивалентные правильные системы точек с симметрией $\bar{6}m2$, в структуре β -графита они занимают одну моновариантную правильную систему на осях 3-го порядка в позициях с симметрией $3m$:

$$C - 6(c) 3m : 00z, 00\bar{z};$$

$$a = 2,45 \text{ \AA}, c = 10,04 \text{ \AA}, Z = 6.$$

Наличие одной степени свободы вдоль оси c элементарной ячейки указывает на отсутствие фиксирующих атомы С элементов симметрии вдоль этого направления и, следовательно, на возможность смещения атомов из одной плоскости с образованием гофрированных углеродных колец. В этом случае намечается переход от структуры с $KЧ_C = 3$ к структуре алмаза с $KЧ_C = 4$.

Кристаллическая структура борнитрида BN

Слоистая структура борнитрида BN, составленная из атомов бора ($r_{B^{3+}} = 0,27 \text{ \AA}$) и азота ($r_{N^{3-}} = 1,48 \text{ \AA}$), на первый взгляд кажется построенной на основе гексагональной плотнейшей упаковки (рис. 6.81а). Однако анализ геометрии расположения атомов показывает, что расстояния между атомами в слое значительно меньше таковых между атомами из соседних слоев. На основании этого можно сделать вывод, что плотнейшая упаковка нарушена — плотно упакованные слои раздвинуты. Однако это никоим образом не влияет на симметрию данной структуры: она наследует пространственную группу двухслойной плотнейшей упаковки — $P\frac{6_3}{m}mc$ (рис. 6.81б). Расположение атомов бора В и азота N в одном слое — в точках пересечения горизонтальной плоскости m_2 с осями 3-го порядка (3_2) — подсказывает и одинаковую симметрию позиций ($\bar{6}m2 = \frac{3}{m}m2$), занятых этими атомами:

$$N - 2(d) \bar{6}m2 : \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4}, \quad \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{3}{4};$$

$$B - 2(c) \bar{6}m2 : \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{3}{4}, \quad \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{4};$$

$$a = 2,5 \text{ \AA}, c = 6,7 \text{ \AA}.$$

Учитывая слоистый геометрический характер структуры BN, описание этого структурного типа удобно провести так же, как описание графита, т. е. охарактеризовать сначала конфигурацию изолированного слоя: атомы В и N, чередуясь между собой, располагаются в вершинах правильных шестиугольников, выполняющих без остатка весь слой, — а затем указать, каким образом эти слои расположены относительно друг друга: один слой расположен над другим с изменением сорта атомов в вершинах шестиугольников.

Выкрасив модель структуры в один (черный) цвет, мы, так же как и в случае с вюрцитом и сфалеритом, получим модель структуры одной из модификаций углерода — гипотетический однослойный графит. Симметрия этой постройки будет описываться также голоэдрической, но уже симморфной группой — $P\frac{6_3}{m}mc$.

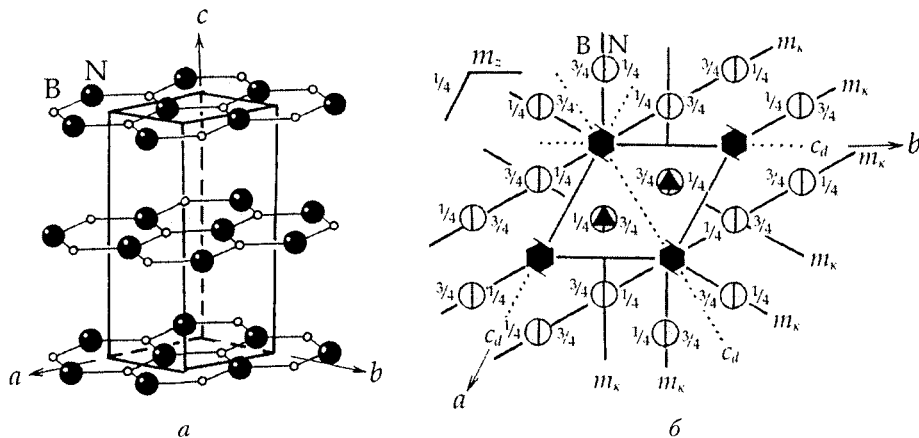


Рис. 6.81. Кристаллическая структура BN: *a* — общий вид структуры; *б* — план структуры в проекции на плоскость *xy* с нанесенными элементами симметрии

Кристаллическая структура куприта Cu_2O

Кубичность структуры куприта Cu_2O не вызывает сомнений в том случае, если выбрать ячейку по атомам кислорода, содержащую пересекающиеся в ее центре все четыре оси 3-го порядка (рис. 6.82б). Положение атома O в центре такой ячейки указывает на возможность объемноцентрированного типа решетки Браве, однако вектор \vec{T}_1 не подтверждается расположением атомов Cu. Положение атомов Cu в выбранной по ним ячейке (рис. 6.82а) указывает на возможность *F*-центрировки, которой, в свою очередь, не подчиняется расположение атомов O. В итоге, поскольку ни одна из предположенных центрировок не реализуется для всей структуры, имеем примитивную решетку Браве — *P*. Саму же структуру Cu_2O можно представить как комбинацию двух кубов: *I*-куба (выбранного по атомам O) и *F*-куба (по атомам Cu), сдвинутых один относительно другого на $1/4$ телесной диагонали элементарной ячейки вектором $000 - \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$.

Пространственную группу структуры куприта можно вывести, рассмотрев «взаимодействие» (сочетание) двух пространственных групп, описывающих симметрию отдельно взятых подрешеток, выделенных по атомам O и Cu: $Im\vec{3}m = Im(n)\vec{3}m$ и $Fm\vec{3}m = Fm \equiv n\vec{3}m$ соответственно (рис. 6.82г). Указанный выше сдвиг кислородной (*I*) и медной (*F*) подъячеек оставляет при их сочетании лишь совпадающие элементы симметрии: диагональные зеркальные плоскости m_d , оси 3-го порядка, вдоль которых и осуществляется сдвиг, а также координатные плоскости *n*, оказавшиеся при сдвиге общими для обеих пространственных групп:

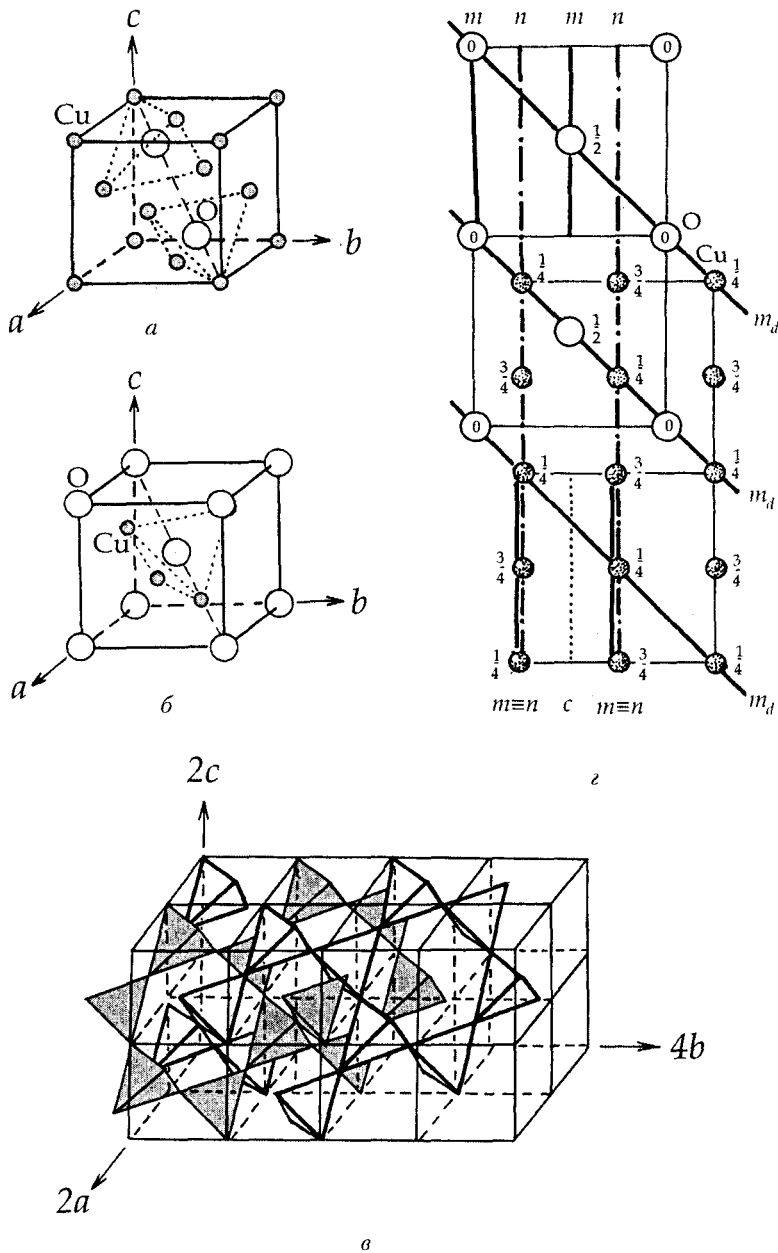


Рис. 6.82. Кристаллическая структура куприта Cu_2O : *a* — элементарная ячейка, выделенная по атомам Cu; *б* — элементарная ячейка, выделенная по атомам O; *в* — общий вид полиэдрической модели (серым цветом и жирной линией выделены два независимых $[\text{OCu}_4]$ -тетраэдрических каркаса); *г* — к определению симметрии структуры минерала

$$\begin{array}{ccc}
 Im & \left[\begin{array}{c} (n)\bar{3}m \\ n\bar{3}m \end{array} \right] \\
 Fm \equiv & \\
 \downarrow & \downarrow \\
 P & n\bar{3}m.
 \end{array}$$

В итоге получаем голоэдрическую пространственную группу $Pn\bar{3}m$, в которой атомы O, располагаясь в центрах Cu-тетраэдров, занимают инвариантные позиции $\bar{4}3m$ (в начале координат), а атомы Cu — позиции $\bar{3}m$ (рис. 6.82z):

$$\begin{aligned}
 O - 2(a) \bar{4}3m : 000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \\
 Cu - 4(b) \bar{3}m : \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}, \frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}, \frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}; \\
 a = 4,26 \text{ \AA}, Z = 2.
 \end{aligned}$$

Заметим, что в группе $Pn\bar{3}m$ начало координат можно выбрать и в иной инвариантной позиции с симметрией $\bar{3}m$.

При описании полиэдрической модели структуры куприта (рис. 6.82в) удобно выделить координационные полиэдры — тетраэдры — вокруг атомов кислорода (на рис. 6.82а они обозначены пунктиром). В этом случае в вершинах тетраэдров окажутся более мелкие атомы Cu ($r_{Cu^{2+}} = 0,77 \text{ \AA}$, $r_{O^{2-}} = 1,36 \text{ \AA}$). На каждую элементарную ячейку будут приходиться два не связанных через общую вершину $[OCu_4]$ -тетраэдра. В результате обнаружим два независимых тетраэдрических каркаса, в которых ни одна из вершин тетраэдров одного каркаса не является вершиной тетраэдров другого.

Выбрав по атомам Cu в качестве исходной увосьмиренную элементарную ячейку и материализовав в каждом из ее октантов один из двух возможных $[OCu_4]$ -тетраэдров в шахматном порядке, получим ажурный кристобалитовый каркас с унаследованной от него пространственной группой симметрии $Fd\bar{3}m$ (см. далее рис. 6.83). И поскольку позиции анионов и катионов в рассматриваемых каркасах структур поменялись местами, каркасы куприта можно рассматривать как антикристобалитовые (рис. 6.82в).

Материализовав в каждом октанте большой ячейки куприта оставшуюся половину $[OCu_4]$ -тетраэдров, увидим и второй кристобалитовый каркас, связанный с первым центром инверсии, расположенным между двумя соседними тетраэдрами (рис. 6.82а).

Кристаллическая структура кристобалита SiO_2

В полиэдрической модели структуры кристобалита — высокотемпературной модификации SiO_2 — можно увидеть, что SiO_4 -тетраэдры

располагаются на четырех уровнях вдоль координатных осей (рис. 6.83). Это подсказывает присутствие в пространственной группе, описывающей симметрию данного минерала, трансляционных элементов симметрии (задающих четыре уровня атомов): винтовых осей 4_1 и 4_3 и «алмазных» клиноплоскостей d (рис. 6.19в). Клиноплоскости d наследуют трансляционный вектор клиноплоскости n исходной маленькой ячейки куприта (см. рис. 6.82z), который в большой увосьмирной ячейке кристобалита оказывается равным $1/4$ диагонали ее грани. Естественно, при таком переходе меняется и симметрия правильных систем точек, занятых атомами Si и O. Атомы Si оказываются в особых точках инверсионных осей $\bar{4}$ (рис. 6.83б):

$$\text{Si} - 8 (a) \bar{4}3m : 000, \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4};$$

атомы O — в центрах инверсии на осях 3-го порядка:

$$\text{O} - 16 (c) \bar{3}m : \frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8}, \frac{1}{8} \frac{3}{8} \frac{3}{8}, \frac{3}{8} \frac{1}{8} \frac{3}{8}, \frac{3}{8} \frac{3}{8} \frac{1}{8};$$

$$(000, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0) +;$$

$$a = 7,13 \text{ \AA}.$$

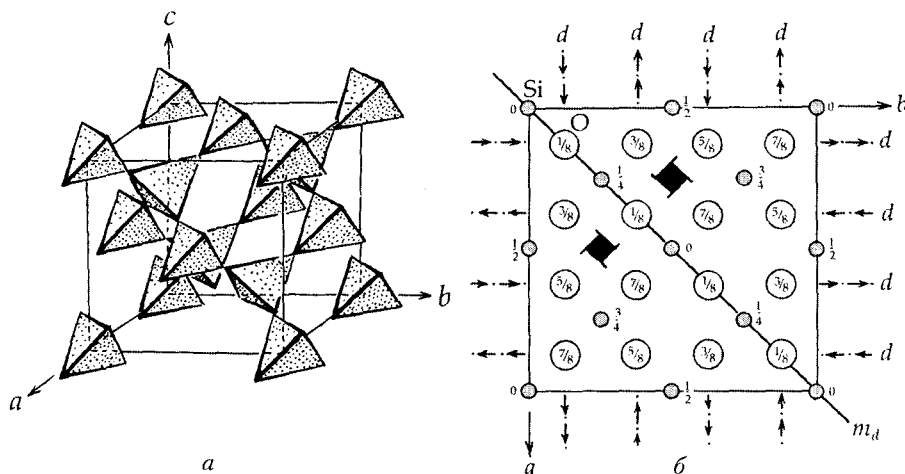


Рис. 6.83. Кристаллическая структура кристобалита SiO_2 : а — общий вид структуры — каркас из $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдров; б — проекция структуры на плоскость xy с нанесенными элементами симметрии

Кристаллическая структура α -Fe

В кристаллической структуре α -Fe — одной из модификаций железа, устойчивой ниже 768°C , — легко выделить кубическую объемноцентри-

рованную элементарную ячейку Браве (см. рис. 6.31а). Расположение атомов Fe и их координационное число, равное 8, отвергают плотнейшую упаковку в структуре данного соединения (хотя коэффициент заполнения пространства в данном случае достаточно высок — 0,68). Присутствие координатных и диагональных зеркальных плоскостей симметрии, а также осей 2-го порядка указывает на кубическую симморфную пространственную группу $m\bar{3}m$, в которой наиболее симметричные позиции ($m\bar{3}m$) заняты атомами Fe:

$$\text{Fe} - 2(a) m\bar{3}m : 000, \frac{111}{222};$$

$$a = 2,87 \text{ \AA} (Z = 2).$$

Объемноцентрированные ячейки реализованы в структурах многих металлов: α -Fe, Cr, V, Mo, W, Nb, Ti, Zr, Ba, щелочных металлов и в большом числе сплавов.

Кристаллическая структура CsCl

Структуру CsCl (см. рис. 6.31 в) можно составить из двух примитивных кубов, в вершинах которых расположены ионы Cl^- и Cs^+ , которые как бы вложены один в другой со сдвигом на $1/2$ диагонали элементарной ячейки (рис. 6.84). Так же как и в структуре α -Fe, структурный тип CsCl характеризуется координационным числом 8, что говорит об отсутствии плотнейшей упаковки. Позиции ионов Cs^+ и Cl^- описываются наиболее симметричными правильными системами точек пространственной группы $Pm\bar{3}m$:

$$\text{Cl} - 1(a) m\bar{3}m : 000;$$

$$\text{Cs} - 1(b) m\bar{3}m : \frac{111}{222};$$

$$a = 4 \text{ \AA}.$$

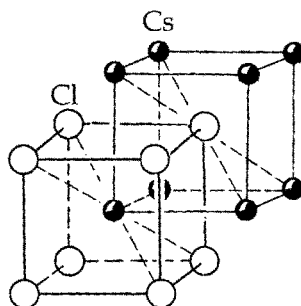


Рис. 6.84. Общий вид кристаллической структуры CsCl. Подъячейка, выделенная по атомам Cs, сдвинута относительно подъячейки, выделенной по атомам Cl, на $1/2$ диагонали элементарной ячейки

К этому структурному типу относятся многие галогениды Cs, Tl (кроме CsF и TlF), аммония, а также ряд сплавов: AgCd, AgLi, AlCo, AlFe, BeCo, BeCu и др.

Кристаллическая структура флюорита CaF_2

Шариковые модели кристаллических структур флюорита CaF_2 (см. рис. 6.32а) и Li_2O (см. рис. 6.64) различимы лишь в том случае, если атомы (шары) изображены в соответствующем их радиусам масштабе (см. далее рис. 6.91б). Если же в модели обозначены лишь центры тяжести слагающих эти структуры атомов, то симметрия их элементарных ячеек и правильные системы точек, занимаемые атомами, будут для обеих структур совершенно идентичны (см. параграф 6.6.8). Поменяются местами лишь позиции катионов и анионов: катионы Ca^{2+} окажутся в позициях анионов O^{2-} , а анионы F^- займут позиции Li^+ . Именно поэтому структуру Li_2O называют антифлюоритовой. В полиэдрическом исполнении модель структуры флюорита существенно отличается от также полиэдрической модели Li_2O (см. рис. 6.64): модель структуры CaF_2 будет выполнена из пустых и заполненных атомами Ca кубов, чередующихся по закону трехмерной шахматной доски (см. параграф 6.3.4 и рис. 6.85), модель же Li_2O будет построена только из связанных по общим ребрам $[\text{LiO}_4]$ -тетраэдров. Присутствие в модели флюорита координационных полиэдров в виде кубов сразу указывает на то, что в структуре этого минерала нет плотнейшей упаковки из анионов, поскольку координационное окружение атомов Ca, равное 8, не характерно для плотнейших упаковок.

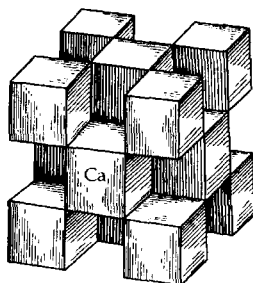


Рис. 6.85. Полиэдрическая модель кристаллической структуры флюорита CaF_2 : заполненные атомами Ca кубы чередуются с вакантными кубами по закону трехмерной шахматной доски

Кристаллическая структура молибденита MoS_2

В заключение остановимся на полиэдрической модели кристаллической структуры молибденита MoS_2 . Из рис. 6.86 видно, что она состоит из слоев соединенных через общие вертикальные ребра тригональных призм, переложенных слоями из октаэдров и тетраэдров. Тригональные

призмы, зацентрированные атомами Мо, заштрихованы в слое через одну, а все остальные полиэдры — половина призм, октаэдры и тетраэдры — прозрачны (вакантны). Такая модель позволяет сделать вывод о том, что атомы S не образуют сплошной плотнейшей упаковки, так как, несмотря на $KЧ_{Mo/S} = 6$ в слое, плотнейшие слои из этих атомов уложены по закону ...AABBAABB... Нетрудно установить и соотношение $Mo : S = 1 : 2$ на основе того, что атомами Мо заполнена лишь половина тригональных призм в каждом призматическом слое (A–Mo–A, B–Mo–B). При этом заполненные атомами Мо тригональные призмы заключены между двумя тетраэдрическими пустотами, а пустые призмы — между двумя октаэдрическими.

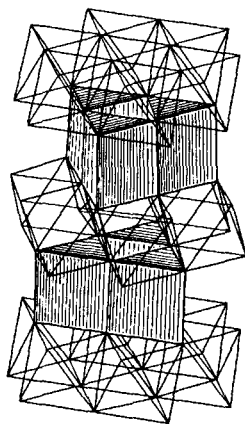


Рис. 6.86. Полиэдрическая модель кристаллической структуры молибденита MoS_2

Симметрия кристаллической структуры молибденита описывается пространственной группой $P\frac{6_2}{m}mc$. Атомы занимают следующие позиции:

$$Mo - 2 (c) \bar{6}2m : \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4}, \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{3}{4}$$

$$S - 4 (f) 3m : \frac{1}{3} \frac{2}{3} z, \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2} + z, \frac{2}{3} \frac{1}{3} \bar{z}, \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2} - z,$$

$$\text{где } z = 0,62, a = 3,15 \text{ \AA}, c = 12,3 \text{ \AA}, Z = 2.$$

6.7. 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. параграф 6.2.5) позиции (правильные системы точек) с одинаковыми координатами и отношения параметров их элементарных ячеек близки настолько, что сохраняются неизменными координационные числа (а следовательно, и координационные полиэдры вокруг атомов), то такие соединения называют *изо-структурными* (от греч. *изос* (ισος) — одинаковый). В этом случае различие касается лишь абсолютных значений параметров элементарных ячеек.

Например, изоструктурными можно назвать металлы Cu, Au, Ag, Pt и др., атомы которых образуют кубическую плотнейшую упаковку, или такие несхожие по химическим свойствам соединения, как галит NaCl, галенит PbS, периклаз MgO, а также CaO, KF, TiN и др., построенные также 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 *антиизо-структурными*. Например, CaF_2 и Li_2O , шариковые модели которых совпадают (см. рис. 6.32) и, соответственно, описываются одной и той же пространственной группой ($Fm\bar{3}m$), в полиэдрическом изображении будут совершенно разными: структура флюорита CaF_2 построена из кубов (см. рис. 6.85) — координационных полиэдров вокруг атомов Ca, а Li_2O — из тетраэдров, координационных полиэдров вокруг атомов Li (см. рис. 6.64).

Координационные числа атомов могут сохраниться также при изменении симметрии кристаллов (т. е. пространственной группы) и соответственном изменении симметрии правильной системы точек (системы эквивалентных позиций, которые занимают атомы), при этом позиции атомов могут быть не фиксированы элементами симметрии, т. е. могут приобрести степени свободы. Координационные полиэдры вокруг атомов при таком изменении симметрии могут оказаться несколько искаженными. Такие вещества нельзя назвать изоструктурными, но тем не менее можно отнести к одному структурному типу, т. е. назвать их *изотипными*.

В качестве примера изотипных, но не изоструктурных кристаллов можно рассмотреть ряд соединений со структурой шпинели (см. параграф 6.6.8) с формулой AB_2X_4 (где $A = \text{Mg}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \dots$; $B = \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \dots$; $X = \text{O}^{2-}, \text{F}^-, \text{S}^{2-}, \dots$), в которых позиции анионов имеют одну степень 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 этой группы от кубической до тетрагональной и даже до ромбической.

Заметим, что *все изоструктурные вещества будут изотипными*, т. е. изоструктурность можно рассматривать как частный случай изотипии (при этом не все изотипные вещества будут изоструктурными!).

Названия структурному типу дают наиболее известные соединения, например структурный тип галита, шпинели, граната и т. д.

В случае изменения координационных чисел, а следовательно, и координационных полиэдров даже при сохранении симметрии структур (их пространственных групп) и систем эквивалентных позиций, занимаемых атомами, вещества следует относить к разным структурным типам, т. е. считать их *гетеротипными* (от греч. *гетеро* (ετεροζ) — различный).

Например, гетеротипны структуры пирита FeS_2 (рис. 6.87а) и диоксида углерода CO_2 (рис. 6.87б), симметрия которых описывается одной и той же пространственной группой $Pa\bar{3}$, и атомы Fe и C, S и O занимают, соответственно, одни и те же правильные системы точек. При этом атомы Fe и C в обеих структурах занимают неинвариантные системы точек, т. е. позиции, фиксированные элементами симметрии группы, со строго определенными координатами: 000 , $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$, $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$, $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$. Однако атомы S и O, хотя и занимают одну и ту же правильную систему точек, располагаясь на осях 3-го порядка — в позициях с одной степенью свободы (вдоль этих осей), — могут перемещаться вдоль этой оси, не меняя своей симметрии и не размножаясь. Поэтому в характеристике их позиций будут участвовать переменные координаты: xxx , \overline{xxx} и т. д. (в данном случае одинаковые по всем трем координатным осям в силу равнонаклонности осей 3-го порядка к координатным направлениям X, Y и Z). А так как эти координаты в структурах FeS_2 и CO_2 будут иметь разные значения, то и координационное окружение атомов Fe и C окажется в них различным: для атомов железа $KЧ_{\text{Fe/S}} = 6$, КП — октаэдр, а для атомов углерода $KЧ_{\text{C/O}} = 2$, КП — гантель (рис. 6.87б). В силу этого структуры пирита FeS_2 и CO_2 принадлежат разным структурным типам — структурному типу пирита и структурному типу диоксида углерода, т. е. они *гетеротипны*. Однако поскольку их симметрия описывается одной и той же пространственной группой, в которой атомы занимают одни и те же правильные системы точек, эти структуры относят к одному *структурному классу*.

Структуры веществ, относящихся к одному из описанных структурных типов (FeS_2 или CO_2), характеризуются четко очерченной областью изменения координат атомов, занимающих позиции с одной степенью свободы: для структурного типа пирита значения координаты x варьируют в пределах $0,25 < x < 0,5$, тогда как для CO_2 — $0 < x < 0,25$. При $x = 0,25$ резко повышается симметрия всей структуры — от пространственной группы $Pa\bar{3}$ до $Fm\bar{3}m$, в которой позиции анионов оказываются строго

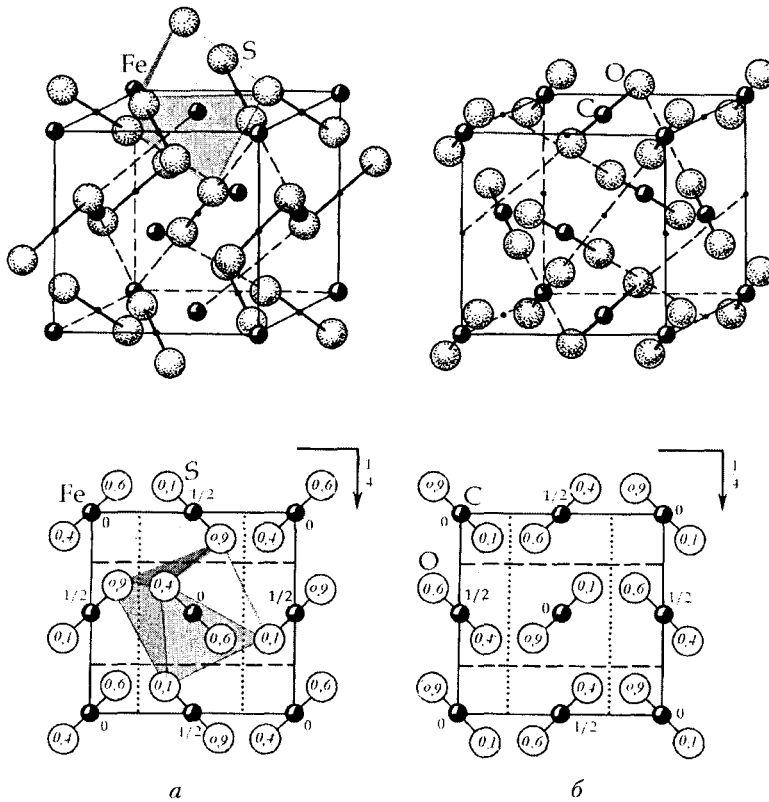


Рис. 6.87. Общий вид и план структур пирита FeS_2 (а) и углекислоты CO_2 (б). Выделен октаэдр вокруг атома Fe

фиксированными (симметрия позиций $m\bar{3}m$), т. е. без степеней свободы. В результате получаем новый структурный тип флюорита CaF_2 с $\text{КЧ}_{\text{Ca/F}} = 8$ и КП — кубом (см. рис. 6.85).

В качестве другого примера можно рассмотреть структуры Mg (см. рис. 6.60) и Zn, построенные по закону гексагональной плотнейшей упаковки, но различающиеся отношением параметров их элементарных ячеек $c/a = 1,62$ для Mg и $1,85$ — для Zn, притом что в идеальной плотнейшей упаковке отношение $c/a = 1,633$. Увеличение отношения параметров c/a указывает на удаление друг от друга плотноупакованных слоев в структуре Zn по сравнению с идеальной плотнейшей упаковкой (КЧ каждого шара в которой = 12) и, соответственно, на уменьшение КЧ_{Zn} до 6, а значит и на изменение координационного числа. Поэтому структуры Mg и Zn следует считать гетеротипными, но так как их симметрия описывается одной и той же пространственной группой ($P\frac{6_3}{m}mc$) и атомы

занимают одинаковые невариантные правильные системы точек, эти структуры можно отнести к одному структурному классу¹.

Иногда сложные структуры удобно рассматривать с позиций их геометрического сходства с какими-либо простейшими, наиболее известными структурами, сравнение с которыми помогает понять и представить строение искомым структур. Например, атомы металлов в структурах соединений FeS_2 , BaO_2 (рис. 6.88), NaCN (см. рис. 6.95), NaHF_2 , CaCO_3 и др. занимают в их элементарных ячейках те же самые позиции, что и атомы Na в структуре NaCl (в вершинах и центрах граней), центры же тяжести анионных групп — гантелей S_2 , O_2 , CN , HF_2 и треугольников CO_3 — совпадают с позициями сферических ионов Cl (в центрах ребер и объема элементарной ячейки). Ориентация анионных групп при этом диктует симметрию рассматриваемых структур (рис. 6.88).

Таким образом и структуру CO_2 можно представить на основе структуры Cu (см. рис. 6.61), в которой в позициях атомов Cu располагаются центры тяжести молекул $\text{O}-\text{C}-\text{O}$, ориентированных вдоль четырех скрещивающихся осей 3-го порядка кубической ячейки структуры.

6.8. 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.

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 компактного массивного положительно заряженного ядра (с массой, составляющей более 99,9 % всего атома), вокруг которого по орбитали 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. Однако, поскольку электроны в атоме не являются классическими материальными точками и их движение невозможно описать непрерывной классической траекторией, радиус изолированного

¹ Однако часто структуру Zn считают изотипной структуре Mg , поскольку деформация КП_{Zn} сравнительно невелика.

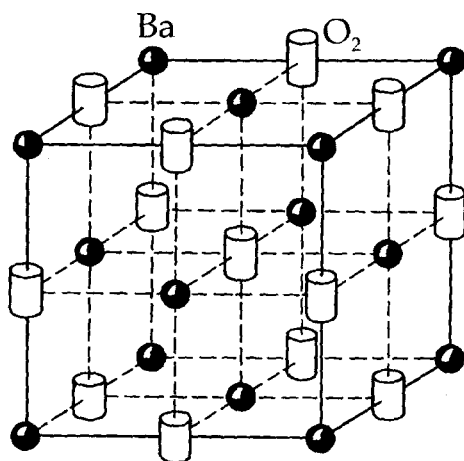


Рис. 6.88. Кристаллическая структура BaO_2 . Гантели O—O изображены в виде цилиндров, ориентация которых ликвидирует горизонтальные оси 4-го порядка и наклонные оси 3-го порядка, понижая этим симметрию всей структуры от кубической $Fm\bar{3}m$ (для NaCl) до тетрагональной $I\frac{4}{m}m$

атома — достаточно условное понятие. Поскольку атомы одного и того же химического элемента в разных кристаллических структурах могут образовывать связи разной природы и прочности, т. е. находиться в различных электронных состояниях, их размеры не будут величиной постоянной. Например, размеры атомов натрия Na и меди Cu в металлических кристаллах ($r_{\text{Na}} = 1,66 \text{ \AA}$ и $r_{\text{Cu}} = 1,35 \text{ \AA}$) будут существенно отличаться от их размеров в структурах с иным типом химической связи NaCl и CuCl , где их радиусы равны соответственно $1,02 \text{ \AA}$ и $0,77 \text{ \AA}$.

Однако в кристаллохимии пользуются, как правило, не *орбитальными радиусами*, отражающими расстояния от ядра до максимума электронной оболочки атома, а *эффективными*, под которыми понимают радиусы сферы действия атомов, т. е. те 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. Это расстояние соответствует равновесию сил притяжения (между разноименно заряженными ионами) и отталкивания (между отрицательно заряженными электронными оболочками ионов).

В зависимости от предполагаемого типа межатомных взаимодействий используются разные системы кристаллохимических радиусов, среди которых наиболее известными являются:

- ♦ система атомных радиусов *Слэтера* с усредненными значениями радиусов в кристаллах;
- ♦ система атомных радиусов *Р. Шеннона* и *Ч. Прюитта*, включающая ионные радиусы в структурах неорганических соединений (см. ниже табл. 6.6);
- ♦ система ковалентных радиусов;
- ♦ система межмолекулярных (ван-дер-ваальсовых) радиусов, характеризующих размеры атомов в направлении ван-дер-ваальсовых связей между молекулами.

6.8.1. Металлические радиусы

Первые определения эффективных радиусов были проведены У. Л. Брэггом после первых расшифровок кристаллических структур. Наиболее просто задача определения эффективных радиусов решилась для атомов металлов. Для этого достаточно было разделить пополам расстояние между соседними атомами, полученное в результате рентгеноструктурного анализа (в предположении, что сферы соседних атомов контактируют между собой). Так, для структуры меди, в которой атомы располагаются в узлах гранцентрированной кубической ячейки, межатомные расстояния $\text{Cu}-\text{Cu} = 2,55 \text{ \AA}$, откуда радиус атома Cu равен $1,28 \text{ \AA}$. Расстояние $\text{Cu}-\text{Cu}$ нетрудно получить, воспользовавшись значением параметра $a = 3,61 \text{ \AA}$ элементарной ячейки кубической структуры меди (рис. 6.89):

$$r_{\text{Cu}} = \frac{a\sqrt{2}}{4} = 1,28 \text{ \AA}.$$

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

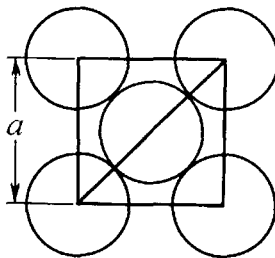


Рис. 6.89. К определению металлических радиусов; a — параметр кубической элементарной ячейки структуры Cu

расстояния, а следовательно, и радиус центрального атома также уменьшаются. Так, по Р. Шеннону, $r_{\text{Na}^+} = 1,13 \text{ \AA}$ при КЧ = 4 и $1,53 \text{ \AA}$ при КЧ = 12. Таблицы металлических радиусов составлены для КЧ = 6 (табл. 6.5), поскольку для структур металлов характерны плотнейшие упаковки. Для структур с другими координационными числами при определении радиусов атомов необходимо пользоваться таблицей поправок, вводимых в соответствии с тем или иным КЧ (табл. 6.4).

Из анализа таблицы Менделеева (табл. 6.5) можно увидеть зависимость атомного радиуса от номера химического элемента. Максимальные значения радиусов имеют атомы щелочных металлов. С увеличением числа внешних электронов атомный радиус резко уменьшается (но в конце периода, особенно у инертно-газовых элементов, вновь возрастает). Также наблюдается и рост атомного радиуса с увеличением периода (хотя он не столь ярко выражен). Это показывает зависимость атомного радиуса атомов в большей степени от строения внешней оболочки, чем от полного числа электронов в атоме.

Таблица 6.4

Поправки к металлическим радиусам атомов в зависимости от их координационного окружения

КЧ	Металлический радиус, %
12	100
8	98
6	96
4	88

6.8.2. Ионные радиусы

Для расчета радиусов атомов в структурах с ионной связью также можно воспользоваться рассмотренной выше геометрической схемой. Но если структуры металлов состоят из атомов одного сорта, то в структурах ионных соединений участвуют ионы разного заряда и, как правило, разного размера, что существенно затрудняет расчет доли межатомного расстояния, приходящейся на каждый ион.

Для вычисления ионных радиусов атомов всех элементов необходимо сначала определить хотя бы один из них и далее, используя *правило аддитивности* $R_{\text{AB}} = r_{\text{A}} + r_{\text{B}}$, рассчитать все остальные, вычитая из значения межатомного расстояния величину известного радиуса.

Согласно ионной модели В. Коссея (1927 г.), отрицательные частицы — электроны, отрываясь от одного атома и тем самым превращая его в катион (К), переносятся к другому атому, сообщая ему отрицательный заряд (делая его анионом (А)) и этим увеличивая его размер.

Атомные (0) и ионные радиусы

Период	Подгруппа								
	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa	
1									
2	Li <i>литий</i> 0 1,46 1+ 0,76	Be <i>бериллий</i> 0 0,98 2+ 0,45							
3	Na <i>натрий</i> 0 1,66 1+ 1,02	Mg <i>магний</i> 0 1,45 2+ 0,72							
4	K <i>калий</i> 0...2,08 1+ 1,38	Ca <i>кальций</i> 0 1,83 2+ 1,00	Sc <i>скандий</i> 0 1,51 3+ 0,75	Ti <i>титан</i> 0 1,37 3+ 0,67 4+ 0,61	V <i>ванадий</i> 0 1,26 3+ 0,64 5+ 0,54	Cr <i>хром</i> 0 1,22 2+ 0,80 3+ 0,62 6+ 0,44	Mn <i>марганец</i> 0 1,20 2+ 0,83 3+ 0,65 4+ 0,53 6+ 0,26 (кч=4)	Fe <i>железо</i> 0 1,18 2+ 0,78 3+ 0,65 6+ 0,25	Co <i>кобальт</i> 0 1,17 2+ 0,75 3+ 0,61
5	Rb <i>рубидий</i> 0 2,22 1+ 1,52	Sr <i>стронций</i> 0 2,00 2+ 1,18	Y <i>иттрий</i> 0 1,69 3+ 0,90	Zr <i>цирконий</i> 0 1,50 4+ 0,72	Nb <i>ниобий</i> 0 1,38 5+ 0,64	Mo <i>молибден</i> 0 1,32 4+ 0,65 6+ 0,59	Tc <i>технеций</i> 0 1,29	Ru <i>рутений</i> 0 1,25 4+ 0,62 8+ 0,36 (кч=4)	Rh <i>родий</i> 0 1,26 3+ 0,67 4+ 0,60
6	Cs <i>цезий</i> 0 2,41 1+ 1,67	Ba <i>барий</i> 0 2,07 2+ 1,35	La <i>лаантан</i> 0 1,76 3+ 1,03 4+ 0,76	Hf <i>гафний</i> 0 1,49 4+ 0,71	Ta <i>тантал</i> 0 1,38 5+ 0,64	W <i>вольфрам</i> 0 1,33 4+ 0,66 6+ 0,60	Re <i>рений</i> 0 1,30 7+ 0,53	Os <i>осмий</i> 0 1,27 4+ 0,63 8+ 0,39 (кч=4)	Ir <i>иридий</i> 0 1,28 3+ 0,68 4+ 0,63
7	Fr <i>франций</i> 0 2,52 1+ 1,80	Ra <i>радий</i> 0 2,19 2+ 1,48 (кч=8)	Ac <i>актиний</i> 0 1,91 3+ 1,12						
Лантаниды			Ce <i>церий</i> 0 1,74 3+ 1,01 4+ 0,87	Pr <i>празеодим</i> 0 1,73 3+ 0,99 4+ 0,85	Nd <i>неодим</i> 0 1,73 2+ 1,29 (кч=8) 3+ 0,98	Pm <i>прометий</i> 0 1,72 3+ 0,97	Sm <i>самарий</i> 0 1,71 2+ 1,22 (кч=7) 3+ 0,96	Eu <i>европий</i> 0 1,89 2+ 1,17 3+ 0,95	
Актиниды			Th <i>торий</i> 0 1,70 4+ 0,94	Pa <i>протактиний</i> 0 1,54 3+ 1,04 4+ 0,90	U <i>уран</i> 0 1,45 3+ 1,03 4+ 0,89 5+ 0,76 6+ 0,73	Np <i>нептуний</i> 0 1,43	Pu <i>плутоний</i> 0 1,42	Am <i>америций</i> 0 1,41	

Таблица 6.5

элементов для КЧ = 6

Подгруппа								
	Iв	IIв	IIIв	IVв	Vв	VIв	VIIв	VIIIв
							H водород 0 0,25 1- 1,36	He гелий 0 1,50
			B бор 0 0,88 3+ 0,27	C углерод 0 0,77 4+ 0,16	N азот 0 0,70 3- 1,48 (кч=4) 3+ 0,16 5+ 0,13	O кислород 0 0,66 2- 1,36 (ОН)1- 1,37	F фтор 0 0,64 1- 1,33 7+ 0,08	Ne неон 0.....1,57
			Al алюми- ний 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	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 (кч=3) 7+ 0,27	Ar аргон 0 1,88
Ni никель 0 1,16 2+ 0,69 3+ 0,60	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	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 (кч=4, кв) 5+ 0,31 7+ 0,39	Kr криптон 0 2,02
Pd палладий 0 1,29 2+ 0,86 3+ 0,76 4+ 0,62	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 (кч=8) 4+ 0,69	Sb сурьма 0 1,36 3- 2,08 3+ 0,76 5+ 0,60	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
Pt платина 0 1,31 2+ 0,80 4+ 0,63	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	Po полоний 0 1,40 4+ 0,94 6+ 0,67	At астат 0 1,39 7+ 0,62	Rn радон
Gd гадолиний 0 1,71 3+ 0,94	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	Tu тулий 0 1,66 3+ 0,88	Yb иттербий 0 1,74 2+ 1,02 3+ 0,87	Lu лютеций 0 1,65 3+ 0,86	
Cm кюрий	Bk берклий	Cf калифорний	Es эйш- тейний	Fm фермий	Md менделевий	No нобелий	Lr лоуренсий	

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 (рис. 6.90) нетрудно рассчитать радиусы анионов r_A , поделив пополам полученные с помощью рентгеноструктурного анализа расстояния n между ними, а затем вычислить и радиус меньшего катиона r_K в предположении, что он контактирует со всеми окружающими его анионами: $r_A = n/2$, откуда

$$r_K = r_A \sqrt{2} - r_A = r_A(\sqrt{2} - 1).$$

В 1926 г. В. М. Гольдшмидт составил свою систему ионных радиусов, в основу которой были положены значения радиусов ионов F^- ($r = 1,33 \text{ \AA}$) и O^{2-} ($r = 1,32 \text{ \AA}$), определенные экспериментально Вазашерной. Позднее системы ионных радиусов были предложены Л. Полингом (1927 г.), Н. В. Беловым и Г. Б. Бокием (1954 г.). В настоящее время кристаллохимики пользуются системой ионных радиусов Р. Шеннона и Ч. Приюитта (1970 г.), учитывающей тенденцию возрастания размеров радиусов с ростом координационного окружения атома (см. табл. 6.4).

Все предложенные ранее таблицы ионных радиусов составлены для наиболее распространенного для катионов координационного числа 6 и снабжены таблицами поправок (табл. 6.6).

Таблица 6.6

**Поправки на координационное число
для определения ионных радиусов**

КЧ	Ионный радиус, %
12	112
8	103
6	100
4	94

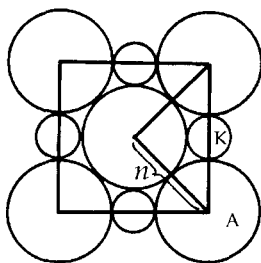


Рис. 6.90. К определению ионных радиусов (метод Ланде)

Как хорошо видно из таблицы ионных радиусов (см. табл. 6.4), радиусы анионов значительно превышают радиусы катионов. Для атомов химических элементов с переменной валентностью характерно уменьшение значений их ионных радиусов с ростом заряда иона.

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 из шаров, соотношение размеров которых соответствует относительной величине ионных радиусов (рис. 6.91).

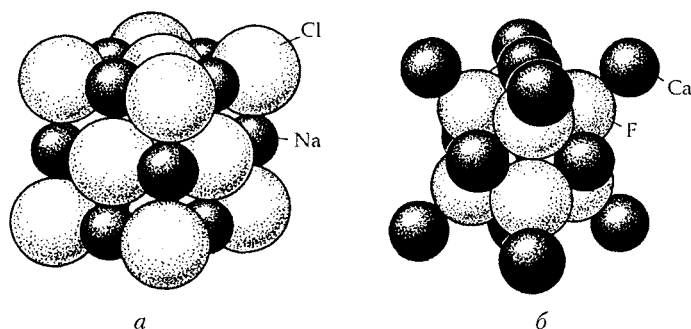


Рис. 6.91. Модели кристаллических структур галита NaCl (а) и флюорита CaF₂ (б). Выдержаны относительные размеры ионов

6.8.3. Геометрические пределы устойчивости кристаллических структур

Относительные размеры атомов (анионов и катионов) являются основным фактором возникновения структур того или иного рода, так как в соответствии с *первым правилом Полинга* (сформулированным еще в 1929 г. для ионных структур) *координационный полиэдр из анионов (А) образуется вокруг каждого катиона (К), при этом расстояние К–А определяется суммой их радиусов, а координационное окружение катиона — отношением радиусов $r_K : r_A$* .

Структура кристалла считается устойчивой лишь в том случае, когда каждый ион соприкасается с ионом противоположного знака, при этом одинаково заряженные ионы удалены друг от друга. Из рис. 6.91а видно, что в структуре NaCl одноименные ионы Na⁺ раздвинуты, тогда как сферы разноименных — Na⁺ и Cl⁻ — касаются друг друга.

Если, оставив неизменными размеры анионов (рис. 6.92а), постепенно уменьшать размер катионов, то в момент соприкосновения сфер анионов (рис. 6.92б) структура становится менее устойчивой. При дальнейшем уменьшении размеров центрального катиона структура становится неустойчивой (катион как бы болтается в пустоте), что может повлечь за собой ее перестройку с уменьшением КЧ_К, при котором катион раздвигает

соседние анионы и структура вновь становится устойчивой. В нашем случае (рис. 6.92в–д) один из анионов удалится от катиона и КЧ последнего понизится до 3.

Таким образом, нетрудно рассчитать *пределы устойчивости кристаллических структур*, т. е. соотношение радиусов катиона и аниона в момент их касания (рис. 6.92б). Такие расчеты были проведены математиком А. Магнусом (1922 г.). Позднее В. М. Гольдшмидт использовал их (1926 г.) при составлении таблицы геометрических пределов устойчивости ионных структур, и они стали известны как *правило Магнуса–Гольдшмидта*, вошедшее в сформулированный Гольдшмидтом *основной закон кристаллохимии*, который гласит: *структура кристалла определяется числом атомов (ионов или молекул), соотношением их размеров и их поляризационными свойствами*.

В качестве примера рассчитаем предел устойчивости структур с КЧ = 6. На рис. 6.93 показано сечение октаэдра, перпендикулярное одной из осей 4-го порядка, проведенное через центры тяжести ионов. 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 соединение с КЧ = 6 будет устойчиво, при этом число 0,41 будет нижним пределом устойчивости таких структур. Тогда верхним пределом устойчивости 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 устойчивости для структур с КЧ = 4 (табл. 6.7). Поэтому вопрос о переходе к структуре с более высоким координационным числом нужно решать с учетом энергетических факторов.

Рассмотрим несколько примеров. Так, в структуре NaCl ($r_{Na} = 1,02 \text{ \AA}$, $r_{Cl} = 1,81 \text{ \AA}$) отношение $r_{Na} : r_{Cl} = 0,56$ попадает в интервал 0,41–0,73, т. е. в область существования структур с КЧ = 6. Для структуры CsCl ($r_{Cs} = 1,72 \text{ \AA}$, $r_{Cl} = 1,81 \text{ \AA}$) отношение $r_{Cs} : r_{Cl} = 0,95$ указывает на КЧ = 8.

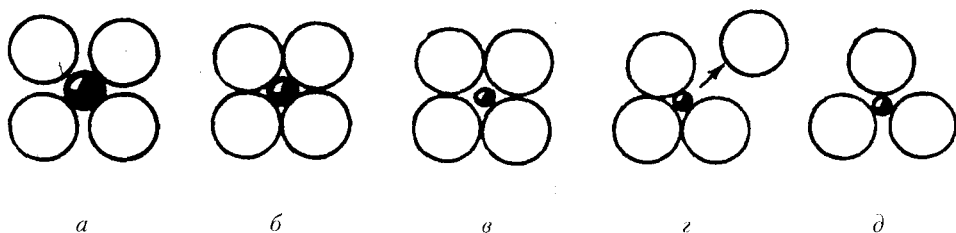


Рис. 6.92. Схема перестройки структуры с изменением координационного числа катиона в зависимости от его радиуса

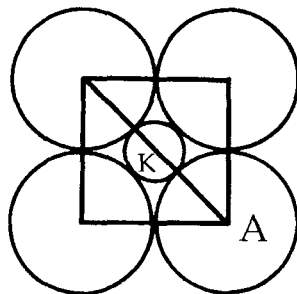


Рис. 6.93. К расчету нижнего предела устойчивости структур с КЧ = 6

Таблица 6.7

**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 и выше

6.8.4. Ковалентные радиусы

В случае с ковалентной связью, т. е. обобществлением пар электронов и, как результат, перекрывания электронных оболочек одинаковых или близких по свойствам атомов, говорить об их сферической форме некорректно. Поэтому термин «радиус» еще более условен, чем при других типах связи.

Ковалентные радиусы нетрудно определить для элементов, образующих простые вещества с ковалентной связью. Например, в молекулярной структуре хлора ковалентный радиус атома Cl можно получить, разделив пополам межатомное расстояние Cl–Cl в двухатомной молекуле Cl₂.

Однако следует иметь в виду, что при определении ковалентных радиусов (табл. 6.8) следует учитывать способность некоторых элементов образовывать за счет бокового перекрывания орбит кратные связи, уменьшающие расстояния между атомами. Например, ковалентные радиусы атомов C, N, O, S для двойных связей сокращаются на 12–14 %, для тройных — на 20–22 % по сравнению с одинарной

связью (табл. 6.9). 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.

Таблица 6.8

Ковалентные радиусы, Å

Подгруппы				
IIIв	IVв	Vв	VIв	VIIв
				H 0,37
B 0,83	C 0,77	N 0,74	O 0,73	F 0,71
	Si 1,17	P 1,10	S 1,04	Cl 0,99
		As 1,21	Se 1,17	Br 1,14
			Te 1,37	I 1,33

Таблица 6.9

Поправки на кратность ковалентной связи для атомов C, N, O, S

Кратность связи	Длина связи, %
1	100
2	86
3	78

6.8.5. Ван-дер-ваальсовы радиусы

В кристаллах благородно-газовых элементов, имеющих по своей природе завершенную оболочку, и многих органических соединений, валентные оболочки атомов которых заполнены за счет других связей, атомы и молекулы объединены слабыми ван-дер-ваальсовыми (межмолекулярными) связями, отражающими взаимодействие валентно-несвязанных атомов. Возникшие между такими атомами остаточные силы и отражают ван-дер-ваальсовы радиусы, которые были получены из анализа множества структур с подобным типом связи. Молекулярные связи значительно превышают ковалентные (табл. 6.10).

В заключение следует отметить, что знание размеров атомов позволяет ответить на многие кристаллохимические вопросы. Например, можно

Таблица 6.10

Ван-дер-ваальсовы радиусы, Å

Подгруппы				
IVB	VB	VIB	VIB	VIIIb
			H 1,16	He 1,22
C 1,71	N 1,50	O 1,29	F 1,40	Ne 1,60
		S 1,84	Cl 1,90	Ar 1,92
			Br 1,95	Kr 1,98
			I 2,10	Xe 2,18

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.

Согласно общепринятой точке зрения признаком межатомного взаимодействия является изменение электронной плотности в пространстве между ядрами атомов. В настоящее время кристаллохимии, используя данные прецизионных рентгеновских исследований, получили возможность определения реальных размеров атомов на основе анализа карт распределения электронной плотности, на которых можно «увидеть» не только размеры и конфигурацию электронной оболочки атома, но и положение валентных электронов, участвующих в связи того или иного типа.

6.9. ОСНОВНЫЕ КАТЕГОРИИ КРИСТАЛЛОХИМИИ

В процессе изучения внешней формы, структуры, химического состава и свойств кристаллов исследователями была подмечена их чуткая реакция на малейшие изменения 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.

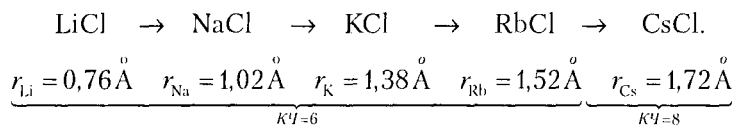
Анализ накопленного большого фактического материала позволил выявить многие особенности строения кристаллических веществ и сформулировать основные кристаллохимические понятия, охватывающие всю сумму эмпирических фактов и закономерностей, в результате обобщения которых были выявлены основные категории этой науки: *морфотропия, полиморфизм, политипия и изоморфизм.*

6.9.1. 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** (от греч. *морфо* (морф) — форма, *тропос* (тропос) — изменение).

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 при резком изменении состава (соотношения размеров атомов, типа химической связи и т. д.) приводит к скачкообразному, но закономерному изменению кристаллической структуры.**

В качестве примера рассмотрим соединения с типом химической формулы AX — ряд хлоридов щелочных металлов:



В этом ряду первые четыре соединения относятся к структурному типу NaCl, переход к CsCl сопровождается резким изменением структурного типа: если первая группа характеризуется КЧ = 6 для катионов, то для CsCl КЧ_{Cs} = 8.

В приведенном ряду химически родственных ионных соединений постепенное увеличение размера катиона при неизменном анионе Cl⁻ ($r_{\text{Cl}} = 1,81 \text{ \AA}$) приводит к увеличению отношений $r_{\text{K}} : r_{\text{A}}$, при этом для части ряда от Li до Rb эти отношения ($r_{\text{Li}} : r_{\text{Cl}} = 0,42$; $r_{\text{Na}} : r_{\text{Cl}} = 0,56$; $r_{\text{K}} : r_{\text{Cl}} = 0,76$; $r_{\text{Rb}} : r_{\text{Cl}} = 0,84$) не выходят из области устойчивости структур с КЧ = 6, тогда как для CsCl это отношение ($r_{\text{Cs}} : r_{\text{Cl}} = 0,95$) приводит к структуре с КЧ = 8.

Интересен в этом отношении ряд соединений с типом химической формулы AX₂ — морфотропный ряд оксидов IV группы таблицы Менделеева, в котором наблюдается перестройка структуры при каждой замене катиона на больший по размеру (при неизменном ионе O²⁻, $r_{\text{O}} = 1,36 \text{ \AA}$):

$\text{CO}_2 (\text{CO}_3)^{2-}$	$- r_{\text{C}} = 0,16 \text{ \AA}$,	КЧ = 2 (3),
SiO_2	$- r_{\text{Si}} = 0,40 \text{ \AA}$,	КЧ = 4,
GeO_2	$- r_{\text{Ge}} = 0,53 \text{ \AA}$,	КЧ = 4 (6),
TiO_2	$- r_{\text{Ti}} = 0,61 \text{ \AA}$,	КЧ = 6,
ThO_2	$- r_{\text{Th}} = 0,94 \text{ \AA}$,	КЧ = 8.

Обратим внимание на то, что морфотропный скачок может «маркироваться» в таком ряду некоторым (одним!) соединением, для которого наблюдаются две структурные формы (модификации). Такое явление В. М. Гольдшмидтом названо *автоморфotropией* (ср. ниже «полиморфизм»). Так, для GeO_2 характерны два структурных типа: при $\text{КЧ}_{\text{Ge}} = 4$ наследуется структурный тип SiO_2 , а при $\text{КЧ} = 6$ — структурный тип рутила TiO_2 . Это же явление можно проследить и в морфотропном ряду карбонатов двухвалентных металлов:

MgCO_3 (магнезит)	$- r_{\text{Mg}} = 0,72 \text{ \AA}$,	
ZnCO_3 (смитсонит)	$- r_{\text{Zn}} = 0,74 \text{ \AA}$,	
FeCO_3 (сидерит)	$- r_{\text{Fe}} = 0,78 \text{ \AA}$,	
MnCO_3 (родохрозит)	$- r_{\text{Mn}} = 0,83 \text{ \AA}$,	
CaCO_3 (кальцит)	$- r_{\text{Ca}} = 1,00 \text{ \AA}$,	$\leftrightarrow \text{CaCO}_3$ (арагонит),
	$r_{\text{Sr}} = 1,18 \text{ \AA}$,	— SrCO_3 (стронцианит)
	$r_{\text{Pb}} = 1,19 \text{ \AA}$,	— PbCO_3 (церуссит),
	$r_{\text{Ba}} = 1,35 \text{ \AA}$,	— BaCO_3 (витерит).

Если первая половина ряда, включая кальцит, характеризуется $\text{КЧ}_{\text{Me}} = 6$, то вторая, начиная с арагонита, — $\text{КЧ}_{\text{Me}} = 9$.

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 ($\text{КЧ} = 4$), характерный для первых четырех членов ряда, сменяется структурным типом галита NaCl ($\text{КЧ} = 6$) для кристаллов AgF .

6.9.2. Полиморфизм

Явление *автоморфotropии*, т. е. существования 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* (от греч. *πολυ* — много, *μορφή* — форма). Следует отметить, что впервые это явление обнаружил и описал *Клатрот* (1798 г.) для кристаллов кальцита и арагонита, имеющих одинаковый химический состав — CaCO_3 .

Полиморфизм — одно из основных свойств кристаллического вещества, заключающееся 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. Скорость полиморфного перехода определяется величиной энергетического барьера, который, в свою очередь, зависит от числа и характера связей, разрывающихся при переходе от одной структуры к другой.

Полиморфизм простых веществ, т. е. существование разных структур, образованных одним химическим элементом (например, S, C, P и др.), называют *аллотропией*, например: алмаз и графит, модификации Fe. Для обозначения различных полиморфных модификаций одного и того же соединения принято использовать буквенные обозначения α , β , γ и т. д. Так, для железа известны модификации: α -Fe, β -Fe, γ -Fe, σ -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) (от греч. *энантиос* (εναντιος) — противоположный, *тропос* (τροπή) — изменение) и *монокотропные* (необратимые).

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 в равновесии. Это превращение обратимо: ниже температуры перехода устойчива одна модификация, выше — другая.

Например, известны две полиморфные модификации серы: ромбическая и моноклинная. Превращение одной модификации в другую происходит при $T = 95,6^\circ \text{C}$: охлаждение ниже этой температуры приводит к ромбической структуре, нагревание — к моноклинной. Или структура CsCl, при обычной температуре относящаяся к кубической α -модификации (*P*-решетка Браве), после нагревания до $T = 445^\circ \text{C}$ переходит также в кубическую β -модификацию, но со структурой типа NaCl (*F*-решетка Браве). Переход энантиотропен, т. е. обратим.

Для кварца SiO_2 также известны две полиморфные модификации: низкотемпературная (α -кварц) и высокотемпературная (β -кварц). Переход одной модификации в другую происходит легко при $T = 573^\circ \text{C}$ с повышением симметрии от тригональной (32) α -кварца до гексагональной (622) β -кварца.

Если перестройка структуры совершается быстро, то внешняя форма кристалла «не успевает» за изменением структуры и остается неизменной — образуется *параморфоза* (*псевдоморфоза*) (от греч. *пара* (παρά) — около, *морфосис* (μορφωσις) — образование). Если замещение происходит без изменения химического состава, т. е. одна модификация

заменяется другой, то этот частный случай называется *параморфизмом* (например, параморфизм кальцита по арагониту). Если же замещение происходит с привнесом или выносом некоторых элементов, то такая *псевдоморфоза* происходит в результате химических реакций.

Образование псевдоморфоз свидетельствует о неустойчивости первоначально образовавшейся фазы в изменившейся физико-химической обстановке и замене ее более устойчивой фазой. Изучение псевдоморфоз дает ценную информацию о геологической истории породы, температуре и давлении, при которых происходил переход от одной модификации к другой. 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. Такие переходы необратимы, точнее, обратный переход может осуществиться лишь при разрушении структуры — через жидкое или газообразное состояние.

Например, одна из модификаций CaCO_3 — арагонит — при нагревании выше 400°C при нормальном давлении переходит в другую — кальцит. Однако охлаждение последнего к образованию арагонита не приводит. Аналогично из двух известных модификаций углерода — графита и алмаза, связанных монотропным переходом, — неустойчив алмаз, который при повышенных температурах превращается в графит. Однако подобные превращения практически настолько замедленны, что при обычных P, T -условиях существуют обе модификации.

Полиморфные превращения можно классифицировать *по структурному признаку*, выделяя несколько типов превращений: переходы, в которых *не затронута первая координационная сфера* вокруг атомов, и *переходы с ее изменением*.

К примеру, при переходе от ромбической модификации серы к моноклинной, структуры которых образованы восьмичленными кольцами из атомов S, изменяется лишь их взаимное расположение. К этому же типу относятся и полиморфные превращения TiO_2 . Во всех четырех известных модификациях этого соединения атомы Ti окружены по октаэдру шестью атомами кислорода, образующими в их структурах плотнейшие упаковки, половина октаэдрических пустот которых заполнена атомами Ti. Структуры модификаций TiO_2 различаются слоистостью плотнейших упаковок и мотивами заполнения октаэдрических пустот (рис. 6.94): в структуре рутила — гексагональная плотнейшая упаковка, анатаза — кубическая, брукита — четырехслойная; в четвертой, синтетической модификации, так же как в рутиле, — гексагональная упаковка. Однако если в рутиле Ti-октаэдры выстроены в прямолинейные колонки, то в остальных они зигзагообразны (см. рис 6.70, 6.71).

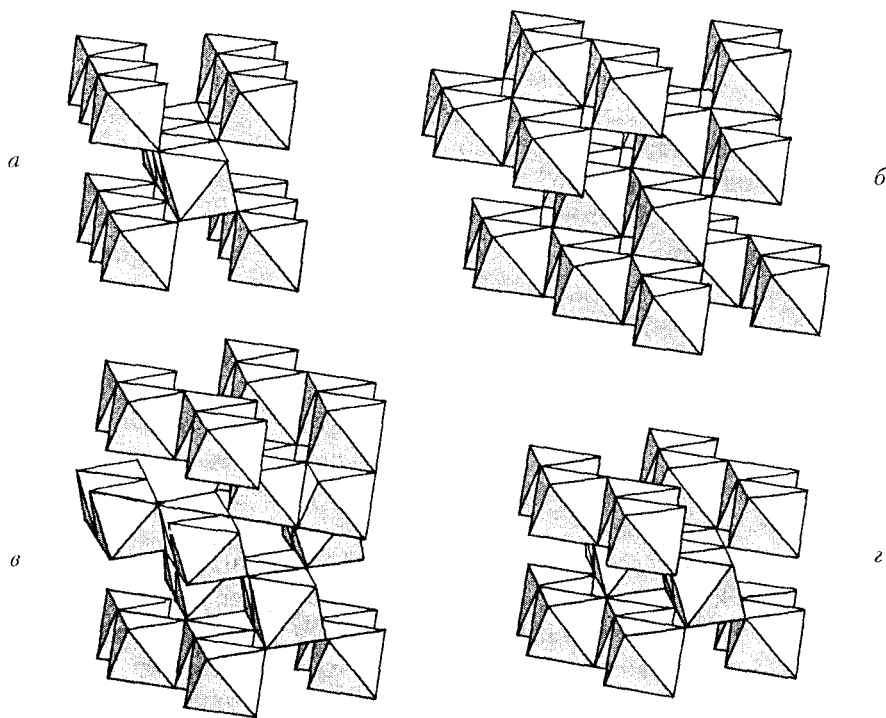


Рис. 6.94. Полиморфные модификации TiO_2 : *a* – рутил, *б* – анатаз, *в* – брукит, *г* – синтетическая

Другой тип полиморфизма предполагает *изменение первой координационной сферы*. К этому типу относится переход между графитом и алмазом, при котором гетеродесмическая слоистая структура графита ($\text{КЧ}_\text{C} = 3$) с ковалентными связями между атомами в слоях и ван-дер-ваальсовыми между слоями переходит в гомодесмическую структуру алмаза ($\text{КЧ}_\text{C} = 4$) с чисто ковалентной связью; между низкотемпературной модификацией $\alpha\text{-Fe}$ ($\text{КЧ}_\text{Fe} = 8$) и высокотемпературной $\gamma\text{-Fe}$ ($\text{КЧ}_\text{Fe} = 12$); между модификациями оксида германия GeO_2 , одна из которых при нормальных условиях относится к структурному типу рутила ($\text{КЧ}_\text{Ge} = 6$), а другая – высокотемпературная – подобна кварцу ($\text{КЧ}_\text{Ge} = 4$).

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 тяжести групп (гантелей) CN совпадают с позициями ионов Cl (рис. 6.95). Ориентация гантелей CN обуславливает ромбическую симметрию этого кристалла. При повышении температуры гантели CN начинают свободно вращаться вокруг своего центра тяжести, имитируя

тем самым сферическую симметрию группы, что повышает симметрию всей структуры кристалла NaCN до кубической модификации со структурным типом NaCl.

Структуры гидроксидов, например KOH и NaOH, как правило, относительно низкосимметричны за счет присутствия диполей OH⁻. Однако симметрия их высокотемпературных модификаций повышается благодаря вращению диполей.

Изменение симметрии при полиморфных переходах может быть связано не только с вращением групп атомов, возникающим при повышении температуры, но и с зависящей от температуры степенью упорядочения атомов в определенных позициях, обусловленной различной скоростью кристаллизации.

Например, структуры минералов герсдорфита NiAsS и кобальтина CoAsS построены подобно структуре пирита FeS₂ (см. рис. 6.87): атомы Ni (Co) расположены в позициях Fe, гантели [As-S] занимают позиции гантелей [S-S] пирита. В природных образцах обнаружены кристаллы данных минералов одинакового состава, но с разной точечной симметрией: $m\bar{3}$ (как у пирита) и 23. Данные структурных расшифровок показали, что повышенная симметрия структур минералов обязана беспорядочному заполнению позиций As и S в гантелях, обусловленному быстрой кристаллизацией минералов из расплава, при которой указанные атомы не успевают расположиться в позициях структур закономерно. Если же охлаждение идет медленно (соответственно, замедляется и процесс кристаллизации), то происходит упорядочение расположения атомов As и S в гантелях, что понижает симметрию структур кристаллов до точечной группы 23. Известны также структуры средней степени упорядоченности.

Нечто подобное наблюдается и в кристаллических структурах полевых шпатов, где разупорядоченное расположение атомов Si и Al указывает на высокую скорость кристаллизации магматического расплава, тогда

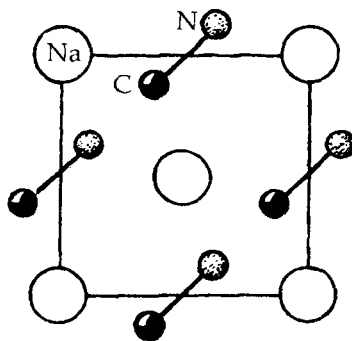


Рис. 6.95. План структуры NaCN

как упорядоченное — на длительный отжиг, т. е. медленное остывание магматического очага. Симметрия кристаллов в этом случае оказывается пониженной — триклинной или моноклиной.

Таким образом, степень упорядоченности атомов в кристаллических структурах минералов может служить для геологов одним из факторов, указывающих на условие минералообразования, — скорость протекания процессов кристаллизации. И сами минералы в этом случае являются *геологическими спидометрами*.

6.9.3. Политипия

К полиморфным превращениям без изменения первой координационной сферы вокруг атомов (координационных чисел) формально примыкает *политипия* — такие превращения, при которых неизменными сохраняются целые участки структур. Чаще всего это слои, иногда цепочки. Превращения заключаются в различной ориентации (комбинации) относительно друг друга указанных фрагментов структур в разных политипных модификациях.

В качестве примера можно рассмотреть политипы — различные модификации — CdI_2 (рис. 6.96). Валентно-насыщенные пакеты CdI_2 — слои из CdI_6 -октаэдров — чередуются со слоями вакантных октаэдрических пустот в структурах, построенных по закону различных плотнейших упаковок. Наиболее известными примерно из 70 модификаций этого соединения являются политипы с двух-, (см. рис. 6.65), трех-, четырех- и шестислойными плотнейшими упаковками, самая многослойная из них содержит 64 слоя.

По нескольким десяткам политипных модификаций описано для таких каркасных структур, как карборунд SiC и ZnS . В структурах всех этих политипов атомы Si и Zn занимают тетраэдрические пустоты одной ориентации в плотнейших упаковках различной слойности, создаваемых атомами C и S соответственно. При этом с изменением числа слоев, приходящихся на одну элементарную ячейку гексагональных структур таких политипов, изменяется лишь параметр c , тогда как параметр a ($= b$) остается неизменным.

Явление политипии широко распространено среди слоистых силикатов (слоды, хлориты); существуют политипные модификации углерода и многих других минералов со слоистыми структурами.

К настоящему времени явление политипии 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 они существенно различаются (некоторые исследователи рассматривают политипы как особый случай

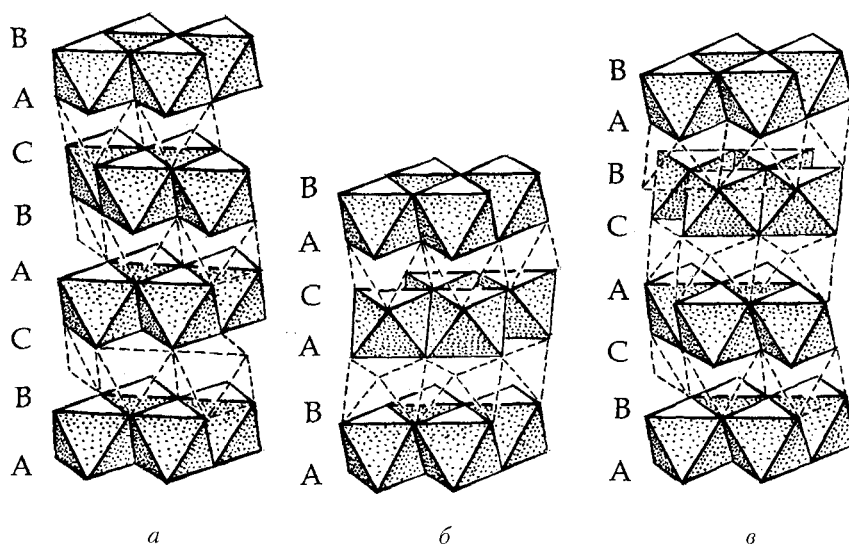


Рис. 6.96. Полиэдрические модели различных политипных модификаций CdI_2 :
 а — четырехслойной; б — шестислойной; в — трехслойной

двухмерного полиморфизма). 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 политипы 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. политипные модификации почти не отличаются своими физико-химическими свойствами.

6.9.4. Изоморфизм

Понятие *изоморфизма* (от греч. *изос* (ισος) — равный, *морфос* (μορφη) — форма) связано с именем немецкого химика и кристаллографа Э. Митчерлиха, 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 и вещества смешанного состава. Открытое явление Митчерлих назвал изоморфизмом, подразумевая под этим *равноформенность равноформульных кристаллов*.

Молодой Д. И. Менделеев в своей кандидатской диссертации «Изоморфизм в связи с другими отношениями кристаллической формы к составу» (1855 г.) указал на громадное значение этого открытия, так как понимание явления изоморфизма даст возможность судить о сходстве и различии соединений, устанавливать закономерности, связывающие кристаллическую форму и химический состав соединений.

Почти через 70 лет после Митчерлиха нидерландский физикохимик Я. Х. Вант-Гофф, изучая кристаллические фазы переменного состава, назвал такие смешанные кристаллы *твердыми растворами*, и термин «изоморфизм» стал обозначать не только равномерность, но и способность веществ давать смешанные кристаллы — *изоморфные смеси*, в структурах которых атомы одних элементов располагаются в позициях других. Это явление названо *изоморфным замещением*. Причем вначале считалось, что только изоморфные (равномерные) вещества способны давать твердые растворы.

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 $Mg_2[SiO_4]$ и фаялит $Fe_2[SiO_4]$ являются крайними членами другого изоморфного ряда — ряда оливинов. 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 назван *совершенным*.

Если же два изоморфных вещества способны давать кристаллы ограниченной смесимости, то в этом случае говорят о *несовершенном изоморфизме*. В качестве примера можно рассмотреть два минерала — кальцит $CaCO_3$ и магнезит $MgCO_3$, которые имеют одинаковые структуры. Однако непрерывных твердых растворов Ca и Mg не образуют, существует предел растворимости. При этом максимальное количество одного вещества (B), которое может «раствориться» в структуре другого (A), характеризуется *изоморфной емкостью* структуры A по отношению к данной изоморфной примеси B при определенных внешних условиях состояния системы, т. е. при заданных *T* и *P*.

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 (с одинаковой структурой) 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, хотя и относятся к одному структурному типу сфалерита, но смешанных кристаллов не дают.

Таким образом, под *изоморфизмом* в современном смысле понимают *способность веществ образовывать ограниченные или непрерывные ряды твердых растворов — смешанные кристаллы — независимо от того, одинаковые или различные структуры имеют исходные компоненты*. Поскольку современная термодинамика трактует способность соединений образовывать твердые растворы с общих позиций минимума свободной

энергии, то «судьба» минералов определяется тем, выгодно ли энергетически их существование в виде чистых соединений, или же выигрыш свободной энергии обеспечивается нахождением минерала в форме твердого раствора.

Основным условием существования изоморфных замещений является близость размеров замещающих друг друга частиц (атомов, ионов, групп атомов, молекул). Было подмечено, что изоморфные замещения протекают легко, если различия в радиусах ионов (частиц) не превышает 15 % от меньшего из них. Однако эта цифра, полученная на основании эмпирических данных В. М. Гольдшмидтом, имеет лишь ориентировочное значение.

Проиллюстрируем сказанное на примере ряда галогенидов щелочных металлов:

$$\text{KCl и KBr} \left(\frac{r_{\text{Br}^-} - r_{\text{Cl}^-}}{r_{\text{Cl}^-}} = 8\% \right) - \text{совершенный изоморфизм;}$$

$$\text{KCl и KI} \left(\frac{r_{\text{I}^-} - r_{\text{Cl}^-}}{r_{\text{Cl}^-}} = 21\% \right) - \text{ограниченный изоморфизм;}$$

$$\text{KCl и NaCl} \left(\frac{r_{\text{K}^+} - r_{\text{Na}^+}}{r_{\text{Na}^+}} = 35\% \right) - \text{изоморфизм отсутствует.}$$

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.

Изменение пределов замещения с повышением температуры позволяет оценить температуру образования минерала по его составу. И если для данного соединения известна зависимость пределов замещения от T и P , состав природного образца можно рассматривать как индикатор T и P , при которых образовался минерал.

У некоторых соединений способность к полному замещению двух компонентов при высоких температурах исчезает при охлаждении. При этом охлажденный твердый раствор распадается на исходные фазы. Этот процесс называется *распадом твердого раствора*. Например, щелочные полевые шпаты при высоких температурах смешиваются в неограниченных пределах, так что любой состав в системе $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ отвечает гомогенной фазе $(\text{K, Na})\text{AlSi}_3\text{O}_8$. Однако при комнатной температуре твердые растворы промежуточного состава в этой системе распадаются на взаимопроникающие друг в друга фазы богатого натрием и богатого калием полевого шпата. Такие агрегаты называются *пертитами*.

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, простые оксиды CaO и MgO со структурным типом NaCl не дают твердых растворов. В то же время в структурах более сложного состава изоморфизм Ca и Mg возможен, т. е. *усложнение состава и (или) структуры ведет к облегчению процессов изоморфизма*. Так, существует довольно широкое замещение (хотя непрерывного ряда нет) между минералами диопсидом $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ и клиноэнстатитом $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$.

При рассмотрении возможностей изоморфных замещений необходимо также учитывать химическую природу вещества. 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. Более поздние 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* (от греч. *изос* (ισος) — одинаковый) *изоморфизма*, разновалентных — *гетеровалентного* (от греч. *гетеро* (ετερος) — разный).

Наиболее легко реализуется изовалентный изоморфизм — замещение одних атомов другими происходит без изменения общего числа атомов в структуре. Например, в группе оливинов — фаялит $\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$ и форстерит $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$, где 2Fe^{2+} замещаются на 2Mg^{2+} .

Гетеровалентный изоморфизм наблюдается в тех случаях, когда имеется возможность компенсации зарядов. Такая компенсация может осуществляться несколькими путями.

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 $[\text{AlO}_4]^{5-}$; или в другой паре — гематите Fe_2O_3 и ильмените FeTiO_3 , где 2Fe^{3+} замещаются на Fe^{2+} и Ti^{4+} .

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. В первом случае баланс валентностей достигается за счет *атома-компенсатора* с дополнительной (большей или меньшей) валентностью, во втором — за счет

удаления избыточных зарядов или привноса недостающих зарядов в те или иные позиции структуры. В качестве примера изоморфного замещения с компенсацией валентности с помощью дополнительного иона в вакантной позиции можно привести CaF_2 и LnF_3 , где замена Ca^{2+} на Ln^{3+} сопровождается входением в структуру иона F^- . Примером замещений с образованием в качестве компенсаторов валентности вакансий могут служить минералы из группы слоистых силикатов: тальк $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ и пиррофиллит $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$, где 3Mg^{2+} замещаются на 2Al^{3+} и одна позиция остается вакантной.

Исключительное значение, которое придается при изоморфных замещениях размерам атомов, выдвигает на первый план диагональные ряды, выделенные В. М. Гольдшмидтом и А. Е. Ферсманом, рассмотрение которых может ответить на многие кристаллохимические вопросы и предсказать возможные примесные компоненты в структурах минералов.

Анализ периодической системы 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 электронных оболочек с сохранением заряда ядер. Это обуславливает расположение близких по размеру атомов в направлении диагоналей таблицы — *диагональных рядов Гольдшмидта–Ферсмана* (рис. 6.97).

Наиболее важными для минералогов являются диагонали:

- ♦ $\text{Na} \rightarrow \text{Ca} \rightarrow \text{Y} \rightarrow \text{TR}$, реализующаяся при изоморфных замещениях в структурах полевых шпатов;
- ♦ $\text{Li} \rightarrow \text{Mg} \rightarrow \text{Sc}$ — в турмалинах, Li-слюдках;
- ♦ $\text{Be} \rightarrow \text{Al} \rightarrow \dots$ — в Be-минералах¹.

После открытия Re (VII гр.) с ценными электрохимическими свойствами этот элемент пытались найти в качестве изоморфной (изовалентной примеси) в Мо-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 Мо-минералов, где он и был обнаружен.

При исследовании возможных изоморфных замещений нельзя пренебрегать и вертикальными направлениями таблицы Менделеева. Так, близость размеров Zr и Hf, Nb и Ta, а следовательно, и возможность их изоморфных замещений объясняются лантаноидным сжатием,

¹ До 1930 г. минералы бериллия почти не были известны, так как при химических анализах Be, осаждаясь вместе с Al, принимался за него, и лишь с усовершенствованием методов анализа появилась возможность идентифицировать Be-минералы.

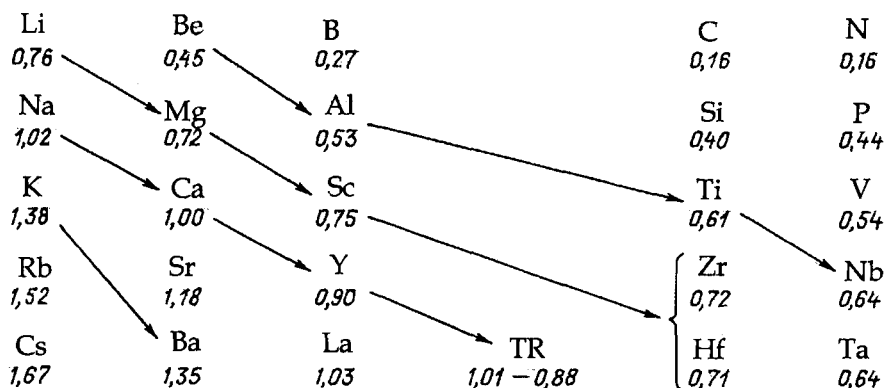


Рис. 6.97. Диагональные ряды Гольдшмидта–Ферсмана

т. е. уменьшением радиусов TR-ионов от La до Lu, благодаря чему наблюдается выравнивание размеров радиусов 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.*

Знание природы изоморфизма, т. е. смесимости веществ в твердом состоянии, имеет большое значение как для физики и химии неорганических синтетических веществ, так и для наук о Земле — минералогии и геохимии. В природе практически невозможно найти чистые кристаллические минералы, все они представляют собой смеси — твердые растворы, иногда очень сложные по составу и структуре. Именно взаимной смесимостью в твердом состоянии главным образом и обусловлено то распределение химических элементов, которое зафиксировано составом оболочек Земли, горных пород, руд, минеральных фаз.

6.10. ОСНОВЫ КРИСТАЛЛОХИМИИ СИЛИКАТОВ

Силикаты относятся к одному из наиболее сложных по химическому составу классу соединений, образованных диоксидом кремния (кремнеземом) и окислами других элементов. Они составляют около 95 % объема земной коры и около $\frac{1}{3}$ минеральных видов — главных породообразующих минералов.

Химический состав Земли и ее строение можно сравнить с доменной печью, где при выплавке меди Cu образуются три слоя: снизу — металл Cu, сверху — шлак (главным образом Si–O-соединения), посередине — штейн (сплав сернистой Cu и сернистого Fe). По аналогии с доменной печью земной шар состоит из ряда оболочек. Главным компонентом ядра Земли, как предполагают, является железо Fe с примесью никеля Ni. Промежуточный слой — штейн — представлен сульфидами (главным источником металлов — Co, Ni, Cu и т. д.). Третий слой — шлак — это земная кора, сложенная в основном силикатами. Si-оболочка Земли на 50 % состоит из кислорода O, на 25 % — из кремния Si, на 5 % — из сернистых и кислородных соединений других элементов. Считается, что континентальная кора на 64 % сложена полевыми шпатами, на 9 % — пироксенами и амфиболами, на 18 % — кварцем, на 4 % — слюдами и на 15 % — оливином. Именно силикаты — основной продукт кристаллизации магматического расплава.

Силикаты обнаружены в каменных метеоритах, на Луне, в космической пыли. Кроме того, они участвуют в формировании растений (рис, камыш, бамбук), человеческого организма. В. И. Вернадский еще в 1933 г. в статье, посвященной кристаллохимии силикатов, предсказал, что в силу большой распространенности силикаты Al и Si и их производные будут составлять основу технологии будущего. И действительно, эти соединения широко используются в промышленности не только в виде кристаллов с их уникальными свойствами, но и как различные керамики (кирпич, облицовочные плиты, дренажные трубы, огнеупорная керамика, фарфор, фаянс и т. д.), цементы, ситаллы — закаленные стекла, обладающие необычайной прочностью и используемые при изготовлении головок ракет.

6.10.1. История становления кристаллохимии силикатов

Кристаллохимия, непрерывно накапливая сведения о расшифрованных кристаллических структурах тысяч силикатов (а ежегодно публикуется более сотни работ, посвященных структурам этого класса соединений), устанавливая между ними генетические связи, значительно расширяет знания как об атомном строении самих кристаллов, так и о законах внутреннего строения Земли, выяснение которых требует прежде всего систематизации структур минералов.

Научный подход к изучению силикатов начался с конца XVIII — начала XIX в. Тот факт, что большинство силикатов тугоплавки, химически пассивны, практически нерастворимы в воде и обладают сложным и часто непостоянным химическим составом из-за широкого проявления процессов изоморфизма, весьма затрудняет их изучение обычными химическими методами. Но даже если и удастся перевести вещество

в раствор, то при этом разрушается кристаллическая структура, которая в основном и определяет большинство физических свойств минералов. Таким образом, теряется возможность понять и объяснить причины проявления тех или иных физических свойств. И лишь кристаллохимические — главным образом структурные — исследования позволили не только ответить на, казалось бы, неразрешимые (особенно для химиков) вопросы, но и создать химию силикатов. Действительно, кристаллохимия силикатов развивалась параллельно с развитием рентгеноструктурного анализа. Уже через два года после открытия дифракции рентгеновских лучей на кристаллах среди первых 33 расшифрованных кристаллических структур минералов под № 28 появилась структура кварца (SiO_2).

В истории изучения силикатов можно выделить два этапа.

Первый этап завершился к 30-м гг. XX в. разработкой У. Л. Брэггом и его учениками основной концепции кристаллохимии силикатов после расшифровки с 1925 по 1931 г. нескольких десятков кристаллических структур. Поскольку к тому времени были расшифрованы лишь силикатные структуры, содержащие мелкие полиэдры вокруг небольших катионов Mg, Al, Fe ($r_{\text{Mg}} = 0,72$, $r_{\text{Al}} = 0,53$, $r_{\text{Fe}^{2+}} = 0,78$, $r_{\text{Fe}^{3+}} = 0,65$ Å), в которых анионная часть была представлена в основном изолированными SiO_4 -тетраэдрами, австрийским ученым Ф. Махачки была предложена структурная классификация силикатов, базирующаяся на представлении о главенствующей роли в структурах этого класса соединений Si–O-мотива и подчиненной роли катионных построек, приспособляющихся под этот основной мотив. В рассмотренных кристаллических постройках одиночные SiO_4 -тетраэдры сочетаются с относительно мелкими октаэдрами вокруг катионов Mg, Al, Fe. Длина ребер таких октаэдров (~2,7 Å) соизмерима с длиной ребер кремнекислородных тетраэдров.

Второй этап изучения силикатов начинается с 1940-х гг. и связан в основном с именами академика Н. В. Белова и его учеников, которыми были расшифрованы кристаллические структуры силикатов с крупными катионами — Na, K, Ba ($r_{\text{Na}} = 1,02$, $r_{\text{K}} = 1,38$, $r_{\text{Ba}} = 1,35$ Å), TR и т. д., содержащие в качестве Si–O-единиц диортогруппы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$. Это впоследствии позволило Н. В. Белову выдвинуть принципиально новую идею о роли Si–O-мотива в структурах силикатов и обосновать принцип приспособляемости тетраэдрических Si–O-построек к катионным мотивам. Согласно этой идее наиболее жесткими, определяющими фрагментами структур силикатов служат не кремнекислородные мотивы, как считал У. Л. Брэгг, а постройки из крупных катионных полиэдров (с ребрами, большими (~3,7 Å), чем ребра Si–O-тетраэдров), к которым легко «приспособляются» прочные, но гибкие Si–O-радикалы, часто весьма сложной конфигурации.

Эта идея объяснила многие вопросы строения силикатов и позволила разделить кристаллохимию силикатов на два раздела:

- ♦ I — «брэгговский», объясняющий строение силикатов с мелкими катионами и строительной единицей — ортотетраэдром $[\text{SiO}_4]$;
- ♦ II — «беловский», объединяющий силикаты с крупными катионами и строительной единицей — диортогруппой $[\text{Si}_2\text{O}_7]$.

Широкому развитию изоморфизма в силикатах благоприятствуют высокие температуры их образования и достаточно сложный химический состав. Изоморфные замещения охватывают как катионную, так и анионную часть кристаллических структур силикатов. В одной и той же позиции могут встретиться ионы O^{2-} , F^- , гидроксильные группы $(\text{OH})^-$ и даже группировки $(\text{SO}_4)^{2-}$, $(\text{CO}_3)^{2-}$ и т. п. Изоморфизм затрагивает даже главную структурную единицу силикатов — кремнекислородный тетраэдр $[\text{SiO}_4]$, в котором атом Si может быть замещен атомами Al, реже Ge или В. Соединения, в которых Al наряду с Si находится в тетраэдрическом окружении ионами кислорода, называют *алюмосиликатами*.

Дополнительная сложность в изучении и понимании особенностей строения силикатов заключается еще и в том, что атомы Al не всегда «имитируют» Si (когда их КЧ = 4), а могут играть и самостоятельную «катионную» роль, располагаясь в октаэдрических пустотах (с КЧ = 6). Такие соединения называются *силикатами алюминия*. Традиционными химическими методами эту разницу в структурной роли Al уловить невозможно, особенно еще и тогда, когда Al в одном и том же соединении играет двойственную роль, т. е. находится и в тетраэдрическом, и в октаэдрическом окружении.

Эти и многие другие проблемы удалось разрешить лишь на основе данных, полученных при рентгеновских расшифровках кристаллических структур, первые из которых были связаны с работами английского физика У. Л. Брэгга (1926–1931 гг.).

Приведем некоторые примеры.

Было объяснено, почему два соединения с одинаковым типом химических формул, совершенно аналогичные с точки зрения «наивно-го» химика, — $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ и KAlSi_2O_6 — представляют различные по симметрии минералы: моноклинный жадеит и кубический лейцит соответственно. Структурная расшифровка этих минералов установила различную роль Al в этих соединениях. Жадеит оказался *силикатом алюминия*, в структуре которого атомы Al располагаются в октаэдрическом окружении с КЧ = 6 (при отношении Si : O = 1 : 3), тогда как в структуре *алюмосиликата* лейцита они попадают в тетраэдрическое окружение атомами кислорода ((Si + Al) : O = 1 : 2) и имеют КЧ = 4.

Роль Si и Al в силикатах отражают в *структурных формулах*, выделяя в квадратных скобках кремнекислородный или алюмокремнекислородный мотив: жадеит $\text{NaAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ и лейцит $\text{K}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$.

С другой стороны, на основе кристаллохимического анализа удалось объяснить минералогическое сходство таких на первый взгляд, казалось бы, различных соединений, как $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ и $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$. Оба минерала оказались *алюмосиликатами*, крайними членами одного изоморфного ряда, в котором замена иона Ca^{2+} на ион Na^+ сопровождается параллельной компенсационной заменой Al^{3+} на Si^{4+} , при этом в обоих случаях общее отношение количества атомов Si и Al к числу атомов O равно 1 : 2. Это минералы группы плагиоклазов — анортит $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ и альбит $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$.

Примером структуры, в которой Al играет двойственную роль, может служить минерал мусковит $\text{KAl}_2[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}] \cdot (\text{OH})_2$.

Без знания кристаллических структур силикатов порой невозможно правильно интерпретировать результаты химических анализов, например различать одновалентные ионы $(\text{OH})^-$ и нейтральные молекулы H_2O или «свободные», т. е. не связанные с атомами Si, ионы O^{2-} .

К настоящему времени исследованиями установлено, что в структурах силикатов атомы Si практически всегда окружены атомами кислорода по тетраэдру. Сочленение SiO_4 -тетраэдров никогда не осуществляется по ребрам и тем более по общим граням, так как достаточно большой процент (~50 %) ионной связи и высокий заряд катионов Si^{4+} не допускают такого их сближения, ибо отталкивание ионов сделало бы структуру неустойчивой (рис. 6.98).

Полезно вспомнить сформулированные по этому поводу **правила Л. Полинга**, одно из которых (*третье*) гласит: *существование ребер и особенно граней, общих для двух анионных полиэдров, в координационной*

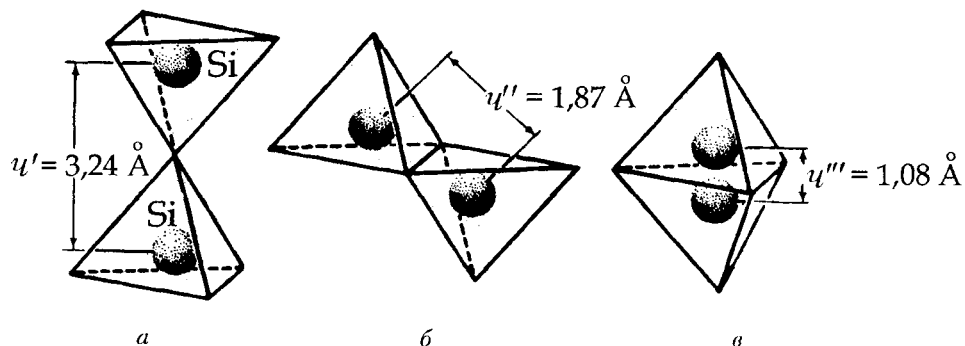


Рис. 6.98. Зависимость расстояний катион — катион от различных сочленений $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдров: вершинного (а), реберного (б) и гранного (в)

структуре уменьшает ее стабильность. Этот эффект в основном замечен для катионов с большой валентностью и малым координационным числом, особенно в том случае, когда отношение радиусов катиона и аниона достигает нижнего предела стабильности полиэдра. Об этом говорит следующее, четвертое правило: в кристаллах, содержащих различные катионы, те из них, которые имеют большую валентность и малое координационное число, стремятся не иметь общих друг с другом элементов полиэдров.

6.10.2. Классификация силикатов

Первая систематика силикатов, созданная на основе поликремниевой теории, просуществовала до 20-х гг. XX в. Согласно этой теории силикаты рассматривались в качестве солей поликремниевых кислот с общей формулой $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$:

- ◆ H_2SiO_3 — метакремниевая кислота (где $n = 1, m = 1$);
- ◆ H_4SiO_4 — ортокремниевая кислота ($n = 1, m = 2$);
- ◆ $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ — диметакремниевая кислота ($n = 2, m = 1$);
- ◆ $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ — пирокремниевая кислота ($n = 2, m = 3$) и т. д.

Силикаты, как соли этих кислот, получили соответственно названия метасиликаты, ортосиликаты и т. п. Эти названия сохранились до настоящего времени, хотя выделить в чистом виде эти кислоты невозможно из-за их коллоидного характера. Однако именно благодаря поликремниевой теории, несмотря на то что она не смогла дать ответ на вопрос о связи между химическим составом силикатов и их строением, появилась догадка о полимеризации атомов Si через атомы O¹. Именно способность Si–O–тетраэдров к полимеризации — причина огромного разнообразия структур силикатов. Это отметил и Д. И. Менделеев, учение которого о полимеризации большинства соединений кремния сыграло большую роль в понимании природы этого класса соединений.

К этому времени химические методы исследования силикатов были исчерпаны. И в 20-х гг. XX в. Н. С. Курнаковым были созданы принципы физико-химического анализа, в рамках которого рассмотрение диаграмм состояния вещества оказалось более информативным и особенно интересным для понимания процессов минералообразования. В. И. Вернадский развил идею о поликремниевом происхождении силикатов и исходя из близости химических функций SiO_2 и Al_2O_3 создал свою теорию строения алюмосиликатов — гипотезу «каолинового ядра», которая получила впоследствии подтверждение для структур каркасных алюмосиликатов (цеолитов, полевых шпатов, фельдшпатоидов).

¹ Термин «полимеризация» заимствован из органической химии.

Объединение Si–O-тетраэдров через общие кислородные вершины приводит к большому числу разнообразных кремнекислородных мотивов, которые и были положены в основу *традиционной кристаллохимической классификации силикатов*.

В зависимости от степени конденсации (полимеризации) кремнекислородных тетраэдров отношение Si : O изменяется от 1 : 4 через дробные значения до 1 : 2. И вся классификационная таблица силикатов укладывается в этот интервал отношений Si : O.

Все структуры силикатов можно разделить на два больших семейства. Ниже для каждого из них будут рассмотрены самые простые Si–O-мотивы для наиболее известных минералов (хотя в настоящее время классификационная таблица значительно шире).

А. Силикаты с конечными кремнекислородными мотивами:

- 1) *ортосиликаты* (незосиликаты) с отношением Si : O = 1 : 4;
- 2) *диортосиликаты* (соросиликаты) — Si : O = 1 : 3,5;
- 3) *триортосиликаты* — Si : O = 1 : 3,33;
- 4) *кольцевые* (циклосиликаты) метасиликаты — Si : O = 1 : 3.

Б. Силикаты с бесконечными кремнекислородными мотивами:

- 5) *цепочечные* (иносиликаты) метасиликаты — Si : O = 1 : 3;
- 6) *ленточные* (иносиликаты) — Si : O = 1 : 2,75;
- 7) *слоистые* (филлосиликаты) — Si : O = 1 : 2,5;
- 8) *каркасные* (тектосиликаты) — Si : O = 1 : 2.

6.10.3. Силикаты с конечными кремнекислородными мотивами — островные силикаты

К островным силикатам относятся: ортосиликаты, диортосиликаты, триортосиликаты и кольцевые силикаты.

Ортосиликаты

Кремнекислородный мотив представлен в соединениях этой группы силикатов изолированными $[\text{SiO}_4]$ -ортотетраэдрами, т. е. тетраэдрами, не имеющими между собой общих — «мостиковых» — атомов кислорода.

Наиболее известными представителями этой группы силикатов являются минералы оливин, топаз, гранаты, циркон и др. Рассмотрим особенности структур этих минералов.

Оливин (Mg, Fe) $_2$ $[\text{SiO}_4]$. Ромбическая структура оливинов построена на основе несколько искаженной гексагональной (двухслойной) плотнейшей упаковки из ионов кислорода, половина октаэдрических пустот которой заполнена катионами Mg^{2+} и (или) Fe^{2+} , и в $1/8$ тетраэдрических пустот расположены катионы Si^{4+} . Зная соотношение шаров (атомов,

слагающих плотнейшую упаковку) и пустот в плотнейшей упаковке — на каждый шар, образующий плотнейшую упаковку, приходится одна октаэдрическая и две тетраэдрические пустоты (см. параграф 6.6.5), — нетрудно записать и формулу минерала — $Me_2^{2+}[SiO_4]$, где Me — Fe, Mg или (Fe, Mg).

Запятая между Mg и Fe в химической формуле соединения указывает на проявление в структуре минерала изовалентного изоморфизма между этими элементами. Крайними членами изоморфного ряда оливинов являются минералы *форстерит* $Mg_2[SiO_4]$ и *фаялит* $Fe_2[SiO_4]$ (см. параграф 6.9.4).

Кристаллическая структура минерала составлена из чередующихся между собой пустых и заселенных катионами Me^{2+} зубчатых оливиновых лент. Ленты образованы сочлененными через общие ребра Me -октаэдрами и вытянуты вдоль оси $[001]$ ромбической элементарной ячейки (рис. 6.99). Отдельные октаэдрические ленты переложены изолированными друг от друга SiO_4 -ортотетраэдрами, для каждого из которых имеется «посадочная площадка» из трех ребер (Mg, Fe)-октаэдров ленты (см. рис. 6.72). Параметр c элементарной ячейки, перпендикулярный плотноупакованным слоям, отвечает высоте двух слоев гексагональной плотнейшей упаковки.

Формулу оливина можно также рассчитать, используя соотношения координационных чисел атомов, слагающих структуру. При этом расчет обычно начинают с определения формулы кремнекислородного радикала. В данном случае $KЧ_{Si/O} = 4$, $KЧ_{O/Si} = 1$, отсюда отношение $Si : O = 1 : 4$, а формула Si -O-мотива — $[SiO_4]$. Далее определяем $KЧ_{Mg/O} = 6$ и $KЧ_{O/Mg} = 3$, откуда отношение $Mg : O = 1 : 2$, т. е. на четыре атома O

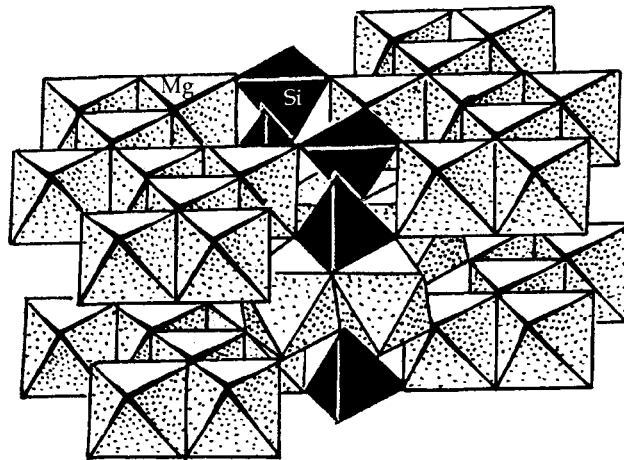


Рис. 6.99. Кристаллическая структура оливина $(Mg, Fe)_2[SiO_4]$ в полиэдрах

(в радикале) приходится два атома Mg. Отсюда формула оливина (форстерита) — $Mg_2[SiO_4]$.

В оливиновой ленте выделяют две октаэдрические позиции: M_1 — в центральной коленке (стержне) и M_2 — в инкрустирующем стержень октаэдре (см. рис. 6.72). В структуре оливинов $(Mg, Fe)_2[SiO_4]$ атомы Mg и Fe^{2+} занимают позиции M_1 и M_2 без какого-либо предпочтения одной из них. Однако результаты исследований распределения катионов в *монтичеллите* $CaMg[SiO_4]$ — кальциевом минерале, имеющем структуру оливина, — показали преимущественное вхождение в зубцовые октаэдры M_2 атомов Mg, а в позиции M_1 — Ca.

Структура оливина оказалась устойчивой при высоких давлениях. Это позволило исследователям предположить, что оливин является важнейшим компонентом верхней мантии, т. е. может существовать до глубин ~350 км.

Топаз $Al_2[SiO_4](F, OH)_2$. В ромбической структуре минерала топаза ионы O^{2-} вместе с добавочными равновеликими анионами F^- и OH-группами, изоморфно замещающими друг друга, образуют четырехслойную — топазовую — плотнейшую упаковку (АВАС) (см. параграф 6.6.7). Катионы Al^{3+} занимают в этой упаковке $1/3$ октаэдрических пустот, катионы Si^{4+} — $1/12$ тетраэдрических пустот, что подтверждает вышеприведенную формулу, которую можно рассчитать и на основе соотношений координационных чисел атомов.

Формула кремнекислородного радикала — $[SiO_4] \cdot KЧ_{Al/O} = 4, KЧ_{O/Al} = 2$. Отсюда отношение $Al : O = 1 : 2$, т. е. на четыре атома O ортогруппы $[SiO_4]$ приходится два атома Al. Каждый атом Al имеет в своей координационной сфере две OH-группы, но каждая OH-группа принадлежит двум соседним атомам Al. Следовательно, отношение $Al : OH = 1 : 1$. Отсюда формула топаза — $Al_2[SiO_4](F, OH)_2$.

В структуре минерала можно выделить цепочки из октаэдров $AlO_4(OH, F)_2$, параллельные $[001]$ и соединенные между собой Si—O-ортотетраэдрами (рис. 6.100). Направленность Al-цепочек задает вытянутость и призматический габитус кристаллов топаза.

Вопрос распределения по позициям структуры минерала ионов O^{2-} , F^- и OH-групп можно решить, воспользовавшись **правилом локального баланса валентных усилий для ионных структур** (принципом электростатической валентности) — *вторым правилом Полинга: в устойчивой кристаллической структуре общая сила валентных связей, которые приходятся на анион от всех соседних катионов, равна заряду аниона*, т. е. заряд аниона должен компенсировать положительные усилия окружающих его катионов.

В структуре топаза одна позиция анионов в своем координационном окружении имеет два катиона Al^{3+} и один катион Si^{4+} . Заряд Al^{3+} распределен

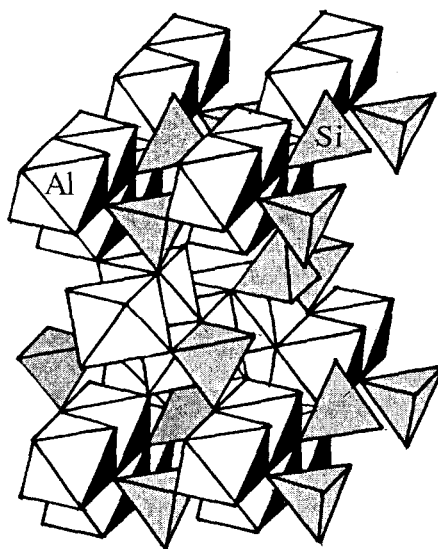


Рис. 6.100. Кристаллическая структура топаза $\text{Al}_2[\text{SiO}_4](\text{F}, \text{OH})_2$ в полиэдрах

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 катиона 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, гасящий этот заряд, должен быть равен 2^- , т. е. в этой позиции должен располагаться анион O^{2-} . Вторая анионная позиция имеет в своей координационной сфере только два катиона Al^{3+} . Поэтому положительное усилие связи составляет $+0,5 \times 2 = +1$, что указывает на присутствие в этой позиции однозарядного аниона — OH^- или F^- . В результате полученного распределения анионов структура топаза оказывается валентно нейтральной.

Циркон $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$. В тетрагональной структуре минерала циркона координационное число катиона Zr равно 8, что указывает на отсутствие в ней плотнейшей упаковки из ионов кислорода. Об этом же говорит и своеобразная форма координационного полиэдра вокруг Zr, представляющего го комбинацию тетрагональных тетраэдра и скаленоэдра (рис. 6.101).

Соотношение координационных чисел позволяет однозначно рассчитать формулу этого минерала: кремнекислородный мотив — $[\text{SiO}_4]$, $\text{КЧ}_{\text{Zr/O}} = 8$, $\text{КЧ}_{\text{O/Zr}} = 2$; отсюда из отношения $\text{Zr} : \text{O} = 1 : 4$ получаем формулу циркона $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$.

Атомы Zr в структуре минерала могут замещаться U и Th, что приводит к появлению у циркона радиоактивности. Обычно Zr изоморфно

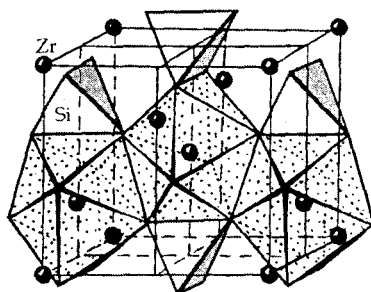


Рис. 6.101. Общий вид кристаллической структуры циркона $Zr[SiO_4]$. Выделены Si–O-тетраэдры и Zr-восьмивершинники

замещен на Hf и TR. Прозрачные разновидности минерала используются в ювелирном деле, другие являются сырьем для получения ZrO_2 (фианита), применяемого при изготовлении чрезвычайно тугоплавких тиглей.

Гранат — общая формула $R_3^{2+}R_2^{3+}[SiO_4]_3$. Кубическая структура граната устойчива в весьма широком диапазоне катионных замещений. Изоморфным замещениям подвержены как позиция двухвалентного катиона R^{2+} , которая может быть занята Mg, Fe, Mn, Ca, так и позиция трехвалентного катиона R^{3+} — Al, Fe, Cr. Существуют группы гранатов, в структурах которых неизменным остается катион R^{3+} , а изоморфизм затрагивает лишь двухвалентные катионы R^{2+} :

- ♦ **пироп** $Mg_3Al_2[SiO_4]_3$;
- ♦ **альмандин** $Fe_3^{2+}Al_2[SiO_4]_3$;
- ♦ **спессартин** $Mn_3Al_2[SiO_4]_3$.

Общее название этой группы Al-гранатов — **пиральспиты** — аббревиатура, образованная названиями отдельных минералов.

Вторая группа Ca-гранатов — **уграндиты** — характеризуется постоянным катионом R^{2+} при меняющихся R^{3+} :

- ♦ **уваровит** $Ca_3Cr_2[SiO_4]_3$;
- ♦ **гроссуляр** $Ca_3Al_2[SiO_4]_3$;
- ♦ **андрадит** $Ca_3Fe_2^{3+}[SiO_4]_3$.

Приведенная классификация является удобным мнемоническим приемом для запоминания названий и формул минералов.

В современной технике широко используются в качестве основы памяти быстродействующих ЭВМ синтетические ферриты — гранаты. Например, это $Y_3^{3+}Fe_2^{3+}[Fe^{3+}O_4]_3$, где позиции R^{2+} заняты трехвалентным Y^{3+} при параллельном замещении Si^{4+} на Fe^{3+} .

Известны природные гидрогранаты, в которых изоморфные замещения затрагивают кремнекислородную основу. В ограниченном количестве

группы $[\text{SiO}_4]^{4-}$ в них могут быть замещены тетраэдрическими равно-великими гидроксильными группами $[(\text{OH})_4]^{4-}$. Так, в гидрогроссуляре $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_2[\text{SiO}_4]_{1-m}[(\text{OH})_4]_m$ m изменяется от 0 до 1. При схватывании одного из цементов образуется гранатовая структура со 100 %-ным подобным замещением — $\text{Ca}_3\text{Al}_2[(\text{OH})_4]_3$.

В последнее время на основе проведенных экспериментальных исследований при высоких давлениях и температурах, показавших, что структура граната устойчива в условиях мантии Земли, выдвинута гипотеза, рассматривающая гранаты как минералы глубинных геосфер, способные аккумулировать мантийную воду (содержание воды в мантии, по А. Е. Рингвуду, составляет 0,2 %), что связано с изоморфизмом $[\text{SiO}_4] \rightarrow [(\text{OH})_4]$.

Анализ координационных чисел — $\text{КЧ}_{\text{Ca}} = 8$, $\text{КЧ}_{\text{Al}} = 6$, $\text{КЧ}_{\text{Si}} = 4$ (рис. 6.102) — показывает отсутствие в структуре гранатов плотнейшей упаковки из анионов. Однако структура этих кристаллов достаточно компактна, прочна и обладает свойством вязкости вследствие существования в ней закономерно переплетенных нитей (колонок) из прочно связанных между собой Al-октаэдров и Ca-восьмивершинников (гранат иногда называют «организованный нефрит», так как структура нефрита имеет спутанно-волоконистую структуру).

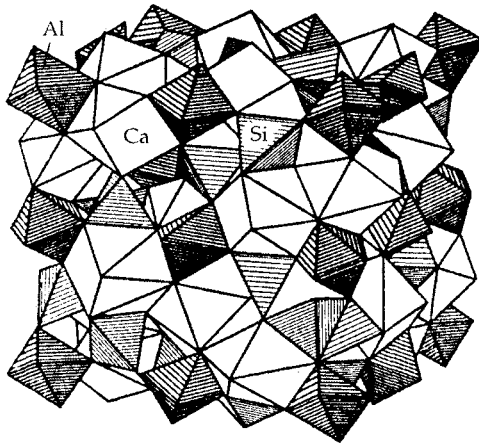


Рис. 6.102. Общий вид кристаллической структуры граната в полиэдрах

Кристаллические структуры гранатов интересны еще и тем, что в них каждый сорт атомов занимает пустоты в соответствии с их размерами: самые мелкие атомы Si ($r_{\text{Si}} = 0,4 \text{ \AA}$) располагаются в тетраэдрических пустотах, более крупные атомы Al ($r_{\text{Al}} = 0,53 \text{ \AA}$) — в октаэдрах, и самые крупные атомы Ca ($r_{\text{Ca}} = 1 \text{ \AA}$) — в искаженных (томсоновских) кубах (рис. 6.34з и 6.102).

Диортосиликаты

Кремнекислородный мотив диортосиликатов $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$, представленный изолированной группой из двух связанных через общую вершину («мостиковый» атом кислорода) кремнекислородных тетраэдров, встречается в структурах более чем 80 соединений кремния.

Тортвейтит $\text{Sc}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$. Кремнекислородный радикал $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ впервые был установлен в структуре этого силиката. Относительно крупные катионы Sc^{3+} оказались в октаэдрической координации (рис. 6.103). Ребра Sc-октаэдра несоизмеримы с ребрами Si–O-тетраэдров, что привело к конденсации $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдров с образованием несколько деформированных диортогрупп, каждая из которых замыкается на ребро Sc-октаэдра.

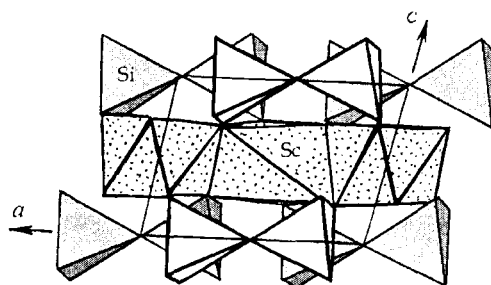


Рис. 6.103. Кристаллическая структура тортвейтита $\text{Sc}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ в полиэдрах в проекции на плоскость az

Каламин (гемиморфит) $\text{Zn}_4[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Каламин — наиболее известный минерал из группы диортосиликатов — руда на Zn. 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 образца до $T=400^\circ\text{C}$ минерал теряет воду, но его структура не разрушается (кристаллы не теряют даже блеска своих граней). При дальнейшем нагревании до $T > 500^\circ\text{C}$ кристаллы окончательно дегидратируются и разрушаются. Этот факт был объяснен лишь после изучения особенностей строения расшифрованной кристаллической структуры каламина, в которой была установлена двойственная роль воды. Часть воды оказалась представленной нейтральными молекулами H_2O , размещенными в крупных полостях и связанными с Zn–Si–O-каркасом структуры водородными связями. Другая часть — гидроксильными группами $(\text{OH})^-$, участвующими в тетраэдрическом координационном окружении катионов Zn^{2+} . Поэтому, естественно, удаление при нагревании слабо связанных с каркасом нейтральных молекул H_2O не нарушает кристаллической постройки, удаление же OH-групп приводит к нарушению всей структуры минерала. Анализ баланса валентных усилий на анионах позволяет однозначно разделить их на молекулы H_2O и группы OH^- .

Ребра Zn-тетраэдров длиннее ребер Si-тетраэдров, что и объясняет появление усложненного кремнекислородного радикала диортогруппы — $[\text{Si}_2\text{O}_7]$. Структура каламина состоит из Si–O-диортогрупп, связанных между собой тетраэдрами $[\text{ZnO}_3(\text{OH})]$ в каркас, пронизанный полостями (трубами), в которых и локализованы молекулы H_2O (рис. 6.104). Отсюда и название минерала — *каламин* (от греч. *калamos* — труба). Второе название минерала — *гемиморфит* — обязано своим происхождением ромбопирамидальной форме кристаллов (от греч. *геми* (ἡμι) — половина, *морфос* (μορφη) — форма) без горизонтальных удваивающих элементов симметрии. Поскольку основания Si–O-тетраэдров параллельны (001), а их вершины ориентированы одинаково вдоль оси *c* ячейки, структура минерала имеет полярное направление, что объясняет ярко выраженные пиро- и пьезоэлектрические (см. параграф 7.2.6) свойства каламина.

Поскольку заряд одного («мостикового») из семи ионов кислорода радикала $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ полностью нейтрализован зарядами двух соседних катионов Si^{4+} , расчет формулы минерала ведется на шесть активных ионов O^{2-} диортогруппы, на которые приходится четыре катиона Zn ($\text{KЧ}_{\text{Zn}/\text{O}} = 3$, $\text{KЧ}_{\text{O}/\text{Zn}} = 2$, откуда отношение Zn : O = 2 : 3). Поскольку $\text{KЧ}_{\text{Zn}/\text{OH}} = 1$, $\text{KЧ}_{\text{OH}/\text{Zn}} = 2$, то отношение Zn : OH = 2 : 1, то есть на четыре атома Zn приходится две группы OH. Точно так же можно подсчитать ($\text{KЧ}_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}} = 4$, $\text{K}_{\text{OH}/\text{H}_2\text{O}} = 2$), что на каждые две группы OH приходится одна молекула H_2O . В результате получим формулу каламина — $\text{Zn}_4[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

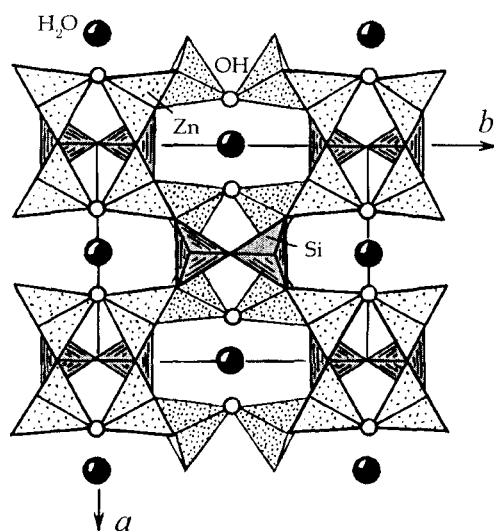


Рис. 6.104. Кристаллическая структура каламина (гемиморфита) $\text{Zn}_4[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в проекции на плоскость *xy*

Триортосиликаты

Островные силикаты с триортогруппами $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{8-}$, составленными из трех связанных в одном направлении Si–O-тетраэдров, открыты в 60-х гг. XX в. К настоящему времени насчитывается несколько десятков их представителей среди как минералов, так и синтетических соединений. В качестве примеров можно рассмотреть структуры минералов *таленита* $\text{Y}_3[\text{Si}_3\text{O}_{10}](\text{OH})$, *розенханита* $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})_2]$, *киноита* $\text{Cu}_2\text{Ca}_2[\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а также *синтетических Na, Cd-силикатов* $\text{Na}_4\text{Cd}_2[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$ (рис. 6.105) и $\text{Na}_2\text{Cd}_3[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$.

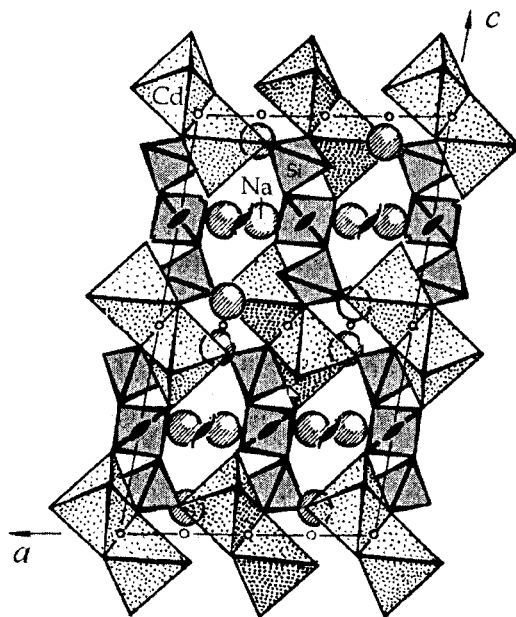


Рис. 6.105. Кристаллическая структура синтетического Na, Cd-силиката $\text{Na}_4\text{Cd}_2[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$

Кроме линейных групп из трех тетраэдров встречены силикатные структуры с группами из четырех, пяти и более Si–O-тетраэдров, вытянутых в одном направлении.

Кольцевые метасиликаты

Метасиликатные радикалы, характеризующиеся отношением $\text{Si} : \text{O} = 1 : 3$, образуют два класса соединений:

- 1) кольцевые силикаты, содержащие островные кольцевые Si–O-группы с общей формулой $[\text{Si}_n\text{O}_{3n}]$ (где $n = 3, 4, 6, 8, 9, 12$ и т. д.);
- 2) силикаты с одномерными Si–O-мотивами бесконечной протяженности.

Бенитоит $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$. Структура минерала бенитоита характеризуется присутствием трехчленных изолированных колец $[\text{Si}_3\text{O}_9]$, расположенных друг над (под) другом и связанных между собой Ti- и Ba-полиэдрами (рис. 6.106).

Формула минерала подтверждается соотношением координационных чисел: $\text{КЧ}_{\text{Ba}/\text{O}} = 6$, $\text{КЧ}_{\text{O}/\text{Ba}} = 1$, $\text{КЧ}_{\text{Ti}/\text{O}} = 6$, $\text{КЧ}_{\text{O}/\text{Ti}} = 1$. Отсюда на один атом O приходится $1/6$ атома Ba и $1/6$ атома Ti. В итоге на шесть «активных» атомов кислорода $[\text{Si}_3\text{O}_9]$ -радикала (три «мостиковых» атома O участвуют только в связях Si–O–Si) приходится один атом Ba ($1/6 \text{ Ba} \cdot 6$) и один атом Ti ($1/6 \text{ Ti} \cdot 6$). Формула бенитоита в этом случае запишется как $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$.

Хотя радикал $[\text{Si}_3\text{O}_9]$ впервые был установлен в 1936 г. (в структуре минерала *катаплеита* $\text{Na}_2\text{Zr}[\text{Si}_3\text{O}_9] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), количество силикатов с трехчленными кольцами к настоящему времени сравнительно невелико. Такие радикалы встречены в минералах *бацирците* $\text{BaSr}[\text{Si}_3\text{O}_9]$, *вадеите* $\text{K}_2\text{Zr}[\text{Si}_3\text{O}_9]$ и др.

Минералы с четырехчленными кольцами $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ также встречаются чрезвычайно редко. Такой радикал обнаружен, например, в структуре минерала *баотита* $\text{Ba}_4(\text{Ti}, \text{Nb})_8\text{O}_{16}[\text{Si}_4\text{O}_{12}]\text{Cl}$, по названию которого названо *баотитовым* и кольцо $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$. Более широко известны структуры минералов с шестичленными кольцами $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$.

Берилл $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$. В структуре берилла наблюдается наиболее высокосимметричная разновидность шестичленных колец, симметрия которых — голоэдрическая гексагональная группа $\frac{6}{m}mm$ — наследуется

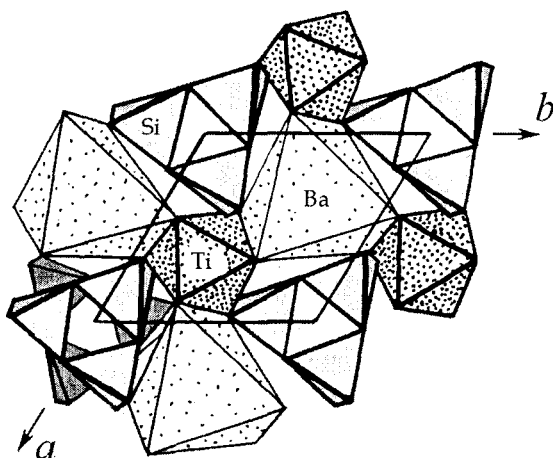


Рис. 6.106. Кристаллическая структура бенитоита $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$ в полиэдрах в проекции на плоскость xy

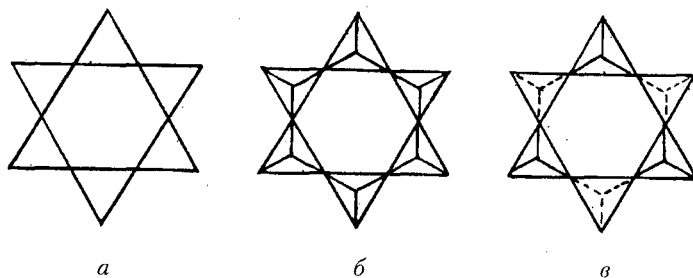


Рис. 6.107. Форма и симметрия шестичленных колец $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ в структурах берилла (а) — $\frac{6}{m}mm$, турмалина (б) — $6mm$, диоптаза (в) — $\bar{3}m$

всей структурой минерала (рис. 6.107а). В этом кольце реализована наиболее выгодная — прямолинейная — связь Si—O—Si с максимальным удалением друг от друга высокозарядных ионов Si^{4+} . Соседние кольца $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, расположенные в структуре друг над другом, связаны Be-тетраэдрами в колонки, которые, в свою очередь, сочленены между собой через Al-октаэдры (рис. 6.108).

Существование в структуре берилла достаточно емких полостей — каналов — объясняет возможность широкого проявления гетеровалентного изоморфизма с вхождением в них ионов-компенсаторов. При этом происходит потеря части атомов Be^{2+} , замещающихся на Li^+ или Mg^{2+} . Изоморфизму подвержены ионы Al^{3+} в октаэдрических позициях структуры, которые могут быть замещены не только трех-, но и двухвалентными катионами: $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$. В качестве ионов-компенсаторов в каналы структуры при этом внедряются крупные катионы

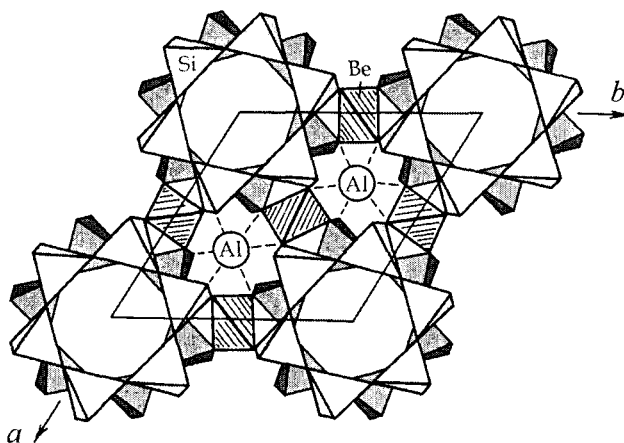


Рис. 6.108. Кристаллическая структура берилла $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ в проекции на плоскость xy

щелочных металлов (Na^+ , Cs^+), а также группы $(\text{OH})^-$, молекулы H_2O , ионы F^- , нейтральные частицы — He и др. Так образуются окрашенные драгоценные разновидности берилла: окраска густо-зеленого *изумруда* обусловлена ионами Cr^{3+} ; голубой *аквамарином* обязан своим цветом вхождением в структуру ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} ; розовый цвет *morganита* связан с вхождением иона Mn^{2+} , а фиолетово-розовый *воробьевита* — с наличием Cs^+ ; в структуре желтого *гелиодора* появляются ионы Fe^{3+} в тетраэдрических и октаэдрических позициях.

В настоящее время синтезированы бериллы с неизвестными у природных минералов примесями: Cu — голубовато-зеленые, Ni или V — желто-зеленые, Ti — фиолетово-розовые и т.д.

Изоморфным замещениям вследствие своей сложности подвержен и сам кремнекислородный мотив, в котором ионы Si_{4+} могут быть замещены Al^{3+} , т. е. образуются алюмосиликаты. Так, в Si-O -кольце *кордиерита* $\text{Al}_3\text{Mg}_2[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$ замещение иона Si^{4+} на ион Al^{3+} компенсируется параллельной заменой 3Be^{2+} на 3Al^{3+} и 2Al^{3+} на 2Mg^{2+} . Симметрия всей структуры при этом понижается до ромбической.

Диоптаз $\text{Cu}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Шестичленное кольцо в структуре диоптаза (аширита) гофрировано, что связано с приспособлением 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. 6.107в).

Результаты структурной расшифровки минерала диоптаза позволили Н. В. Белову (1961 г.) сформулировать новый для того времени взгляд на роль Si-O -мотива: прочный, но эластичный кремнекислородный радикал подчиняется в структурах более жестким постройкам из крупных катионов или, как видим в случае с диоптазом, постройкам из молекул H_2O (рис. 6.109).

Симметрия диоптазового кольца по сравнению с бериллиевым понижается до точечной группы $\bar{3}m$ (рис. 6.107в), но расположение самих колец таково, что в структуре минерала остается лишь ось $\bar{3}$.

Интересна трансформация шестичленного кольца в структуре *турмалина* $(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Li}, \text{Al})_3\text{Al}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}](\text{BO}_3)_3(\text{OH})_6$, где полярное расположение $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдров обуславливает появление крупных щелочных катионов Na^+ . Симметрия кольца при этом описывается точечной группой $6mm$ (см. рис. 6.107 б). Структура же наследует лишь полярную группу $3m$, что объясняет проявление пироэффекта у кристаллов этого минерала (см. параграф 7.2.6).

Среди кольцевых силикатов встречены и более сложные кремнекислородные радикалы. Например, в структуре *муонрита* присутствуют восьмичленные кольца $[\text{Si}_8\text{O}_{24}]$, в *эвдиалите* — девятичленные $[\text{Si}_9\text{O}_{27}]$, двенадцатичленные $[\text{Si}_{12}\text{O}_{36}]$ — в структуре $\text{Na}_5\text{Y}[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ (во всех

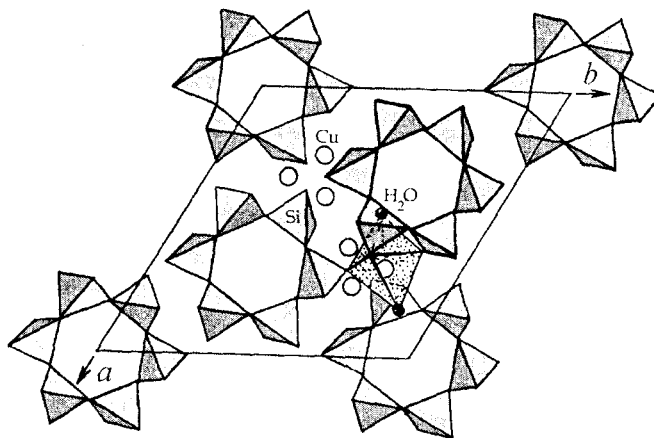


Рис. 6.109. Кристаллическая структура диоптаза $\text{Cu}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в проекции *xy*. Точками выделен полиэдр вокруг атома Cu

этих силикатах наблюдается метасиликатное отношение $\text{Si} : \text{O} = 1 : 3$). В структуре *миларита* $\text{K}(\text{Be}, \text{Al})_3\text{Ca}_2[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]$ встречены даже двухэтажные кольца $[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]$.

6.10.4. Силикаты с бесконечными кремнекислородными мотивами

К этой группе относятся цепочечные, ленточные, слоистые и каркасные силикаты.

Цепочечные метасиликаты

Объединение Si–O–тетраэдров в одном направлении приводит к образованию бесконечных одномерных кремнекислородных радикалов. И хотя метасиликатное отношение $\text{Si} : \text{O} = 1 : 3$ в таких структурах сохраняется, конфигурация реализованных в них цепочек разнообразна и является функцией построек из крупных катионов (рис. 6.110).

Наиболее простые по геометрии Si–O–цепочки (рис. 6.110б) с формулой $[\text{Si}_2\text{O}_6]_\infty$ (один знак бесконечности — ∞ — указывает на протяженность Si–O–постройки в одном направлении) встречены в структурах важной группы минералов — *пироксенов*. Геометрически более простой является цепочка $[\text{SiO}_3]_\infty$ (рис. 6.110а). Однако она реализуется лишь в германатах, где межатомные расстояния Ge–Ge оказываются достаточно большими, и поэтому не столь велики силы отталкивания высокозарядных ионов.

Для расчета формулы кремнекислородного радикала, характеризующего пироксеновую цепочку (рис. 6.110б), необходимо выделить в ней трансляционно повторяющееся звено и подсчитать количество атомов Si и O, приходящихся на эту независимую часть цепочки.

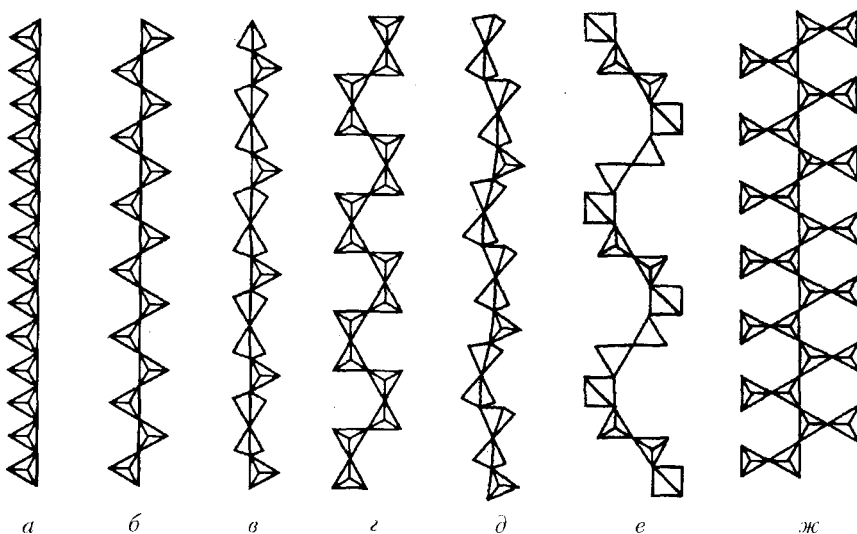


Рис. 6.110. Различные типы кремнекислородных тетраэдрических цепочек: *a* — метагерманатная $[\text{GeO}_3]_n$; *b* — пироксеновая $[\text{Si}_2\text{O}_6]_n$; *в* — волластонитовая (пироксеноидная) $[\text{Si}_3\text{O}_9]_n$; *г* — батситовая $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]_n$; *д* — родонитовая $[\text{Si}_5\text{O}_{15}]_n$; *е* — стакситовая $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]_n$; *ж* — астрофиллитовая $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]_n$.

Диоксид $\text{MgCa}[\text{Si}_2\text{O}_6]_n$. Кристаллическая структура диоксида, одного из представителей группы пироксенов, решенная в 1928 г. *Б. Уорреном* и *У. Брэггом*, представлена зигзагообразными цепочками из Mg-октаэдров, инкрустированными с двух сторон Ca-полиэдрами и объединенными между собой параллельными им $[\text{Si}_2\text{O}_6]$ -цепочками (рис. 6.111). Катионный мотив диктует геометрию и положение кремнекислородного радикала в структуре минерала. Возможность же разрыва связей между Si–O-цепочками обуславливает две системы спайных трещин, параллельных оси *Z* и пересекающихся под прямым углом.

В группе пироксенов широко развитые изоморфные замещения затрагивают практически все катионные позиции. Однако поскольку структура минерала компактна, т. е. не имеет вакантных позиций для вхождения дополнительных катионов-компенсаторов, то в ней реализуется изовалентный (например, *диоксид* $\text{MgCa}[\text{Si}_2\text{O}_6] \rightarrow$ *энстатит* $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$) или *гиперстен* $\text{MgFe}^{2+}[\text{Si}_2\text{O}_6]$) либо гетеровалентный изоморфизм (например, в *эгирине* $\text{NaFe}^{3+}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ замещение $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+$ сопровождается параллельным замещением $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$; или в *авгите* $\text{Na}(\text{MgFe}^{3+}\text{Al})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$, где замена $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+$ компенсируется заменой $\text{Mg}^{2+} \rightarrow (\text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+})$ и $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$).

Рассмотренная группа пироксенов иллюстрирует первую — «брэгговскую» — главу кристаллохимии силикатов, содержащих в своих структурах

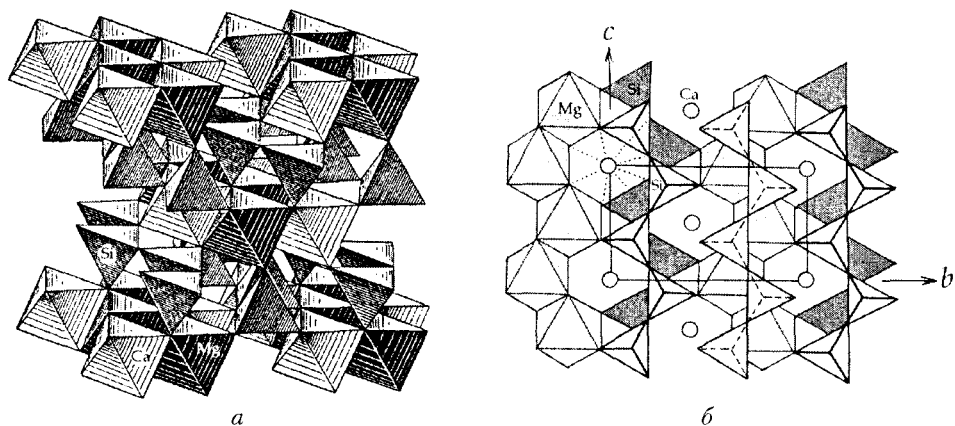


Рис. 6.111. Кристаллическая структура диопсида $\text{MgCa}[\text{Si}_2\text{O}_6]$: *a* — полиэдрическая модель в аксонометрии; *б* — проекция структуры на плоскость yz

небольшие катионы, ребра полиэдров вокруг которых соизмеримы с ребрами $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдров ($\sim 2,7 \text{ \AA}$). Отдельные полиэдры крупных катионов не оказывают в этом случае существенного влияния на геометрию Si–O-радикалов. В структурах же, где основой являются постройки из полиэдров крупных катионов, строительной Si–O-единицей становится уже диортогруппа $[\text{Si}_2\text{O}_7]$, на основе которой образуются цепочки более сложной конфигурации. Например, цепочки $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]_\infty^{8-}$ в *батисците* $\text{Na}_2\text{Ba}[\text{TiO}_2]_2 \cdot [\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ (см. рис. 6.110*z*).

Волластонит $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]_\infty$. Волластонит относится к группе *пироксеноидов*, в Si–O-радикалах которых, как и у пироксенов, сохраняется отношение Si : O = 1 : 3. Однако кремнекислородный радикал — цепочка $[\text{Si}_3\text{O}_9]_\infty^{6-}$ — является компромиссным, состоящим из трех Si–O-тетраэдров, приходящихся на его независимую часть (см. рис. 6.110*в*). 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 ($\sim 2,6 \text{ \AA}$). В результате этого каждая пара соседних Si–O-тетраэдров замыкается на ребро Ca-октаэдра (вторая — «беловская» — глава кристаллохимии силикатов), формируя при этом пироксеноидную цепочку $[\text{Si}_3\text{O}_9]_\infty^{6-}$ (рис. 6.112), где две соседние диортогруппы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ связаны одним тетраэдром.

Расшифровка большого количества структур силикатов существенно расширила инвентарь цепочечных кремнекислородных мотивов. Так, известны цепочки с периодом повторяемости в пять, шесть, семь, девять и т. д. до 24 тетраэдров (например, в родоните $(\text{Mn}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ca})_5[\text{Si}_5\text{O}_{15}]$ присутствует пятичленная цепочка, см. рис. 6.110*д*). При этом цепочки могут быть гофрированными, спиралеобразными, ветвистыми, что роднит их с кремнекислородными лентами (рис. 6.110*е, ж*).

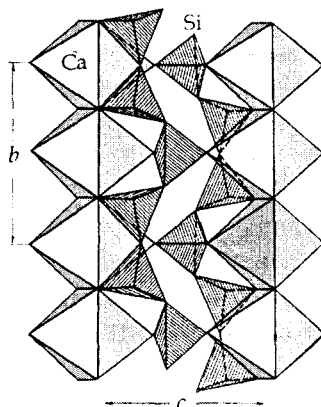


Рис. 6.112. Фрагмент кристаллической структуры волластонита $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$

Ленточные силикаты

Ленточные Si–O-мотивы можно получить конденсацией Si–O-цепочек. Наиболее широко распространены в этой группе силикатов амфиболовые ленты $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_\infty^{6-}$, которые можно получить сочленением двух пироксеновых цепочек, связанных между собой зеркальной плоскостью: $[\text{Si}_2\text{O}_6]_\infty^{4-} \cdot 2 = [\text{Si}_4\text{O}_{11}]_\infty^{6-} + \text{O}^{2-}$. Каждая амфиболовая лента образована непрерывным рядом шестичленных Si–O-колец (рис. 6.113б).

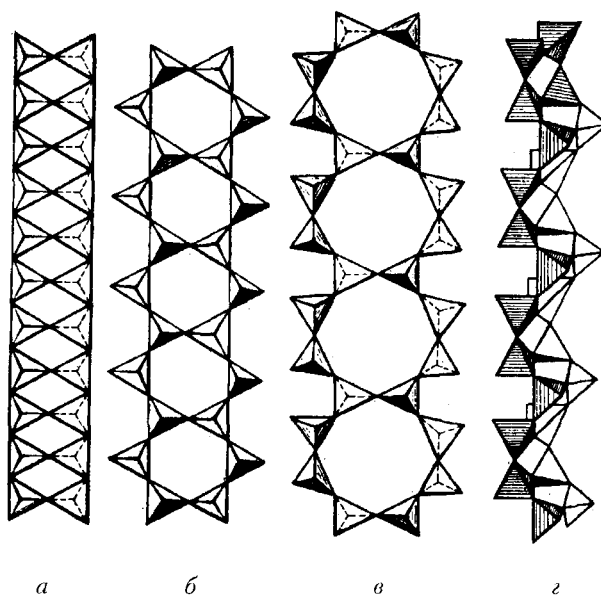


Рис. 6.113. Различные типы кремнекислородных лент: *a* — силлиманитовая $[\text{Si}_2\text{O}_5]_\infty$; *б* — амфиболовая $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_\infty$; *в* — ксонотлитовая $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]$; *г* — эпидидимитовая $[\text{Si}_6\text{O}_{13}]$

Наиболее известными представителями группы амфиболов являются структуры минералов тремолита, актинолита, нефрита, роговой обманки и т. д. Именно с расшифровки в 1929 г. Б. Уорреном структуры тремолита были начаты исследования группы ленточных силикатов.

Тремолит $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$. Основу структуры тремолита составляют трехэтажные вытянутые вдоль оси c элементарной ячейки минерала блоки, центральная часть которых представлена Mg-октаэдрической (O) лентой, с двух сторон зажатой амфиболовыми тетраэдрическими (T) лентами $[\text{Si}_3\text{O}_9]_\infty^{6-}$ таким образом, чтобы «активные» ионы кислорода Si–O-тетраэдров, направленные навстречу друг другу, совместно с $(\text{OH})^-$ -группами составляли координационное окружение катионов Mg^{2+} . Ca-октаэдры, инкрустируя с двух сторон Mg-ленты, участвуют в цементации отдельных $T-O-T$ -пакетов в единую кристаллическую постройку (рис. 6.114). Торцы трехэтажных блоков-лент расположены в структуре в шахматном порядке таким образом, чтобы образовались достаточно большие пустоты — каналы, способные принимать ионы-компенсаторы. Это объясняет проявление в амфиболах не только изовалентного,

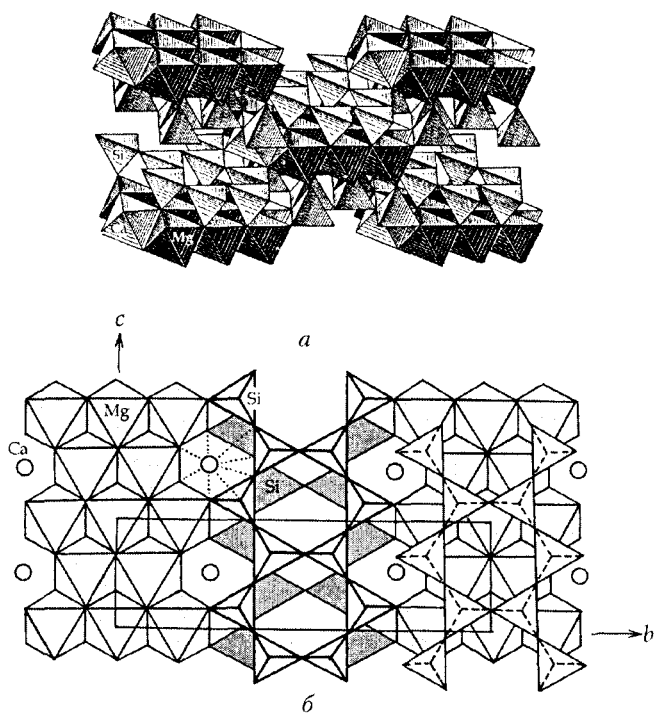


Рис. 6.114. Кристаллическая структура тремолита $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$:
 a — в аксонометрии; b — проекция структуры на плоскость (100).
 Выделена прямоугольная элементарная ячейка

но и гетеровалентного изоморфизма, затрагивающего практически все катионные позиции структур минералов, включая и Si–O-мотив.

В структурах амфиболов можно увидеть две системы спайности по {110} и {210}, пересекающиеся под углом 56° .

Частичное замещение катионов Mg^{2+} на Fe^{2+} наблюдается в структуре минерала актинолита $Ca_2(Mg, Fe^{2+})_5[Si_4O_{11}]_2(OH)_2$ и его разновидностях — нефрите и актинолит-асбесте.

Наиболее сложным из-за изоморфных замещений составом обладает роговая обманка $Ca_2Na(Mg, Fe^{2+})_4(Al, Fe^{3+})[Si_6Al_2O_{22}]$, 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+} . Присутствие в структуре минерала (ОН)-групп обуславливает их низкую устойчивость при высоких температурах по сравнению с тугоплавкими пироксенами.

К настоящему времени в кристаллических структурах силикатов обнаружено большое количество самых разнообразных по геометрии кремнекислородных лент — многорядных, трубчатых, разветвленных (см. рис. 6.113).

Слоистые силикаты

Конденсация Si–O-лент приводит к возникновению бесконечных в двух направлениях тетраэдрических слоев, реализованных в обширной группе слоистых силикатов и алюмосиликатов — главных породообразующих минералов, слагающих около 11 % объема земной коры. В Si–O-слое три из четырех ионов кислорода каждого $[SiO_4]$ -тетраэдра связаны с соседними тетраэдрами, что обуславливает соотношение $Si : O = 1 : 2,5$. Наиболее распространенными являются слои из шестичленных Si –O-колец с формулой $[Si_2O_5]_{\infty}^{2-}$. Такие слои встречаются в структурах талька, слюд и других глинистых минералов (рис. 6.115).

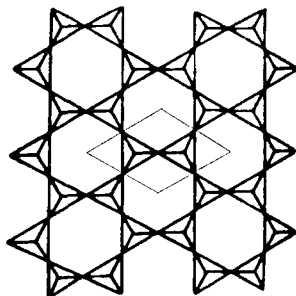


Рис. 6.115. Геометрия кремнекислородной сетки — слоя $[Si_2O_5]_{\infty}^{2-}$ (на выделенную независимую часть слоя приходится два Si–O-тетраэдра)

Тальк $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$. Структура талька, которую можно считать «родоначальницей» слоистых силикатов, выводится на основе более простой структуры минерала *брусита* $\text{Mg}(\text{OH})_2$, образованной двухслойной плотнейшей упаковкой из анионов $(\text{OH})^-$, половина октаэдрических пустот в которой послойно заполнена катионами Mg^{2+} (см. рис. 6.65). Если с двух сторон каждого октаэдрического *бруситового* Mg-слоя состава $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$ расположить вышеописанные кремнекислородные сетки $[\text{Si}_2\text{O}_5]$ так, чтобы вместо двух OH-групп в верхнем и нижнем OH-слоях бруситового слоя оказались два апикальных атома кислорода из слоев $[\text{Si}_2\text{O}_5]$, то получим структуру талька с формулой $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ (рис. 6.116а).

Структура этого минерала составлена из трехслойных (*T-O-T*)-пакетов, в которых между двумя параллельными тетраэдрическими Si-O-сетками (слоями-*T*) с направленными навстречу друг другу «активными» атомами кислорода располагается октаэдрический (*O*)-слой, заполненный катионами Mg^{2+} , координацию которых составляют как «активные» ионы O^{2-} кремнекислородных сеток, так и дополнительные OH-группы. У ионов O^{2-} , лежащих в основании тетраэдров, валентности скомпенсированы, тогда как апикальные сохраняют свои отрицательные заряды, благодаря которым и осуществляется присоединение Si-O-радикалов к катионному слою. При этом в большинстве слоистых силикатов гидроксильные группы (*O*)-слоев располагаются в центре шестичленных тетраэдрических колец в плоскостях апикальных ионов кислорода тетраэдров $[\text{SiO}_4]$. В результате в структуре минерала формируется как бы бруситовая прослойка $\text{Mg}_3\text{O}_4(\text{OH})_2$, в которой все октаэдрические позиции заполнены катионами Mg^{2+} . Слой такой конфигурации носит название

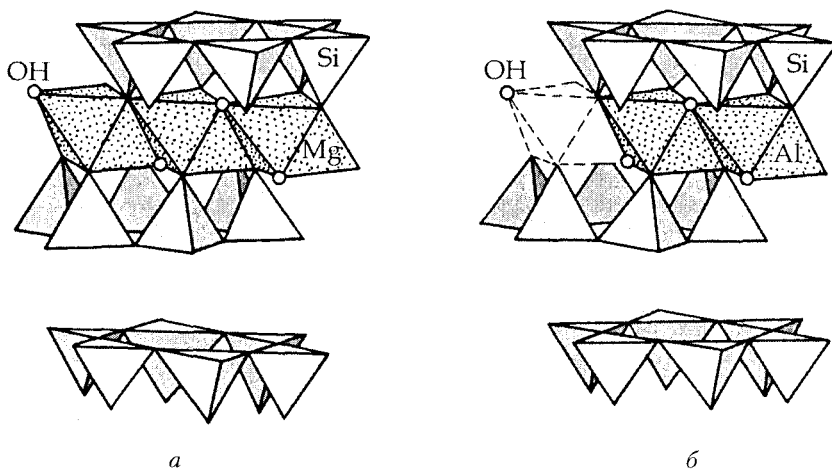


Рис. 6.116. Фрагмент кристаллических структур: *a* – талька $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$; *б* – пиррофиллита $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$

триоктаэдрического. Отдельные валентно-насыщенные трехслойные пакеты $T-O-T$ связаны между собой слабыми ван-дер-ваальсовыми связями, что объясняет весьма совершенную спайность по (001).

Пирофиллит $Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2$. Аналогично тому, как структура талька может быть выведена из структуры брусита, так и структура пирофиллита может быть получена на основе структуры *гиббсита* $Al(OH)_3$, отличающейся от структуры брусита тем, что в октаэдрическом слое катионы Al^{3+} занимают две из трех Mg-позиций последней, сохраняя этим баланс зарядов. Гиббситовый слой состава $Al_2(OH)_6$ заменой части OH-групп на ионы O^{2-} тетраэдрических слоев $[Si_2O_5]$ может быть преобразован в пирофиллитовый пакет ($T-O-T$) с формулой $Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2$ (рис. 6.116б), т. е. в структуру пирофиллита. Таким образом, в результате замены $3Mg^{2+} \rightarrow 2Al^{3+} + \square$ получаем не сплошной октаэдрический слой, а диоктаэдрический — корундовый, в котором из каждых трех октаэдров один будет вакантен (см. рис. 6.74а).

В связи с тем что структуры талька и пирофиллита сложены валентно-насыщенными $T-O-T$ -пакетами, связанными между собой слабыми ван-дер-ваальсовыми связями, кристаллы этих минералов характеризуются пластинчатым обликом, низкой твердостью, весьма совершенной, параллельной плоскости (001) спайностью, легкостью скольжения слоев относительно друг друга, жирностью на ощупь, а также гибкостью и даже эластичностью спайных выколов.

Кристаллические структуры талька и пирофиллита можно рассматривать как крайние члены единого изоморфного ряда, в слюдяных пакетах которых Mg и Al замещают друг друга в различных пропорциях.

Тальк и пирофиллит используют при приготовлении смазочных материалов, изготовлении электро- и теплоизоляторов, огнеупорных материалов, в качестве наполнителя в производстве красок и бумаги.

Каолинит $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$. Среди слоистых силикатов можно найти и такие, в структурах которых основным строительным элементом служит не трехслойный пакет ($T-O-T$), а двухслойный ($T-O$). Октаэдрический слой в этом случае контактирует лишь с одной кремнекислородной сеткой $[Si_2O_5]_{\infty}$, свободные (активные) атомы кислорода которой занимают лишь две вершины катионных октаэдров, а четыре оставшиеся представлены гидроксильными группами OH^- (рис. 6.117). Таким образом, если взять в качестве исходной структуру пирофиллита и удалить из нее один Si-O-слой, заменив его при этом плотнейшим слоем из (OH)-групп, то получим структуру минерала каолинита $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$, в которой валентно-насыщенные двухслойные пакеты ($T-O$) слагают всю структуру минерала.

Если в структуре каолинита произвести гетеровалентное замещение двух катионов Al^{3+} ($r_{Al} = 0,53 \text{ \AA}$) на три катиона Mg^{2+} ($r_{Mg} = 0,72 \text{ \AA}$) или Ni^{2+} ($r_{Ni} = 0,69 \text{ \AA}$), то более крупные атомы Mg(Ni), заняв все октаэдри-

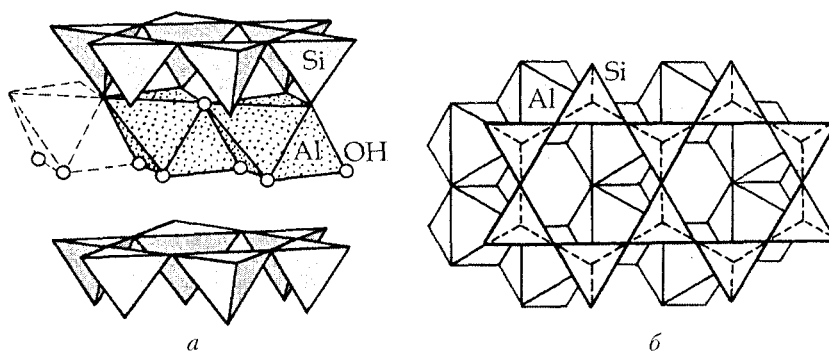


Рис. 6.117. Кристаллическая структура каолинита $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$: *a* — фрагмент структуры в аксонометрии; *б* — схема сочленения кремнекислородной сетки с диоктаэдрическим Al-слоем

ческие позиции, обусловят несоразмерность октаэдрического (*O*) и тетраэдрического (*T*) слоев. Возникшие при этом напряжения могут быть скомпенсированы изгибом (*T-O*)-пакетов. В одних случаях это приводит к закручиванию таких слоев в трубки с внешним диаметром около 200 \AA . При этом процесс закручивания заканчивается тогда, когда крутизна слоев будет существенно нарушать их строение. Таким образом построены структуры минералов *хризотил-асбеста* $\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$ и *гарниерита* $(\text{Ni}, \text{Mg})_3[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$, волокна которых имеют трубчатое строение (рис. 6.118). В других случаях, например в структуре *антигорита* $\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$, наблюдается волнообразная гофрировка слоев за счет различной ориентации Si-O-тетраэдров отдельных участков одного слоя.

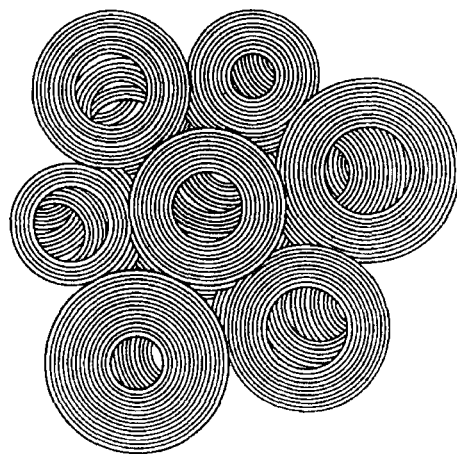


Рис. 6.118. Схематическое изображение сечения пучка волокон хризотил-асбеста

Рассматривая эволюцию слоистых силикатов, следует отметить, что в их структурах катионы Si^{4+} часто изоморфно замещаются трехвалентным Al^{3+} , входящим в кремнекислородный мотив, с образованием таким образом алюмосиликатов. Каждое гетеровалентное замещение такого рода приводит к появлению на поверхности пакета $T-O-T$ избыточного заряда, т. е. к нарушению валентного равновесия, которое может быть ликвидировано вхождением в межпакетное пространство структуры минерала соответствующего катиона-компенсатора.

Мусковит $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$. Структура этого минерала может быть получена из структуры пиррофиллита в результате замены 25 % Si^{4+} на Al^{3+} , т. е. $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-} \rightarrow [\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]^{5-}$, с параллельным компенсационным вхождением в межпакетное пространство структуры одновалентных катионов K^+ . В этом случае формула мусковита будет иметь вид: $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ (рис. 6.119а).

Если в качестве компенсаторов в межпакетное пространство внедрить катионы Na^+ , то получим структуру минерала *парагонита* $\text{NaAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}] \cdot (\text{OH})_2$. Если же замещение Si на Al провести наполовину, т. е. $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-} \rightarrow [\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}]^{6-}$, то компенсатором выступает уже двухвалентный катион, например Ca^{2+} , как в структуре представителя хрупких слюд — *маргарита* $\text{CaAl}_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}](\text{OH})_2$.

Следует обратить внимание на то, что в структурах всех перечисленных минералов Al играет двойную роль, располагаясь в октаэдрических пустотах и заменяя атомы Si в тетраэдрах. Это позволяет данные соединения назвать *алюмосиликатами алюминия*.

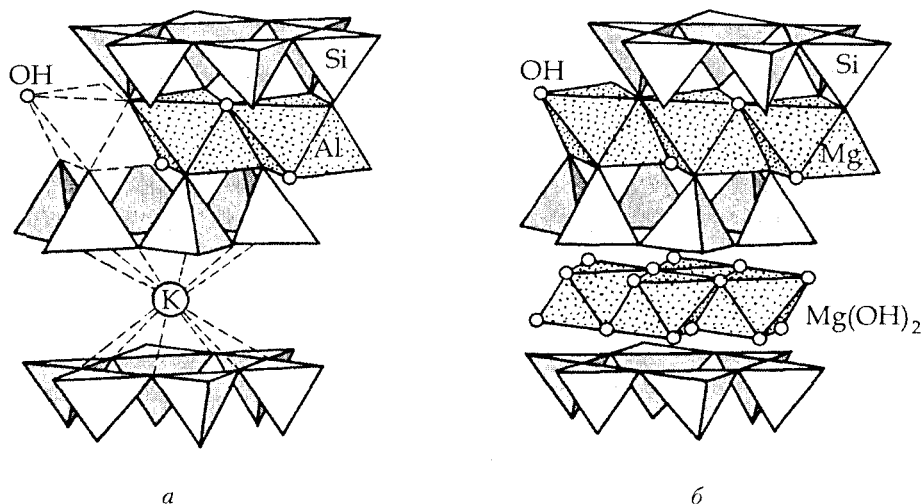


Рис. 6.119. Фрагменты кристаллических структур:
а — мусковита $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$; б — хлорита

Флогопит $\text{KMg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$. К образованию этого алюмосиликата приведут гетеровалентные замещения Si^{4+} на Al^{3+} в исходной структуре талька $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ с вхождением в межпакетное пространство одновалентных катионов-компенсаторов K^+ . Изоморфная примесь двух- и трехвалентных ионов Fe в позициях атомов Mg обуславливает темную окраску кристаллов слоистого алюмосиликата — *биотита* $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$.

Проявление в различной степени гетеровалентного изоморфизма такого типа отражается на некоторых физических свойствах кристаллов слоистых силикатов, в частности на спайности. Если в пиррофиллите и тальке наблюдается весьма совершенная спайность по (001), обязанная слабым ван-дер-ваальсовым связям между выполняющими всю структуру соседними пакетами, то в слюдах — мусковите, биотите, флогопите и др. — с появлением между пакетами ионов-компенсаторов увеличивается доля ионной связи между ними. Это приводит к ухудшению спайности (хотя она и остается весьма совершенной) и делает листочки минералов более упругими. С появлением двухвалентных ионов-компенсаторов в указанных позициях связь между пакетами еще более усиливается, и, как результат, спайность становится несколько хуже, а листочки минерала, например *маргарита*, — более хрупкими. Отсюда название этой группы подобных маргариту минералов — *хрупкие слюды*.

К слоистым силикатам относится и большая группа *хлоритов*, структуры которых построены из тальк-пиррофиллитовых пакетов, между которыми располагаются брусит-гипсбитовые слои ($\text{Mg}(\text{OH})_2$ – $\text{Al}(\text{OH})_3$) (рис. 6.119б). Однако в большинстве хлоритов Mg замещается на Al , Fe^{3+} , Fe^{2+} в октаэдрических позициях как в тальковом, так и в бруситовом слоях, а Al замещает Si в тетраэдрических позициях. Таким образом, общая формула хлоритов может быть представлена в следующем виде: $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})_3[(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})_3(\text{OH})_6$.

Известны глинистые минералы, в структурах которых вместо бруситового слоя между *T–O–T*-пакетами располагаются одиночные островки — октаэдры, дополненные молекулами H_2O , — *вермикулит* и *монтмориллонит*. Структура вермикулита может быть выведена из структуры талька путем введения в межслоевое пространство молекул H_2O . Примерной формулой вермикулита будет $\text{Mg}_3[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O} \cdot [\text{Mg}]_{0,35}$, в которой $[\text{Mg}]$ представляет собой обменную часть ионов структуры. При быстром нагревании до $\sim 400^\circ\text{C}$ внезапное высвобождение межслоевой воды приводит к резкому увеличению толщины (перпендикулярной спайности) чешуек — в 20–30 раз по сравнению с первоначальной. При этом чешуйки скручиваются с образованием цилиндров. Отсюда и название минерала (от лат. *vermiculare* — червеобразный).

Структура монтмориллонита, по существу, аналогична вермикулитовой и может быть выведена из структуры пиррофиллита путем введения в межпакетное пространство $T-O-T$ слоев молекул H_2O и обменных катионов. Колебание количества воды в межслоевом пространстве приводит к колебанию параметра c элементарной ячейки. Минералы этой группы относят к разбухающим глинам благодаря их уникальной способности набухать при увлажнении, что связано с их способностью вмещать большое количество межслоевой воды. Поэтому часто эти минералы используют для очистки нефти и других жидкостей.

Кроме рассмотренных структур минералов, построенных на основе простейшей и наиболее распространенной полярной (тальково-пиррофиллитовой) сетки $[Si_2O_5]_{\infty}$, к настоящему времени известны структуры слоистых силикатов с весьма разнообразными кремнекислородными сетками: двухсторонними, иногда гофрированными, сдвоенными, учетверенными, составленными из колец разного типа.

Среди слюд можно обнаружить политипы (см. параграф 6.9.3) с более сложной структурой. Каждая политипная модификация характеризуется определенным сдвигом или разворотом одного тетраэдрического $Si-O$ -слоя по отношению к другому в пакете $T-O-T$ (что понижает гексагональную симметрию пакета до моноклинной всей структуры) и имеет свое собственное обозначение. Например, диоктаэдрические слюды обозначаются как $2M$, триоктаэдрические — $1M$ или $3T$, где цифра указывает на количество пакетов, приходящихся на параметр c элементарной ячейки политипа, а буква — на принадлежность структуры к той или иной сингонии (M — моноклинной, T — тригональной и т. д.). Слюды определенного состава кристаллизуются в конкретных политипных модификациях, диагностика которых играет определенную индикаторную роль. Например, политип $1M$ мусковита приурочен к полям развития полиметаллической и золоторудной минерализации.

Среди слоистых силикатов (особенно среди глинистых минералов) распространены смешаннослойные структуры, в которых с разным содержанием и разной степенью порядка — беспорядка чередуются слои разных типов и разного состава. В этом состоит отличие смешаннослойных разновидностей от политипных, где слои имеют одинаковый состав и конфигурацию.

Каркасные силикаты

Дальнейшее обобщение уже всех четырех вершин $Si-O$ -тетраэдров можно представить конденсацией двухсторонних слоев (активные атомы кислорода разных тетраэдров слоя направлены в противоположные стороны); при этом образуются различного рода трехмерные постройки — ажурные кремнекислородные каркасы с формулой валентно-нейтрального радикала $[SiO_2]_{\infty}$, где соотношение $Si : O = 1 : 2$.

Наиболее известными представителями группы каркасных силикатов являются многочисленные полиморфные модификации кремнезема (их известно к настоящему времени 18!), каждая из которых характеризуется своей собственной симметрией, параметрами элементарной ячейки и морфологией кристаллов; а также полевые шпаты и многие другие минералы.

Кристаллические структуры каркасных силикатов весьма разнообразны. На основании прочности связей расположенных в полостях тетраэдрических каркасов катионов и молекул H_2O с $[SiO_4]$ -тетраэдрами Ф. Либав выделит три группы этих соединений: *пиктолиты*, *клатрасилы* и *цеолиты*.

Пиктолиты. В структурах пиктолитов (от греч. *пиктос* — плотный, прочно упакованный) молекулы воды удерживаются очень крепко и могут быть освобождены лишь при перестройке каркаса структуры. К этой группе силикатов относятся модификации кремнезема, полевые шпаты, лейцит $K[AlSi_2O_6]$ и другие минералы.

Кремнезем SiO_2 . Самым распространенным минералом среди модификаций кремнезема является *кварц* SiO_2 , по составу и свойствам принадлежащий к классу оксидов.

В природе встречены две энантиоморфные (правая и левая) модификации: низкотемпературный α -кварц, который при $T \approx 573^\circ C$ переходит в высокотемпературную модификацию — β -кварц, отличающуюся от низкотемпературной более высокой симметрией: точечная группа симметрии α -кварца — 32 , β -кварца — 622 (рис. 6.120). Кристаллические структуры обеих модификаций кварца различаются лишь незначительным изменением ориентации $[SiO_4]$ -тетраэдров каркаса. Поэтому полиморфный переход осуществляется достаточно легко, т. е. без разрыва связей (так называемый *деформационный* переход). α - и β -модификации кварца могут быть использованы в качестве геотермометров, фиксирующих температуру перехода между ними — $573^\circ C$.

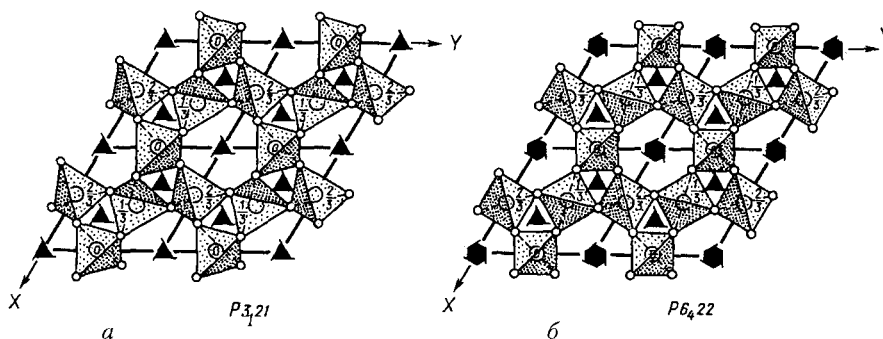


Рис. 6.120. Кристаллические структуры: а — α -кварца; б — β -кварца

Дальнейшее повышение температуры до 870°C приводит к энантиотропному превращению β -кварца в *тридимит* и при $T = 1470^\circ\text{C}$ — в *кристобалит*. Переход между этими модификациями сопровождается разрывом межатомных связей (так называемый *реконструктивный* переход). 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 или ромбический ($2/m$, m или 222), β -*тридимит* — гексагональный ($6/m\bar{3}m$), α -*кристобалит* — тетрагональный (422), β -*кристобалит* — кубический ($m\bar{3}m$). При повышении давления до 20 кбар, что соответствует давлению на глубине ~60 км от поверхности Земли, кварц превращается в *коэсит*, а с дальнейшим ростом P до ~75 кбар, аналогично существующему на глубине ~230 км, коэсит превращается в *стишовит*.

Кристаллические структуры большинства модификаций кремнезема представляют собой трехмерный каркас из $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдров; исключение составляет лишь редкая высокобарическая модификация — *стишовит* со структурой типа рутила (TiO_2), где атомы Si окружены атомами кислорода по октаэдру. Поэтому данный минерал, обладающий высокой плотностью, считается вероятной фазой глубинных геосфер.

Так как в центрах всех тетраэдров каркасов находится Si^{4+} , валентности ионов O^{2-} оказываются полностью скомпенсированными. Поэтому свободные связи для присоединения дополнительных катионов отсутствуют. Такие возможности появляются только с заменой части атомов Si^{4+} на Al^{3+} . При этом каркас оказывается заряженным, и для достижения электронейтральности в качестве ионов-компенсаторов в его пустоты входят крупные катионы — K^+ , Na^+ , Ca^{2+} и т. д. Таким образом возникает ряд полевых шпатов — минералов, самых распространенных в земной коре. Наиболее известными являются ортоклаз — $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, альбит $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ и анортит $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$. Минералы изоморфного ряда между $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ и $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ называют *щелочными полевыми шпатами*, а ряда с крайними членами $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ и $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ — *плаггиоклазами*.

Все структуры полевых шпатов имеют в своей основе сходный Si–Al-тетраэдрический каркас, составленный из четырехчленных колец $[(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_8]$ (рис. 6.121). Структурные же особенности этих минералов проявляются в распределении ионов Si и Al в тетраэдрах и зависят от температуры кристаллизации минерала: при высоких температурах наблюдается статистическое их распределение и, как следствие, более высокая симметрия минерала, при низких — упорядоченное (с понижением симметрии). Так, в моноклинной ($2/m$) структуре *санидина* — высокотемпературной полиморфной модификации $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ — распределение Si и Al полностью неупорядоченно, т. е. ионы Si и Al произвольно

распределены по двум кристаллографическим тетраэдрическим позициям, а катионы K^+ занимают особые позиции на зеркальных плоскостях симметрии, перпендикулярных к оси b элементарной ячейки. В структуре же *микроклина* — низкотемпературной полиморфной модификации $K[AlSi_3O_8]$ — распределение Si и Al полностью упорядоченно. Это понижает симметрию структуры минерала до триклинной ($\bar{1}$). Катионы K в такой структуре не занимают каких-либо особых позиций. *Ортоклаз* представляет собой еще одну модификацию $K[AlSi_3O_8]$ с промежуточным распределением Si и Al.

Следует отметить, что изоморфизм в ряду щелочных полевых шпатов $K[AlSi_3O_8]$ – $Na[AlSi_3O_8]$ является совершенным только при высоких температурах. Очень незначительны пределы изоморфных замещений в ряду $K[AlSi_3O_8]$ – $Ca[Al_2Si_2O_8]$. Однако для ряда плагиоклазов $Na[AlSi_3O_8]$ – $Ca[Al_2Si_2O_8]$ при высоких температурах существует непрерывный твердый раствор.

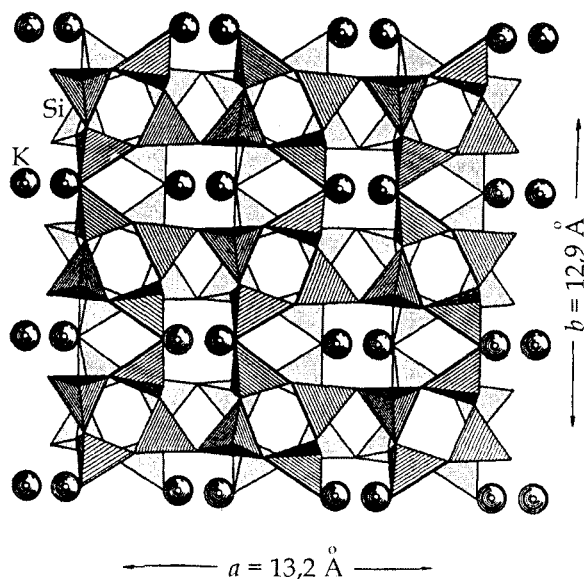


Рис. 6.121. Кристаллическая структура ортоклаза $K[AlSi_3O_8]$

Клатрасилы. Клатрасилы (название этой группы связано с клатратами — соединениями, в которых атомы и молекулы в пустотах связаны с атомами каркаса только остаточными ван-дер-ваальсовыми связями, и словом «силикон» — кремний) — это группа минералов, каркасные структуры которых содержат достаточно большие полости, но с маленькими ведущими в них окнами, не дающими возможности более крупным атомам или молекулам, находящимся внутри этих полостей, покинуть

структуру. Примером подобных структур могут служить минералы *содалит* $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{Cl}_2$, в каркасе которого можно выделить полости в форме кубооктаэдров с размещенными в них ионами Cl^- , и *лазурит* (*ультрамарин*) $(\text{Na}, \text{Ca})_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{SO}_4, \text{S}, \text{Cl})_2$ — с группами (SO_4) , ионами S^{2-} и Cl^- .

Цеолиты. Особый интерес к цеолитам обусловлен присутствием в структурах этих каркасных силикатов крупных взаимосвязанных полостей, протяженных каналов размером от 3,5 до 15 Å, в 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 определила название этой группы силикатов (цеолит в переводе с греческого — кипящий камень). Этим цеолиты резко отличаются от других содержащих воду минералов, например гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в структуре которого молекулы H_2O играют существенную роль, в связи с чем их полное удаление приводит к разрушению всей структуры. После полного обезвоживания каналы в цеолитах могут быть снова заполнены водой, парами ртути, аммиаком и другими веществами. Атомы и молекулы могут диффундировать через кристаллическую структуру. Этот процесс зависит от размера молекул и каналов конкретной кристаллической структуры минерала. Поэтому цеолиты часто используются в качестве «молекулярных сит», допускающих вхождение групп и атомов определенного размера и препятствующих диффузии более крупных.

С существованием полостей разного размера связаны и такие полезные свойства цеолитов, как каталитические, способствующие образованию в полостях структур лишь таких продуктов реакций, молекулы которых соизмеримы с величиной каналов и пустот их Si–Al-каркасов. Например, отдельные модифицированные цеолиты используются в качестве основы катализаторов крекинга нефтяных фракций (выход бензиновой фракции при их применении составляет 57,3 % по сравнению с 46,3 % без использования цеолитного катализатора).

Благодаря способности цеолитов к ионному (или катионному) обмену они находят широкое применение в качестве моющих средств, содержащих от 15 до 30 % цеолитов. Например, слабо связанные в их каналах катионы Na^+ , K^+ , Ca^{2+} могут вымываться и замещаться Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cs^+ , TR^{3+} , что позволяет использовать цеолиты в качестве сорбентов радиоактивных отходов или для смягчения воды. Для этого используемый цеолит должен иметь в своем составе Na. При этом содержащиеся в воде ионы Ca^{2+} , обуславливающие ее жесткость, при пропускании через фильтры с цеолитом благодаря ионному обмену замещаются ионами Na^+ .

Еще одна особенность цеолитов, обусловленная кристаллической структурой, — это способность адсорбировать заметные количества

вещества из газовой и жидкой фазы. И хотя внешняя поверхность гранулы цеолита имеет небольшие размеры (порядка долей см²), благодаря тому, что структура адсорбента пронизана большим количеством каналов, их внутренняя поверхность составляет сотни квадратных метров на 1 г вещества.

Анализ особенностей кристаллических структур силикатов — главных породообразующих минералов земной коры — позволяет судить об их генезисе, выявить комплекс структурных характеристик, отражающих эти условия, т. е. структурный типоморфизм минералов, а следовательно, вести направленный поиск промышленно важных полезных ископаемых, а также решать проблемы синтеза веществ — аналогов минералов — с необходимыми физическими свойствами.

6.11. 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 H₂O состоит из иона кислорода, к электронной оболочке которого приближены два протона H⁺ на расстояние ~0,96 Å. При этом угол H–O–H, равный 104,5°, оказывается близким к тетраэдрическому. Величина угла H–O–H обусловлена sp³-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 H₂O. Поэтому нейтральную молекулу воды можно представить в виде тетраэдра, локализация зарядов в вершинах которого диктует взаимное расположение этих молекул в структуре льда (рис. 6.122).

Первые попытки рентгеноструктурного изучения льда были приняты У. Брэггом и другими исследователями в 1920-х гг. Однако, поскольку рентгеновские лучи рассеиваются главным образом электронами, окружающими ядра атомов водорода, локализация атомов водорода, имеющих значительно меньшую рассеивающую способность, затруднена. Знание положений атомов O сделало возможным установление между ними водородных связей. Истинное расположение атомов H было

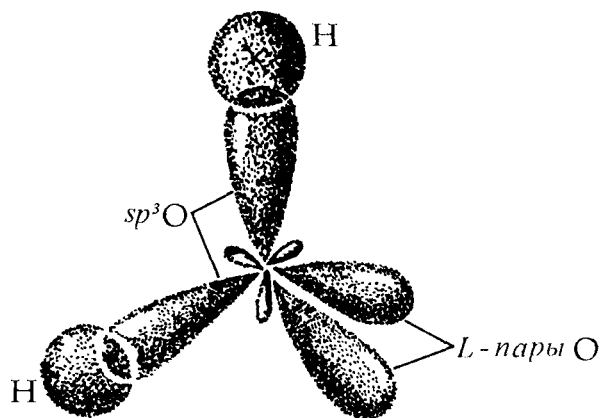


Рис. 6.122. Тетраэдрическое расположение зарядов в молекуле воды

определено лишь в 1950-х гг. с привлечением методов нейтронографии (см. параграф 8.2.3).

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 других удалены. Это объясняет несимметричность связей О–Н…О, а следовательно, и молекулярный характер структуры льда.

Тетраэдрическое расположение молекул воды реализуется в природе двумя путями: либо аналогично расположению атомов углерода в структуре лонсдейлита (рис. 6.123а) (гексагональная модификация льда — I_h), либо подобно структуре алмаза (рис. 6.123 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, большинство из которых метастабильны. Модификации льда обозначаются римскими цифрами (например, лед I_c , IV, стеклянный лед и др.).

Как видно из рис. 6.124, в структуре льда — ажурной постройке из связанных между собой лишь водородными связями молекул воды — можно увидеть сетку из шестичленных 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

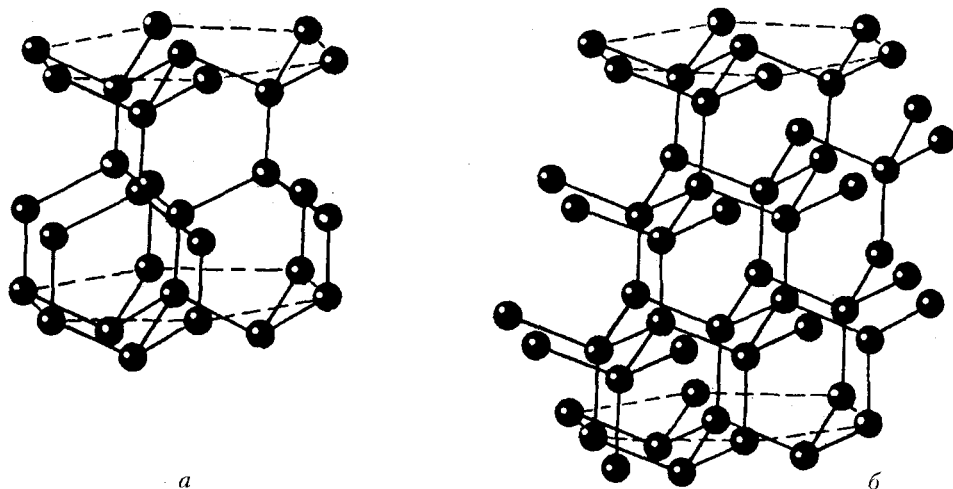


Рис. 6.123. Кристаллические структуры лонсдейлита (а) и алмаза (б)

попадании их в полости «ледяного» каркаса. При этом увеличивается среднестатистическое координационное число молекул H_2O с 4 до 4,4, а следовательно, повышается плотность воды по сравнению с плотностью льда (плотность льда $I = 0,9168 \text{ г/см}^3$), несмотря на увеличенные до $2,9 \text{ \AA}$ межмолекулярных расстояний в воде по сравнению с таковыми в структуре льда ($2,75 \text{ \AA}$). Но так как для воды среднестатистическое КЧ молекулы H_2O 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.

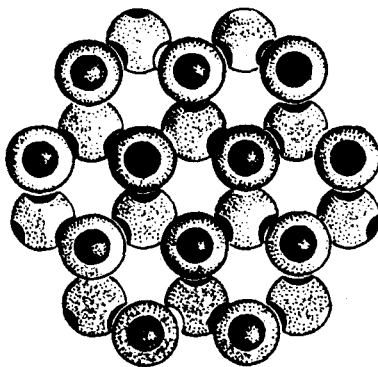


Рис. 6.124. Фрагмент структуры льда

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 H -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 воздействиями, то его пластическая деформация происходит в том случае, когда приложенное усилие превышает некоторое предельное значение (предел упругости) на протяжении длительного времени. В результате наблюдается движение льда, объясняющее течение ледников, которое первоначально связывали с простым скольжением льда по подстилающим породам (см. параграф 7.2.3).

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. Поэтому 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 , имеющие 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 более половины площади РФ), 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 — мерзлотоведам, гляциологам и др. — необходимо знание свойств, а соответственно и особенностей кристаллической структуры льда.

Глава 7

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ

7.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

В последние десятилетия роль физики в развитии современной техники неизмеримо возросла. Особое значение приобрела такая область этой науки, как *физика твердого тела*, занимающаяся исследованием материалов, которые благодаря своим уникальным свойствам — полупроводниковым, лазерным, оптическим, пьезоэлектрическим, пироэлектрическим и т. д. — широко используются в полупроводниковой технике, квантовой электронике и т. п. Современное приборостроение немыслимо без самого широкого использования природных и синтетических материалов, в частности кристаллов. Бурно расширяющиеся области использования и применения физических свойств кристаллов способствуют превращению современной физики кристаллов — *кристаллофизики* — в самостоятельную быстро развивающуюся научную дисциплину.

Например, кристаллы *корунда* и *алмаза* благодаря исключительно высокой твердости используются в буровой технике в качестве абразивов; высокая теплопроводность *алмаза* позволяет использовать его при изготовлении теплоотводов; *графит* благодаря малой твердости применяется как смазочный материал, а также для изготовления карандашей; замечательные пьезоэлектрические свойства *кварца* и *турмалина* находят широкое применение в электротехнике и радиотехнике; *гранаты* используются в качестве элементов быстродействующих ЭВМ; кристаллы *кальцита* и *флюорита* из-за особых оптических свойств применяются при конструировании оптических приборов; слюда *мусковит* в прошлом заменяла оконные стекла, а в настоящее время используется как прекрасный изоляционный материал. Таких примеров можно привести множество.

Физика твердого тела занимается изучением структуры и физических свойств твердых тел, устанавливает зависимость этих свойств от атомной структуры вещества, разрабатывает методы получения и исследования новых кристаллических материалов, обладающих заданными характеристиками. И очень часто именно кристаллография оказывается той азбукой, без которой невозможно приступить к изучению твердого тела и его свойств. Особенно важны знания (хотя бы в самых общих

чертах) главнейших физических свойств кристаллов для геологов, ибо многие физические свойства лежат в основе диагностики — распознавания минералов.

Физические свойства кристаллов определяются в первую очередь природой химических элементов, входящих в их состав, т. е. большую роль играет тип химической связи. Кроме того, проявление тех или иных физических свойств связано с геометрическим характером структуры, т. е. с взаимным расположением атомов в кристаллической структуре минералов, а также с несовершенствами структур реальных кристаллов, отражающих условия их образования. В зависимости от колебаний химического состава физические свойства одного и того же вещества могут варьировать в более или менее широких пределах.

Самой характерной особенностью физических свойств кристаллов является их *симметрия* и *анизотропия*. Анизотропная среда характеризуется зависимостью измеряемого свойства от направления измерения. Вследствие периодичности и симметрии внутреннего строения кристаллов в них обнаруживается ряд свойств, невозможных в изотропных телах. Задачей кристаллофизики, т. е. раздела кристаллографии, посвященного изучению физических свойств кристаллов, является изучение общих симметричных закономерностей физических свойств, изучение взаимосвязи физических свойств кристаллов и их строения, а также зависимости этих свойств от внешних воздействий. Анизотропные физические свойства кристаллов чрезвычайно чувствительны к внешним воздействиям. Поэтому, подбирая и комбинируя те или иные воздействия, можно создавать кристаллы с уникальными, необычными свойствами, которые используются в источниках, приемниках, преобразователях и усилителях различных видов энергии.

Проявление ряда физических свойств, таких как масса, плотность, теплоемкость, температура плавления и др., зависит от межатомных расстояний в структурах кристаллов. В этом случае *кристалл* можно рассматривать как *прерывистую (дискретную) среду*. Однако в отношении целого ряда макроскопических свойств, таких как тепло- и электропроводность, оптические и другие свойства, можно отвлечься от дискретного микропериодического строения и рассматривать *кристаллическое вещество как сплошную однородную анизотропную среду*, ибо в этом случае мы будем оперировать расстояниями и объемами, значительно превышающими параметры, а следовательно, и объем элементарных ячеек кристаллических структур. Поэтому с некоторой степенью приближения можно считать, что, поскольку свойства кристалла одинаковы во всем его объеме, во всех его точках, *кристалл как однородная среда* характеризуется *неизменностью (инвариантностью) физического свойства по отношению к трансляциям*. Но поскольку проявление многих физических

свойств зависит от направления в кристалле, то *кристалл* можно считать *сплошной анизотропной средой*. В этом случае физические свойства, проявляющиеся в определенном направлении, не зависят от трансляций (переносов). Это позволяет симметрию физических свойств описывать с использованием точечных групп симметрии — кристаллографических или предельных.

Когда мы говорим о симметрии кристаллов, то невольно абстрагируемся от их физической сущности, принимая во внимание только внешнюю форму, т. е., по сути дела, рассматриваем симметрию геометрических фигур. Симметрию материальных фигур изучил П. Кюри. Он показал, что симметрия материальных фигур описывается бесконечным числом точечных групп, которые в пределе стремятся к семи предельным группам симметрии.

Предельными точечными группами — группами Кюри — названы точечные группы, содержащие оси бесконечных порядков. При этом каждая предельная группа является надгруппой соответствующих точечных групп симметрии. Всего существует семь предельных групп: ∞ , ∞/m , ∞/m , $\infty/22$, ∞/mmm , ∞/∞ , $\infty/\infty mm$, каждую из которых можно проиллюстрировать одной из геометрических фигур (рис. 7.1).

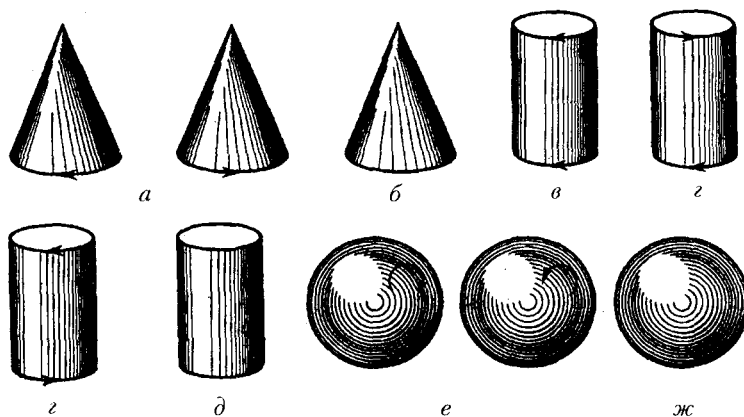


Рис. 7.1. *a* — вращающийся конус — группа ∞ является предельной для классов с единственной полярной осью L_∞ (C_n); *b* — неподвижный конус — группа ∞/m с главной, также полярной осью, предельная для групп C_n ; *v* — вращающийся цилиндр — группа ∞/m , предельная для классов C_{nh} ; *z* — цилиндр, торцы которого закручены в разные стороны — группа $\infty/22$, предельная для классов D_n ; *d* — неподвижный цилиндр — группа ∞/mmm , предельная для классов D_{nh} ; *e* — сфера, все радиусы которой закручены в одну сторону, — группа ∞/∞ — иногда называется группой вращений, предельная для классов D_n , C_n , O , T и предельных групп ∞ , $\infty/22$; *ж* — неподвижный шар — группа $\infty/\infty mm$, предельная для всех точечных групп, в том числе и вышеописанных предельных

Связь между точечной симметрией кристалла и симметрией его физических свойств сформулировал немецкий физик *Ф. Нейманн* (1798–1895) в фундаментальном постулате кристаллофизики: *материал в отношении физических свойств обнаруживает симметрию того же рода, что и его кристаллографическая форма*. Это положение известно как *принцип Нейманна*.

Найденный Нейманном закон фактически означал начало распространения идеи симметрии на физические свойства, т. е. изучение физических свойств с помощью симметрии.

Ученик *Ф. Нейманна* немецкий физик *В. Фойгт* (1850–1919) существенно уточнил указанный принцип и сформулировал его следующим образом: *группа симметрии любого физического свойства должна включать в себя все элементы точечной группы симметрии кристалла*. Отсюда можно сделать вывод, что симметрия физического свойства не может быть ниже точечной группы симметрии кристалла. Принцип Нейманна указывает лишь на возможность, но не обязательность проявления определенного физического свойства у данного кристалла, т. е. является необходимым, но не достаточным условием. Используя этот принцип, можно, с одной стороны, зная группу симметрии кристалла, предсказать его возможные физические свойства и, с другой стороны, зная физические свойства, установить, у кристаллов каких классов симметрии они возможны.

Наряду с принципом Нейманна, связывающим симметрию свойства и симметрию кристалла, в кристаллофизике «работает» и *принцип Кюри* — *принцип диссимметрии (принцип суперпозиции)*, рассматривающий взаимодействие симметрии кристалла с симметрией среды, в которой он развивается: *при наложении нескольких явлений различной природы в одной и той же системе их диссимметрии складываются, т. е. кристалл под внешним воздействием изменяет свою точечную симметрию таким образом, что в группе симметрии его внешней формы сохраняются лишь те элементы симметрии, которые являются общими для групп симметрии как самого кристалла, так и воздействий, взятых отдельно*¹.

¹ Принцип Кюри можно продемонстрировать на примере взаимодействия (сложения) двух геометрических фигур, каждая из которых обладает своей собственной симметрией (рис. 7.2). В результате сложения диссимметрий составляющих фигур диссимметрия составной фигуры увеличилась. Или другой пример: пирроэффектом могут обладать только полярные среды, симметрия которых описывается группой ∞mm или ее подгруппами. Если речь идет о кристаллах, то пирроэффект возможен лишь в 10 полярных группах ($L_n, L_n nP$). Отсутствие плоскостей и осей симметрии, перпендикулярных полярному направлению, — это та диссимметрия, которая и создает этот эффект, т. е. для проявления того или иного физического свойства необходимо, чтобы некоторые элементы симметрии отсутствовали.

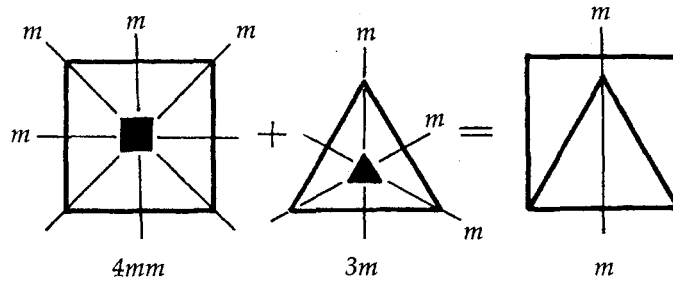


Рис. 7.2. Иллюстрация принципа Кюри (принципа диссимметрии). В группе симметрии квадрата ($4mm$) отсутствуют элементы симметрии треугольника, так же как и в группе симметрии треугольника ($3m$) отсутствуют элементы симметрии квадрата, за исключением единственной вертикальной плоскости симметрии, общей для обеих фигур, которая и остается при наложении этих фигур, т. е. в составной фигуре отсутствуют элементы симметрии квадрата и треугольника — их диссимметрии сложились

Этот принцип позволяет определить симметрию кристалла, подвергнутого внешнему воздействию.

Своими работами П. Кюри безгранично расширил понятие симметрии, рассматривая последнюю как состояние пространства.

7.2. СКАЛЯРНЫЕ, ВЕКТОРНЫЕ И ТЕНЗОРНЫЕ СВОЙСТВА

Симметрия всех физических объектов, явлений и свойств может быть проиллюстрирована геометрическими образами, каждый из которых обладает своей собственной симметрией. Для их описания используются скалярные, векторные и тензорные величины. Отсюда и *свойства* соответственно подразделяются на *скалярные*, *векторные* и *тензорные*.

7.2.1. Понятие тензора

Скалярными называются *физические свойства, величина которых не зависит от направления*, в котором они определяются. Например, это плотность тела, его масса, теплоемкость, модуль сжатия, температура плавления и др. Аналитически скалярные величины задаются одним числом. Поскольку скалярное свойство одинаково во всех точках кристалла и не зависит от направления, геометрическим образом, иллюстрирующим симметрию этого свойства, будет сфера, симметрия которой описывается одной из предельных групп — $\infty/\infty m$ (см. рис. 7.1ж).

Векторными являются простейшие направленные величины, такие как сила и напряженность электрического поля и др. *Векторные свойства возникают в кристалле как анизотропной среде при скалярном — изотропном — воздействии на него*, т. е. воздействию, не зависящем от направления.

Например, вектор \mathbf{a} определенной длины и направления, описывающий некоторую физическую величину и остающийся неизменным в любой системе координат, может быть задан его проекциями — *компонентами* этого вектора $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ — на координатные оси X, Y, Z . Иначе говорят о разложении вектора \mathbf{a} по базису XYZ ¹. Величина $|\vec{a}| = \sqrt{a_1^2 + a_2^2 + a_3^2}$. Симметрия векторного свойства соответствует симметрии неподвижного конуса — *∞тт*.

Тензорные свойства — это следующие по сложности (после векторных) направленные физические величины, описываемые в некоторой системе координат. Если одна векторная величина \mathbf{b} является функцией другой \mathbf{a} , то в простейшем случае они связаны линейной зависимостью: $\mathbf{b} = s \cdot \mathbf{a}$. То есть в общем случае в анизотропных средах, например в кристаллах, связь между этими векторами (\mathbf{a} и \mathbf{b}) зависит от их направления. При этом каждая компонента вектора \mathbf{b} ($\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$) является линейной функцией каждой компоненты вектора \mathbf{a} ($\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$) и может быть выражена системой линейных уравнений:

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= T_{11} \cdot \mathbf{a}_1 + T_{12} \cdot \mathbf{a}_2 + T_{13} \cdot \mathbf{a}_3, \\ \mathbf{b}_2 &= T_{21} \cdot \mathbf{a}_1 + T_{22} \cdot \mathbf{a}_2 + T_{23} \cdot \mathbf{a}_3, \\ \mathbf{b}_3 &= T_{31} \cdot \mathbf{a}_1 + T_{32} \cdot \mathbf{a}_2 + T_{33} \cdot \mathbf{a}_3. \end{aligned}$$

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. Число подстрочных индексов у компонент тензора соответствует его рангу.

Примерами физических свойств, описываемых тензором второго ранга (с $9 = 3^2$ компонентами), являются удельная электропроводность, теплопроводность, диэлектрическая проницаемость, магнитная восприимчивость, термоэлектричество и др. Существуют физические свойства, описываемые тензорами более высоких рангов. Например, пьезо-

¹ В кристаллофизике используют правую ортогональную — ортонормированную — координатную систему с предварительно ориентированными осями относительно кристаллографических координатных осей соответствующей сингонии.

электрический эффект описывается тензором третьего ранга (с $27 = 3^3$ компонентами), свойство упругости — тензором четвертого ранга (с $81 = 3^4$ компонентой). Как видим, в общем случае число компонент тензора, имеющего ранг n , равен $3n$. В сущности, вектор \mathbf{a} , определяемый тремя значениями его компонент вдоль координатных осей ($\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$), представляет собой не что иное, как тензор первого ранга, для которого $n = 1$, а $3^1 = 3$. Скаляр же, определяемый одним числом, не зависящим от выбора координатных осей, — тензор нулевого ранга — $3^0 = 1$. Таким образом, деление физических свойств на скалярные, векторные и тензорные условно.

Симметрия свойств, описываемых тензором второго и более высоких рангов, геометрически интерпретируется как более сложные геометрические фигуры: эллипсоид, параболоид и т. д.

Для того чтобы измерить в кристалле то или иное физическое свойство, в общем случае необходимо сделать столько независимых измерений этих свойств, сколько имеется независимых компонент в тензоре, описывающем это свойство. Например, для характеристики скалярного свойства — тензорного свойства нулевого ранга — достаточно одного измерения, для векторного — свойства первого ранга — трех измерений и т. д. Для свойств, описываемых тензорами более высоких рангов, с большим количеством компонент, число независимых компонент сокращается, что связано с симметрией исследуемого кристалла (делающей компоненты тензора уже не независимыми, а связанными между собой определенными соотношениями), т. е. с симметрией самого тензора, а также с законами термодинамики.

Рассмотрим в качестве примера закон Ома. Если на среду действует электрическое поле с напряженностью \mathbf{E} , то появляется ток, плотность которого \mathbf{j} пропорциональна удельной электропроводности среды σ . Величины $\mathbf{E} = (E_1, E_2, E_3)$ и $\mathbf{j} = (j_1, j_2, j_3)$ характеризуются тремя компонентами, т. е. являются векторными. В изотропной среде электропроводность σ не зависит от направления, и поэтому для любого направления выполняется соотношение:

$$\mathbf{j} = \sigma \cdot \mathbf{E}, \quad (7.2.1)$$

при этом вектор \mathbf{j} (плотность тока) совпадает по направлению с вектором \mathbf{E} (напряженностью электрического поля).

В анизотропной среде будет наблюдаться совсем иная картина: электропроводность σ будет зависеть от направления, и закон Ома не может быть описан в простой форме (7.2.1).

Для простоты рассмотрим двумерный случай (рис. 7.3), когда в выбранной системе координат (X_1 и X_2) векторы \mathbf{E} напряженности электрического поля и \mathbf{j} плотности тока не совпадают. А это может быть лишь

в случае неравенства $\sigma_{11} \neq \sigma_{22}$, т. е. электропроводность вдоль одного из координатных направлений не совпадает с электропроводностью вдоль другого координатного направления.

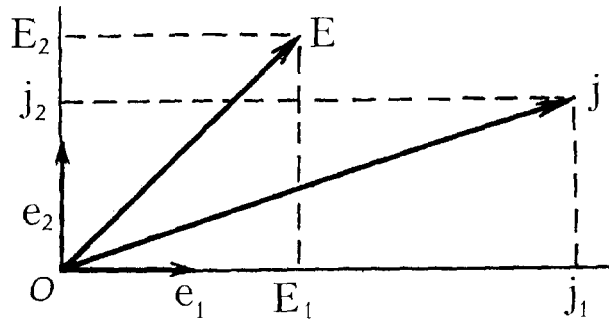


Рис. 7.3. Иллюстрация закона Ома в анизотропной среде, для которой $\sigma_{11} = 3\sigma_{22}$ (\vec{e}_1 и \vec{e}_2 — ориентировка осей ортонормированной системы координат)

Для осевых направлений (\vec{e}_1 и \vec{e}_2), каждое из которых в анизотропной среде характеризуется определенным значением электропроводности (σ_{11} и σ_{22} соответственно), значения компоненты плотности тока будут следующими:

$$j_1 = \sigma_{11} \cdot E_1, \quad j_2 = \sigma_{22} \cdot E_2, \quad j_3 = 0.$$

При неравенстве значений электропроводности в этих направлениях (т. е. $\sigma_{11} \neq \sigma_{22}$) вектор плотности тока \mathbf{j} , равный сумме его компонент: $\mathbf{j} = \mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2$, не будет совпадать по направлению с вектором напряженности электрического поля $\mathbf{E} = \mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_2$ (рис. 7.3).

При переходе к трехмерному случаю, т. е. к трем координатным векторам X_1, X_2, X_3 , каждая компонента вектора \mathbf{j} (j_1, j_2, j_3) будет зависеть от всех трех компонент вектора \mathbf{E} (E_1, E_2, E_3). В результате получим систему линейных уравнений:

$$\begin{aligned} j_1 &= \sigma_{11} \cdot E_1 + \sigma_{12} \cdot E_2 + \sigma_{13} \cdot E_3 \\ j_2 &= \sigma_{21} \cdot E_1 + \sigma_{22} \cdot E_2 + \sigma_{23} \cdot E_3 \\ j_3 &= \sigma_{31} \cdot E_1 + \sigma_{32} \cdot E_2 + \sigma_{33} \cdot E_3 \end{aligned} \quad (7.2.2)$$

позволяющую найти плотность тока \mathbf{j} (j_1, j_2, j_3) в кристалле, на который действует поле напряженностью \mathbf{E} .

Легко уяснить смысл (и способ определения) коэффициентов σ_{ik} . Действительно, для поля, направленного вдоль координатной оси X_1 , $\mathbf{E} = (E_1, 0, 0)$ — две компоненты равны 0. Подставив значение \mathbf{E} в систему уравнений (7.2.2), получим:

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_1 &= \sigma_{11} \cdot \mathbf{E}_1, \\ \mathbf{j}_2 &= \sigma_{21} \cdot \mathbf{E}_1, \\ \mathbf{j}_3 &= \sigma_{31} \cdot \mathbf{E}_1. \end{aligned}$$

Отсюда

$$\sigma_{11} = \frac{\mathbf{j}_1}{\mathbf{E}_1}; \sigma_{21} = \frac{\mathbf{j}_2}{\mathbf{E}_1}; \sigma_{31} = \frac{\mathbf{j}_3}{\mathbf{E}_1}.$$

Если поле имеет вид $\mathbf{E} = (0, \mathbf{E}_2, 0)$, то

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_1 &= \sigma_{12} \cdot \mathbf{E}_2, \\ \mathbf{j}_2 &= \sigma_{22} \cdot \mathbf{E}_2, \\ \mathbf{j}_3 &= \sigma_{32} \cdot \mathbf{E}_2, \end{aligned}$$

откуда

$$\sigma_{12} = \frac{\mathbf{j}_1}{\mathbf{E}_2}; \sigma_{22} = \frac{\mathbf{j}_2}{\mathbf{E}_2}; \sigma_{32} = \frac{\mathbf{j}_3}{\mathbf{E}_2}.$$

И наконец, поле вида $\mathbf{E} = (0, 0, \mathbf{E}_3)$ позволит определить коэффициенты:

$$\sigma_{13} = \frac{\mathbf{j}_1}{\mathbf{E}_3}; \sigma_{23} = \frac{\mathbf{j}_2}{\mathbf{E}_3}; \sigma_{33} = \frac{\mathbf{j}_3}{\mathbf{E}_3}.$$

Следует обратить внимание на то, что даже в том случае, когда поле определяется только одной компонентой \mathbf{E} , вектор плотности тока, тем не менее, будет иметь все три компоненты, отличные от нуля. Таким образом, в общем случае девять коэффициентов — девять значений электропроводности σ_{ik} , где $i, k = 1, 2, 3$, заключенные в квадратные скобки, обозначают тензор второго ранга. Сами же коэффициенты — не что иное, как определенные физические величины — в данном случае значения электропроводности.

В компактном виде любое из уравнений системы может быть записано в следующем виде:

$$\mathbf{j}_i = \sigma_{ik} \cdot \mathbf{E}_k.$$

Далее рассмотрим в качестве примеров некоторые физические свойства кристаллов, не зависящие от направления в кристалле (скалярные) и зависящие (векторные и тензорные).

7.2.2. Плотность кристаллов

Плотность вещества (ρ) — фундаментальное физическое свойство, определяемое как *масса единичного объема вещества, выраженная*

в граммах на кубический сантиметр¹. Зависит плотность от типа кристаллической структуры вещества, его химического состава, коэффициента упаковки атомов, валентностей и радиусов слагающих ее частиц.

Изменяется плотность и с изменением температуры и давления, так как эти факторы вызывают расширение или сжатие вещества.

Зависимость плотности от структуры вещества можно продемонстрировать на примере трех модификаций Al_2SiO_5 :

- ◆ андалузита ($\rho = 3,14\text{--}3,16 \text{ г/см}^3$);
- ◆ силлиманита ($\rho = 3,23\text{--}3,27 \text{ г/см}^3$);
- ◆ кианита ($\rho = 3,53\text{--}3,65 \text{ г/см}^3$).

С увеличением коэффициента упаковки кристаллической структуры возрастает плотность вещества. Так, при полиморфном переходе углерода — графита в алмаз — с изменением координационного числа атомов углерода с 3 до 4 соответственно повышается и плотность от 2,2 до 3,5 г/см³.

Плотность реальных кристаллов обычно меньше, чем расчетная плотность (идеальных кристаллов) из-за присутствия дефектов в их структурах. Плотность алмаза, например, колеблется в пределах 2,7–3,7 г/см³. Таким образом, по уменьшению реальной плотности кристаллов можно судить о степени их дефектности.

Плотность меняется и с изменением химического состава вещества при изоморфных замещениях — при переходе от одного члена изоморфного ряда к другому. Например, в ряду оливинов $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2[\text{SiO}_4]$ плотность возрастает по мере замены катионов Mg^{2+} на Fe^{2+} от $\rho = 3,22 \text{ г/см}^3$ у форстерита $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ до $\rho = 4,39 \text{ г/см}^3$ у фаялита $\text{Fe}_2^{2+}[\text{SiO}_4]$. Именно вследствие изоморфных замещений большинство минералов не имеют точных значений плотности. Поэтому, построив для определенного ряда соединений график зависимости плотности от процента изоморфных примесей, по значению плотности можно определить количество замещенных атомов одного элемента другим.

Определяется плотность путем гидростатического взвешивания: $\rho = \frac{w_1}{w_1 - w_2}$, где w_1 — вес в воздухе, w_2 — вес в воде (точность до 0,1 г/см³).

При этом следует учитывать и температуру, введя соответствующую поправку. Есть весы, позволяющие определить плотность с использованием тяжелых жидкостей с точностью до четвертого знака.

¹ Нередко понятие плотности используется как синоним понятия *удельного веса*. Причиной этого смешения понятий служит тот факт, что плотность воды равна 1 г на 1 см³, и поэтому плотность численно равна удельному весу. Однако удельный вес — безразмерная величина, определяемая отношением плотности вещества к плотности воды, т. е. показывающая, во сколько раз некоторый объем данного вещества тяжелее (легче) такого же объема воды (при 4° С).

Симметрия плотности как скалярного свойства соответствует симметрии неподвижного шара — $\infty/\infty m\bar{3}m$, и в отношении этого свойства кристаллы ведут себя как однородные изотропные среды. Используется это свойство при обогащении руд — флотации.

7.2.3. Механические свойства кристаллов

К свойствам, зависящим от направления в кристалле, относятся такие механические свойства, как твердость, упругость, пластичность, спайность. Под механическими свойствами понимают способность тел реагировать на механические воздействия — сжатие, растяжение, сдвиг, разрушение. Все эти свойства зависят от строения кристаллов и степени их дефектности.

Твердость

Под твердостью подразумевается степень сопротивления кристалла внешнему воздействию. Для приближенного определения твердости пользуются целым рядом методов, основанных на царапании одного кристалла другим. В 1824 г. австрийский минералог Ф. Моос (1773–1839) предложил достаточно обоснованную 10-балльную шкалу относительной твердости минералов (табл. 7.1).

Таблица 7.1

Шкала твердости по Ф. Моосу

Минерал	Относительная твердость по Моосу	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
Полевой шпат $K[AlSi_3O_8]$	6	795
Кварц SiO_2	7	1120
Топаз $Al_2[SiO_4](F, OH)_2$	8	1427
Корунд Al_2O_3	9	2060
Алмаз C	10	10 060

* Твердость, определенная методом вдавливания на твердометре.

Полученные таким образом результаты являются весьма приближенными. Однако даже с помощью этого метода можно подметить анизотропию твердости у кристаллов некоторых веществ. Наиболее точные сведения о твердости можно получить с помощью специальных приборов —

твердометров, или *склерометров*, где алмазная пирамидка вдавливаются под определенной нагрузкой в образец, и по глубине фигуры вдавливания определяется абсолютная твердость в кг/мм².

Твердость не является физической постоянной. Ее величина зависит не только от изучаемого материала, но и от условий измерения. Доказана зависимость твердости от строения кристаллов — типа структуры, коэффициента упаковки (удельного веса), заряда образующих кристалл ионов. Например, различную твердость (по шкале Мооса) двух полиморфных модификаций CaCO₃ — кальцита и арагонита — 3 и 4 соответственно можно объяснить разной плотностью их структур:

- ◆ для структуры кальцита с $KЧ_{Ca} = 6$ — $\rho = 2,72$ г/см³,
- ◆ для структуры арагонита с $KЧ_{Ca} = 9$ — $\rho = 2,94$ г/см³.

В ряду одинаково построенных кристаллов твердость возрастает с увеличением зарядов, а следовательно, и уменьшением размеров катионов. Присутствие же в структурах достаточно крупных анионов типа F⁻, OH⁻, молекул H₂O понижает твердость. Например, для изоструктурных минералов гематита Fe₂O₃ ($r_{Fe} = 0,78$ Å) и корунда Al₂O₃ ($r_{Al} = 0,57$ Å) значения твердости соответственно равны 5–6 и 9, но твердость гиббсита Al(OH)₃, в структуре которого замена трех атомов O²⁻ на 3(OH)⁻-группы сопровождается компенсационной заменой 2Fe³⁺ на Al³⁺, существенно понижена — до 3 по сравнению с 9 корунда.

Поскольку грани разных простых форм кристаллов часто обладают различной ретикулярной плотностью (см. параграф 5.4), они могут различаться по своей твердости. Например, для граней топаза твердость 7,5 соответствует граням базопинакоида, а твердость 8 — граням призмы. Наибольшей твердостью в структуре алмаза обладают грани октаэдра (111), имеющие большую ретикулярную плотность по сравнению с гранями куба (100). Даже в пределах одной и той же грани твердость может изменяться весьма существенно, что зависит от расстояний между атомами в том или ином направлении. Эта особенность учитывается ювелирами при обработке драгоценных камней. Так, для грани (100) алмаза (рис. 7.4) наиболее выгодными направлениями для шлифовки оказываются [010] и [001] по сравнению с направлениями [011] или [01 $\bar{1}$].

Наиболее резко выражена анизотропия твердости у триклинных кристаллов дистена (=кианита) Al₂[SiO₄]O. Так, для грани (010) в направлении [001] твердость равна 6, перпендикулярно [001] — 7.

Если значения твердости по разным направлениям на грани кристалла показать в виде векторов в определенном масштабе, то, соединив их концы, получим так называемую *розетку твердости*, симметрия которой будет отражать симметрию данной грани. Например, на рис. 7.5 симметрия розеток твердости на грани куба — *4mm* и на грани октаэдра — *3m*

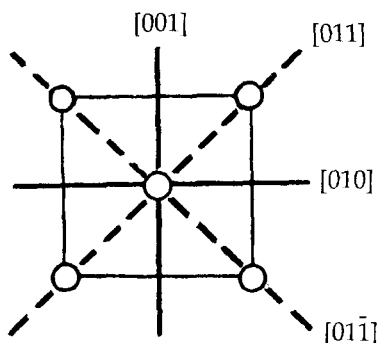


Рис. 7.4. Сетка (100) грани алмаза. Штриховыми линиями показаны наименее выгодные для шлифовки направления: $[011]$ и $[01\bar{1}]$

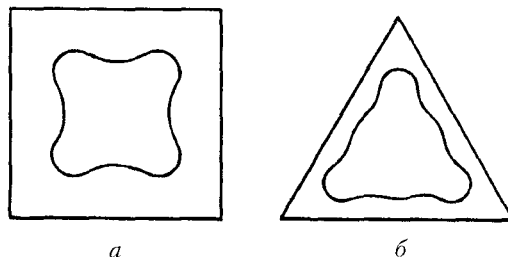


Рис. 7.5. Розетки твердости на гранях куба (а) и октаэдра (б) для кристалла с симметрией $m\bar{3}m$

кристалла, подтверждает симметрию самого кристалла, описываемую точечной группой $m\bar{3}m$.

Твердость используется как классификационный признак при определении классности драгоценных камней: первый класс — кристаллы с твердостью > 7 , от 7 до 6 — следующий класс, кристаллы с твердостью < 5 в ювелирном деле не используются, как, например, кристаллы флюорита с твердостью 4.

Спайность

Спайностью называется способность кристаллов раскалываться по плоскостям, параллельным действительным или возможным граням под действием механических сил. В зависимости от легкости раскалывания различают: *весьма совершенную спайность* (слюды, молибденит), *совершенную* (кальцит, галит, флюорит), *несовершенную* (полевые шпаты, амфиболы, минералы группы апатита). Некоторые кристаллы в соответствии со своей симметрией могут раскалываться в одном направлении (слюда, гипс), двух (ортоклаз, амфиболы, пироксены), трех (галит, галенит, кальцит) и более чем в трех направлениях (флюорит).

Спайность неразрывно связана с особенностями строения кристаллических структур — их геометрическим характером. Плоскости спайности проходят параллельно сеткам с наибольшей ретикулярной плотностью, как правило, перпендикулярно направлениям наиболее слабых связей (обычно ван-дер-ваальсовых). Например, между сетками графита, пакетами слюд, брусита, хлоритов и т. д., т. е. в гетеродесмических структурах, спайность зависит от одного (слабейшего) типа связи. В координационных структурах (галит, флюорит) плоскость спайности параллельна атомным сеткам с наибольшей ретикулярной плотностью (с учетом электростатического взаимодействия между атомными плоскостями).

В ряде случаев расщепление кристаллов на параллельные пластинки — блоки — обязано не спайности, а *отдельности*, связанной с ориентированными включениями в кристаллах других минералов. Например, отдельность корунда Al_2O_3 объясняется микропрослойками диаспора $AlO(OH)$ с весьма совершенной спайностью, параллельной плотноупакованным атомным плоскостям.

Проиллюстрируем проявление спайности в геометрически подобных структурах сфалерита ZnS и алмаза (рис. 6.78б). Сравнение расстояний (d) между атомными сетками (010), (110) и (111) в структурах этих минералов показывает, что

$$d_{(010)} (= \frac{a}{4}) < d_{(110)} (= \frac{a\sqrt{2}}{4}) < d_{(111)} (= \frac{a\sqrt{3}}{3}) \quad (\text{рис. 7.6}).$$

Ожидаемая спайность по (111) реализуется лишь в структуре алмаза, где связь между атомами углерода одного типа — ковалентная. Однако в структуре сфалерита появление определенной доли ионной связи изменяет направление спайности на (110), так как электростатический фактор препятствует разрыву кристалла по (111), но не сказывается на

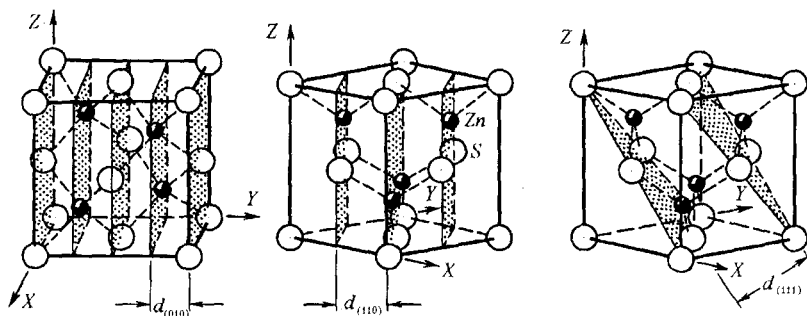


Рис. 7.6. Расположение атомных сеток (010), (110) и (111) в структуре сфалерита ZnS ($d_{(010)} < d_{(110)} < d_{(111)}$)

связи между электронейтральными сетками (110). Поэтому, несмотря на то что $d_{(110)} < d_{(111)}$, плоскость спайности в сфалерите параллельна (110) — граням ромбододекаэдра, а не октаэдра, как в структуре алмаза.

Механические деформации

Прочность кристалла определяется его способностью реагировать на удар, раздавливание, растягивание, сжатие, разрезание и т. д. При воздействии на кристалл *внешней растягивающей нагрузки* расстояние между атомами увеличивается и их равновесное положение в кристалле нарушается. Это приводит к нарушению равенства сил притяжения и отталкивания, характерного для равновесного состояния атомов в кристаллической структуре, и возникновению внутренних сил, стремящихся вернуть атомы в первоначальное равновесное положение. *Величина этих сил, рассчитанная на единицу площади поперечного сечения кристалла, называется напряжением.*

Упругие деформации. При малых смещениях атомов деформация является *обратимой* и полностью снимается при снятии нагрузки. Такую деформацию называют *упругой деформацией*. А напряжение, которое выдерживает образец, не давая еще остаточной деформации после снятия нагрузки, называется *пределом упругости*.

При непрерывном увеличении внешней нагрузки непрерывно растут внутренние напряжения и деформация. По достижении некоторого предела, характерного для каждого материала, наблюдается либо *разрушение* кристалла (в этом случае материал является *хрупким*), либо возникновение *пластической деформации* (остаточной деформации), не исчезающей после снятия внешней нагрузки.

Напряжение, при котором начинается заметное течение тела, называется *пределом текучести*.

Для характеристики упругости используется *коэффициент упругости* (коэффициент линейного сжатия или растяжения) $k = l/P$, т. е. изменение длины кристалла (l) под воздействием определенного давления (P). Часто используется величина, обратная коэффициенту упругости, — *модуль Юнга*:

$$E = 1/k.$$

Если отложить от какой-либо точки внутри кристалла величины коэффициентов растяжения (или сжатия) в виде векторов и соединить их концы, то полученная поверхность, часто весьма сложной формы, — *поверхность коэффициентов растяжения (сжатия)* — укажет на возникшие в кристалле деформации (рис. 7.7). Симметрия такой поверхности будет характеризовать симметрию данного физического свойства, описываемого тензором четвертого ранга и будет связана с симметрией кристалла:

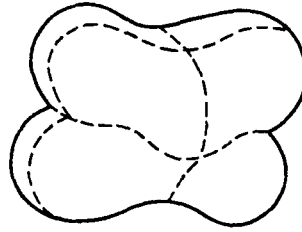


Рис. 7.7. Поверхность коэффициентов растяжения для кристаллов барита BaSO_4

либо выше его симметрии, либо равна (принцип Нейманна). Для аморфных тел поверхность коэффициентов растяжения (или сжатия) имеет форму шара.

Особенно велика упругость у кристаллов алмаза. Поэтому мельчайшие кристаллики алмаза легко потерять, так как они «отпрыгивают» от металлических предметов, дерева, бумаги.

Описывается свойство упругости тензором четвертого ранга.

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. При этом степень деформации до разрушения кристалла может изменяться в широких пределах — от нескольких единиц до сотен процентов. Кристаллы, у которых такие деформации очень малы, называются *хрупкими*. В результате пластической деформации одна часть структуры смещается относительно другой параллельно определенным атомным сеткам без разрыва. Если ориентация смещенных частей кристалла сохраняется, то такая деформация называется *скольжением* (рис. 7.8а). В противном случае, т. е. при изменении взаимной ориентации соседних блоков, могут образоваться двойники смещения (рис. 7.8б).

Способность кристалла к пластической деформации определяется прежде всего характером сил химической связи между его структурными элементами.

Ковалентная связь, обладающая строгой направленностью, резко ослабляется уже при незначительных смещениях атомов относительно друг друга. При сдвиге эта связь разрушается раньше, чем атомы успевают установить ее с другими своими соседями. Поэтому кристаллы с ковалентным типом связи (например, Sb, Bi, As, Se и др.) не проявляют способности к пластической деформации.

Металлическая связь, не имеющая направленного характера, наоборот, меняется очень слабо при тангенциальных смещениях атомов относительно друг друга. Поэтому возможны весьма значительные смещения (на тысячи атомных расстояний) одних частей структуры относительно

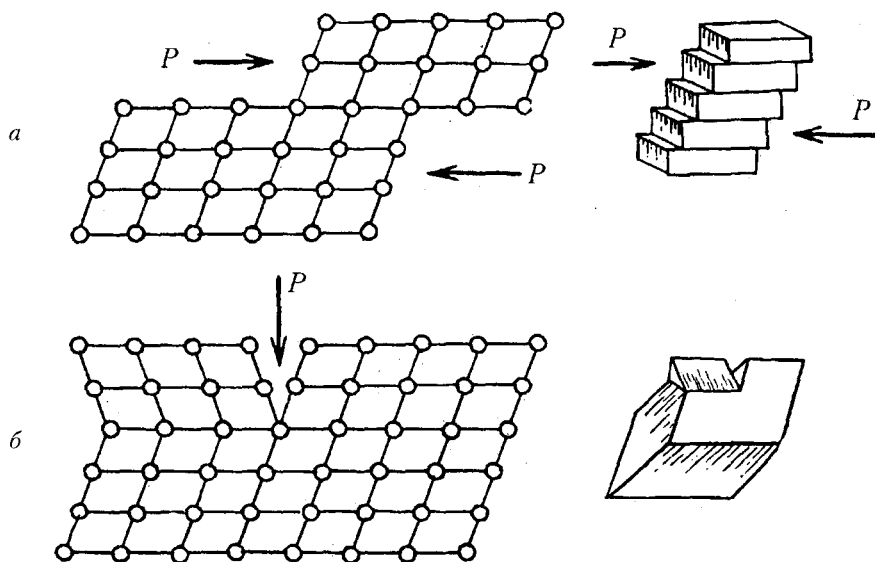


Рис. 7.8. Схемы деформаций скольжения: *a* — плоскостного скольжения; *б* — образования двойника смещения в кристалле кальцита

других. Это определяет высокую степень пластичности металлов. Характерная для многих металлов *ковкость* — не что иное, как проявление пластической деформации. Причем скольжение легче всего происходит в направлениях, параллельных слоям плотнейших упаковок структур металлов. Наиболее ковкими являются те металлы, структуры которых построены по закону кубической плотнейшей упаковки, имеющей четыре направления плотноупакованных слоев. Менее ковкие металлы с гексагональной плотнейшей упаковкой — с одним направлением плотнейших слоев. Случай скольжения неплотных слоев наименее благоприятен. Так, среди полиморфных модификаций железа α -Fe и β -Fe ковкостью почти не обладают (*I*-решетка Браве), тогда как γ -Fe (с кубической плотнейшей упаковкой) — ковкий металл, так же как Cu, Pt, Au, Ag и др.

Ионная связь занимает промежуточное положение между металлической и ковалентной. Она не столь направлена, как ковалентная, но и не столь гибка, как металлическая. Типичные ионные кристаллы NaCl, CaF₂, CaTe и др. такие же хрупкие, как кристаллы с ковалентной связью. Но в то же время они обладают достаточно высокой пластичностью. Скольжение в них протекает по определенным кристаллографическим направлениям. Это объясняется тем, что в структуре кристалла (например, кристалла NaCl, рис. 7.9) можно выделить сетки (110), образованные либо одними ионами Na⁺, либо ионами Cl⁻. При пластической деформации одна плоская сетка передвигается относительно соседней

таким образом, что ионы Na^+ скользят вдоль ионов Cl^- . Разноименность зарядов ионов в соседних сетках препятствует разрыву, и они остаются параллельными своему исходному положению. Скольжение вдоль этих плоскостей (слоев) протекает при минимальном нарушении в расположении атомов и является поэтому наиболее легким. На рис. 7.9 показана схема скольжения отдельных блоков структуры кристаллов галита NaCl под действием приложенного напряжения (P). Плоскость, по которой происходит сдвиг, называют *плоскостью скольжения*.

Изучение пластических деформаций кристаллов имеет большое значение для понимания различных геологических процессов. В частности, одной из причин течения ледников можно считать деформации скольжения в гексагональных кристаллах льда, происходящие параллельно базопинакоидальным атомным сеткам (см. рис. 6.123) под действием давления вышележащих ледяных толщ; аналогично может быть объяснено перетекание больших масс каменной соли в земной коре.

Изучение ориентации плоскостей скольжения в деформированных кристаллах горных пород может дать сведения о палеонапряжениях данного участка земной коры.

В процессе деформирования твердых тел их внутренняя энергия возрастает. По существу, это энергия остаточных напряжений, возникающих в упруго напряженных участках кристаллической структуры. Повышение внутренней энергии приводит к возникновению и развитию в кристалле процессов, стремящихся вернуть его в равновесное состояние, таких, например, как рассасывание внутренних напряжений вследствие перемещения атомов искаженных областей структуры в свои равновесные положения. Этот процесс протекает без видимого изменения структуры и называется «отдых». С другой стороны, снятие напряжения сопровождается интенсивно развивающимся процессом *рекристаллизации*,

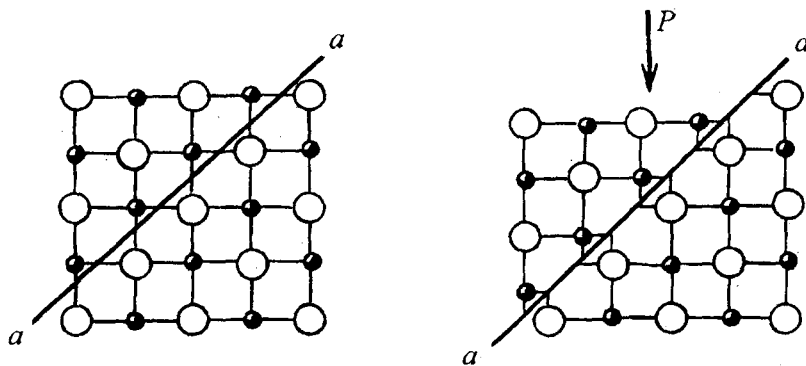


Рис. 7.9. Схема скольжения в структуре NaCl вдоль плоскости (110)
(a - a — плоскость скольжения)

когда в кристалле возникают и растут новые кристаллы, свободные от внутренних напряжений. Центры этих кристаллов зарождаются в наиболее искаженных областях структуры. В результате этого процесса монокристалл переходит в поликристаллическое состояние. Скрытая энергия при этом выделяется в виде тепла.

7.2.4. Тепловые свойства кристаллов

Если *теплоемкость* — это скалярное свойство, не зависящее от направления, то *теплопроводность* — свойство, изменяющееся по закону эллипсоида, — описывается тензором второго ранга.

Теплопроводность — явление переноса тепла, зависящее от симметрии кристалла, легко иллюстрируется простым опытом, предложенным *Г. Сенармоном*. Если прикоснуться нагретой иглой к грани кристалла, предварительно покрытой тонким слоем воска, то форма образовавшейся фигуры плавления укажет на симметрию этой грани. Разновидность этого метода была предложена в свое время *В. К. Рентгеном*. Подышав на кристалл, увидим, что на поверхности его граней образуется тонкая пленка влаги. Если после этого прикоснуться к грани разогретой проволокой, то вокруг точки прикосновения возникнет сухая область, которая становится видимой после опыления поверхности порошком *ликоподия*. На любой грани (любом сечении) кубического кристалла фигурой плавления окажется круг, так же как и на главных сечениях, перпендикулярных главному особому направлению кристаллов средней категории (рис. 7.10а, б). Фигуры плавления на всех остальных гранях и сечениях кристаллов средней категории будут иметь эллипсоидальную форму (рис. 7.10в). В кристаллах низшей категории форму круга будут иметь фигуры плавления в сечениях, перпендикулярных лишь двум направлениям (см. параграф 7.2.5).

Приведенные выше опыты позволяют представить объемные поверхности, характеризующие значения теплопроводности в разных направлениях внутри кристаллов. 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 сферы для кубических

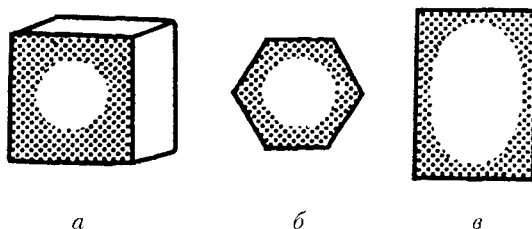


Рис. 7.10. Фигуры плавления на гранях кристаллов разных категорий

кристаллов, эллипсоида вращения для кристаллов средней категории и трехосного эллипсоида — для кристаллов низшей категории. На основании этого можно сделать вывод об изотропности кубических кристаллов (как и аморфных тел) в отношении этого физического свойства и анизотропности кристаллов средней и низшей категорий.

Рекордной теплопроводностью, в пять-шесть раз превышающей теплопроводность меди, обладают кристаллы алмаза. Благодаря этому свойству кристаллы алмаза широко используются в приборостроении в качестве теплоотводов.

Анизотропия теплопроводности тесно связана со структурой кристаллических веществ. Так, наиболее плотным атомным сеткам и рядам соответствуют большие значения теплопроводности. Поэтому понятна разница в величинах теплопроводности (λ) в слоистых и цепочечных кристаллах в разных направлениях. Например, в структуре графита теплопроводность в плоскости атомной сетки ($\lambda_{||}$) в несколько раз превышает теплопроводность в перпендикулярном слоем направлении (λ_{\perp}), тогда как для ленточных силикатов (например, амфиболов) большая теплопроводность соответствует направлению вытянутости Si–O-лент вдоль оси *c* структуры кристаллов.

Теплопроводность зависит также от степени совершенства кристаллов. Так, у более дефектных природных кристаллов она заметно ниже, чем у синтетических. Кроме того, вещества в аморфном состоянии обладают более низкой теплопроводностью, чем того же состава кристаллы. Например, теплопроводность стекла значительно ниже теплопроводности кристаллов кварца. Это объясняет использование кварцевого стекла для изготовления химической посуды, не растрескивающейся при быстром нагревании или охлаждении.

Расширение кристаллических тел при нагревании связано с особенностями теплопроводности. Если изотропные кристаллы кубической сингонии расширяются во всех направлениях равномерно, то кристаллы низшей и средней сингоний — неравномерно, что приводит к изменению углов между соответствующими гранями.

7.2.5. Оптические свойства кристаллов

Каждое вещество с определенной кристаллической структурой характеризуется своеобразными оптическими свойствами, знание которых часто может иметь решающее значение при диагностике. Оптические свойства тесно связаны с кристаллической структурой твердого тела, его симметрией. Рассмотрим наиболее характерные оптические свойства кристаллов.

В отношении оптических свойств все вещества можно разделить на оптически изотропные и анизотропные. К первым относятся аморфные

тела и кристаллы высшей категории, ко вторым — остальные кристаллы. В оптически изотропных средах световая волна, представляющая собой совокупность поперечных гармонических колебаний электромагнитной природы, распространяется с одинаковой скоростью во всех направлениях. В оптически анизотропных средах скорости распространения волны в разных направлениях могут быть различны.

Электромагнитные колебания естественного света происходят в плоскости, перпендикулярной направлению распространения луча. 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 связано с различными скоростями световых лучей в различных средах и 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* ($n = \frac{V_{\text{вакуум}}}{V_{\text{среда}}}$). Абсолютный показатель преломления всегда > 1 , поскольку скорость света в пустоте наибольшая. Показатели преломления большинства твердых тел лежат в пределах от 1,4 до 2. Например, для алмаза $n = 2,42$, для воздуха $n = 1,0003$.

Луч света, идущий перпендикулярно поверхности 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*. На явлении полного внутреннего отражения основан целый ряд оптических приборов — рефрактометров (приборов для измерения показателей преломления), призм *Николя* (см. рис. 7.18).

Сверкание — световая игра на гранях бриллианта — с одной стороны, обязано высокому показателю преломления алмаза, с другой — специальной огранке кристалла (рис. 7.11), способствующей неоднократному полному внутреннему отражению падающего на него луча, при котором бриллиант способен отражать практически все падающие на него лучи света. А поскольку показатели преломления для лучей разной длины в средах различны, то благодаря *дисперсии* наблюдается вся цветовая гамма¹.

Двулучепреломление

В отличие от изотропных сред анизотропные кристаллы характеризуются особым явлением, называемым *двулучепреломлением*, впервые описанным в 1669 г. датским ученым *Э. Бартолином* (1625–1698).

¹ В вакууме скорость распространения света одинакова для всех волн.

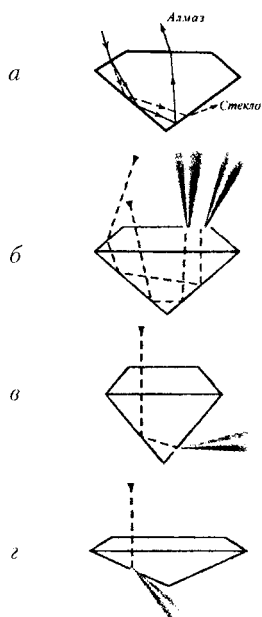


Рис. 7.11. Ход светового луча в бриллианте (а, б) и стеклянной подделке (а); при несоблюдении пропорций бриллиант теряет значительную часть света, которая «уходит» через боковые грани (в, г)

Он обнаружил, что луч света, входя в кристалл кальцита (исландского шпата) и преломляясь в нем, раскладывается на два луча, идущие через кристалл под некоторым углом один к другому ($\sim 6,5^\circ$). Вследствие этого изображения предметов, рассматриваемых через кристалл исландского шпата, удваиваются (рис. 7.12а). При этом одно изображение расположено как бы выше и остается неподвижным при вращении кристалла, другое — ниже и при вращении кристалла перемещается вокруг первого (рис. 7.12б). Неподвижное изображение создается лучами, подчиняющимися обычным законам преломления (луч, идущий перпендикулярно поверхности кристалла, не преломляется) — *обыкновенными* (о). Лучи другого сорта не подчиняются этим законам, поэтому названы *необыкновенными* (е). А так как в кристалле кальцита $V > V_o$, неподвижное изображение кажется выше (рис. 7.12б).

В дальнейшем выяснилось, что двулучепреломлением обладает большинство кристаллических тел, в кристаллах же исландского шпата это свойство проявлено особенно резко. Явление двулучепреломления получило объяснение как следствие закона эллипсоида. Колебания падающего неполяризованного луча света внутри кристалла кальцита, как и во всякой анизотропной среде, разбиваются на две группы колебаний

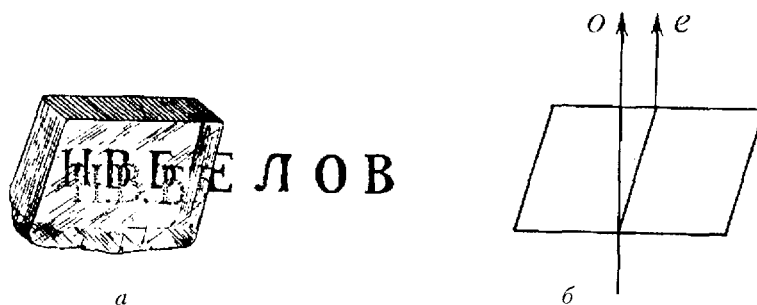


Рис. 7.12. Иллюстрация (а) и схема (б) двулучепреломления в кристалле исландского шпата (o — обыкновенный луч, e — необыкновенный луч)

во взаимно перпендикулярных плоскостях, т. е. на два плоско поляризованных луча, один из которых — обыкновенный — распространяется с одинаковой скоростью во всех направлениях, скорость другого — необыкновенного — изменяется с направлением.

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 форма полученной таким образом поверхности, называемой *волновой*, 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. Это значит, что в данном направлении скорости обыкновенного (o) и необыкновенного (e) лучей равны ($V_o = V_e$) и свет вдоль этого направления не испытывает двулучепреломления. Такие направления в кристаллах называются *оптическими осями*¹ и в кристаллах средней категории совпадают с главной осью симметрии — осью высшего порядка. Сами же кристаллы называются *оптически одноосными* (рис. 7.13а, б).

В кристаллах низшей категории оба луча необыкновенные, поэтому в отличие от одноосных в них нет луча с волновой поверхностью в форме сферы (т. е. o -луча). В таких кристаллах 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 двулучепреломления. Такие кристаллы называют *оптически двuosными* (рис. 7.13в).

¹ Оптическая ось — это не прямая, проходящая через какую-либо точку кристалла, а определенное направление в кристалле. Любая прямая, параллельная данному направлению, является оптической осью кристалла.

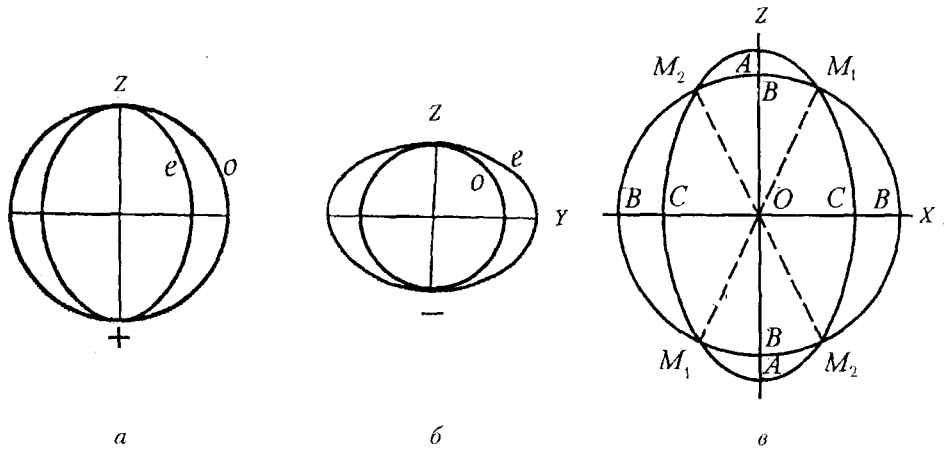


Рис. 7.13. Сечение волновой поверхности кристаллов средней (а, б) и низшей (в) категорий (M_1-M_1, M_2-M_2 — оптические оси)

При изучении оптических свойств кристаллов под микроскопом удобнее пользоваться не волновой поверхностью, а *оптической индикатрисой* — особой вспомогательной поверхностью, описываемой тензором второго ранга и имеющей форму эллипсоида, каждый радиус-вектор которого своей величиной выражает показатель преломления данного кристалла для тех волн, колебания которых (но не распространение!) совершаются в направлении этого вектора.

Индикатриса любого кристалла будет представлять собой некоторый эллипсоид: либо шар, который можно рассматривать как частный случай эллипсоида с тремя равными осями, либо эллипсоид вращения с двумя осями и, наконец, трехосный эллипсоид с тремя неравными друг другу полуосями.

Индикатрисой кристаллов высшей категории ($a = b = c$), как и оптически изотропных аморфных тел, будет сфера, т. е. в таких кристаллах нет направлений, распространяясь по которым свет испытывал бы двулучепреломление. И для характеристики этой индикатрисы достаточно знать лишь радиус такой сферы, т. е. один показатель преломления.

Оптической индикатрисой кристаллов средней категории ($a = b \neq c$) является эллипсоид вращения с одной главной осью — осью вращения. Сечение, перпендикулярное главной оси, имеет форму окружности. Это значит, что показатели преломления кристалла (n) для всех колебаний, совершающихся в плоскости кругового сечения, равны. А волны, распространяющиеся перпендикулярно этому сечению, не испытывают двулучепреломления. Такое направление совпадает с главной осью кристалла, т. е. его *оптической осью*. А так как в кристалле такое

направление одно, то кристалл соответственно считается *оптически одноосным*¹.

Для характеристики эллипсоида вращения достаточно знать две величины: половину величины оси вращения эллипсоида и радиус его кругового сечения. Указанные величины выражают показатели преломления — наибольший показатель преломления n_g и наименьший n_p , и численно равные им полуоси оптической индикатрисы N_g и N_p (от франц. *petite* — малый, *grande* — большой).

Если главная ось эллипсоида характеризуется бóльшим показателем преломления n_g , т. е. эллипсоид оказывается вытянутым, то такой кристалл считается *оптически положительным* (рис. 7.14а). Если же главной оси соответствует меньший показатель преломления n_p , то эллипсоид будет сплюснутым, а кристалл — *оптически отрицательным* (рис. 7.14б).

Оптической индикатрисой для кристаллов низшей категории ($a \neq b \neq c$) является трехосный эллипсоид с тремя взаимно перпендикулярными осями N_g , N_m и N_p (от франц. *moyenne* — средний), по величине отвечающими трем разным показателям преломления ($n_g > n_m > n_p$) (рис. 7.15). 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 , т. е. имеет два направления, распространяясь по которым свет не испытывает двулучепреломления. Обе оси при этом лежат в плоскости N_g-N_p . Угол между направлениями A_1

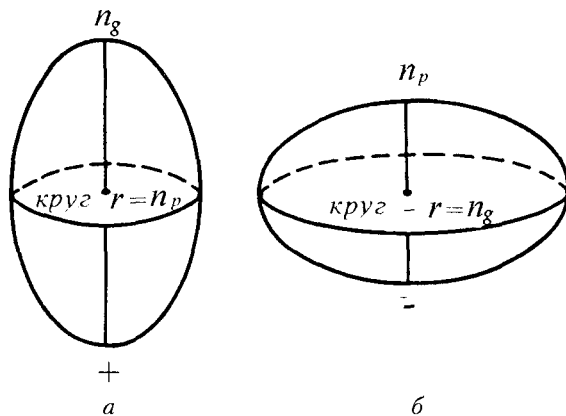


Рис. 7.14. Оптические индикатрисы (эллипсоиды вращения) одноосных кристаллов: положительного (а) и отрицательного (б)

¹ Кубические кристаллы с оптической индикатрисой в виде сферы с этой точки зрения следует отнести к оптически многоосным, так как у них бесконечное множество круговых сечений и бесконечное количество оптических осей.

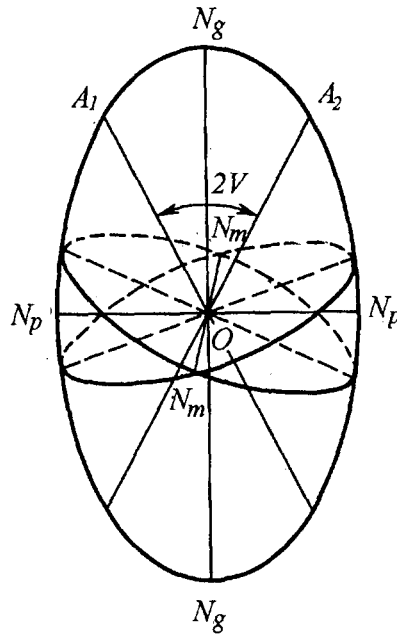


Рис. 7.15. Оптическая индикатриса кристалла низшей категории — трехосный эллипсоид

и A_2 называется *углом оптических осей* и обозначается как $2V$, являясь оптической характеристикой *двуосных кристаллов*.

Поскольку в двуосных кристаллах в отличие от одноосных нет волн, оптическая индикатриса которых имела бы форму шара (т. е. нет волн обыкновенных), то оба луча, на которые распадается свет, входящий в двуосный кристалл, являются необыкновенными.

Если биссектрисой острого угла $2V$ является ось N_g , то кристаллы *оптически положительны* (рис. 7.16а), если биссектрисой является ось N_p , то кристаллы *оптически отрицательны* (рис. 7.16б).

Таким образом, главными оптическими константами, характеризующими вещество, являются показатели преломления n_g , n_m , n_p , сила и *величина двулучепреломления*, т. е. разница между показателями преломления $n_g - n_m$, $n_g - n_p$, $n_m - n_p$, угол оптических осей ($2V$), а также оптический знак кристалла «+» или «-» (рис. 7.16).

Ориентировка оптической индикатрисы, т. е. расположение ее главных осей относительно кристаллографических направлений кристалла, дает ряд констант, независимых от величин показателей преломления.

В кристаллах *средней категории* ось вращения оптической индикатрисы совпадает с главной — единственной — осью высшего порядка.

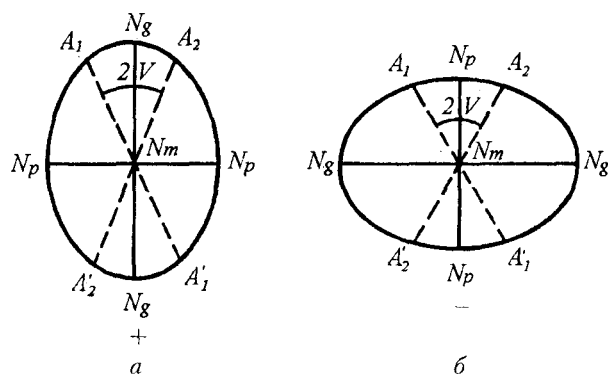


Рис. 7.16. Оптические индикатрисы оптически двуосных кристаллов: оптически положительного (а) и оптически отрицательного (б)

В ромбических кристаллах с взаимно перпендикулярными кристаллографическими осями совпадают также взаимно перпендикулярные оси оптической индикатрисы.

В моноклинных кристаллах лишь одна из осей оптической индикатрисы (N_g , N_m или N_p) совпадает с единственным особым направлением кристалла (осью 2 или $\bar{2} = m$), а две другие фиксируются относительно выбранной координатной системы, т. е. относительно ребер кристаллов. Отсюда углы между осями оптической индикатрисы и выбранными координатными осями являются характеристикой данного вещества.

В кристаллах триклинной сингонии — кристаллах без особых направлений — все три оси индикатрисы могут быть по-разному ориентированы в кристалле и их положение фиксируется только относительно выбранной по ребрам координатной системы кристалла.

Таким образом, одной из главных задач оптического метода является определение положения индикатрисы относительно кристаллографических направлений в кристалле. Величины углов между осями индикатрисы и координатными осями являются индивидуальной оптической характеристикой вещества и используются при его идентификации.

Иммерсионный метод определения показателей преломления вещества

Поскольку показатели преломления (n) по разным направлениям кристалла служат его основной оптической характеристикой, необходимы надежные методы их определения. Самым доступным из существующих методов точного определения показателей преломления является иммерсионный метод (от франц. *immersion* — погружение). Сущность метода сводится к наблюдению под микроскопом кристалла, погружаемого поочередно в жидкости с различными известными показателями преломления

в интервале от 1,4 до 1,9 (например, у керосина $n = 1,4$, у гвоздичного масла $n = 1,54$, у α -монобромнафталина $n = 1,66$, у метилениодида $n = 1,73$, у метилениодида, насыщенного серой, $n = 1,79$ и т. д.).

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. То же наблюдается и для кристаллов оптически анизотропных, но рассматриваемых лишь в направлении оптической оси. В противном случае, когда показатели преломления жидкости и кристалла не совпадают, контуры последнего становятся видимы. Причем кристалл тем резче выделяется на фоне окружающей жидкости, чем больше различие в их показателях преломления. Само кристаллическое зерно кажется выпуклым (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 показатели преломления, а следовательно, ориентацию оптических осей индикатрисы кристалла относительно кристаллографических направлений.

Поляризационный микроскоп

Изучение оптических свойств кристаллов проводится с использованием поляризационного света в специальном приборе, называемом *поляризационным микроскопом* (рис. 7.17), который отличается от обычного микроскопа присутствием особых устройств — *призм Николя* (или просто — *николей*), позволяющих отделить один из лучей, на которые распадается свет в кристаллах, т. е. рассматривать кристалл в поляризованном в одной плоскости свете.

Призма Николя (рис. 7.18) изготавливается из монокристалла исландского шпата — кальцита CaCO_3 , обладающего высоким двулучепреломлением. Две половины распиленного под определенным углом кристалла склеивают особым клеем — канадским бальзамом с показателем преломления ($n = 1,54$), близким к $n_e = 1,515$ кальцита. Обыкновенный луч ($n_o = 1,658$) испытывает полное внутреннее отражение от поверхности среза и гасится оправой призмы Николя. Другой, необыкновенный, луч (e) беспрепятственно проходит через прослойку канадского бальзама.

В результате из призмы Николя выходит лишь один поляризованный — необыкновенный — луч.

Поляризационный микроскоп снабжен двумя призмами Николя (рис. 7.17), 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

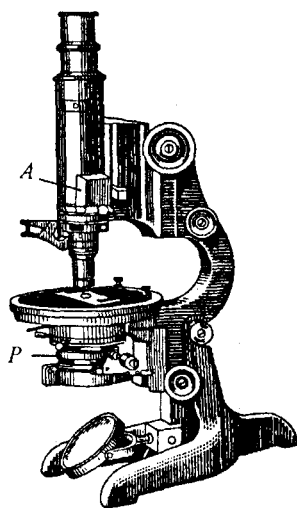


Рис. 7.17. Поляризационный микроскоп с двумя призмами Николя — поляризатором (P) и анализатором (A)

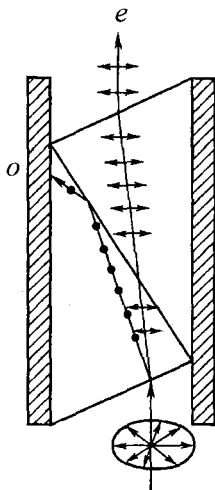


Рис. 7.18. Схема устройства призмы Николя (o — обыкновенный, e — необыкновенный лучи)

в тубусе микроскопа, т. е. над образцом. При расположении обеих призм в микроскопе в «скрещенном» положении колебания света, посылаемые поляризатором, гасятся анализатором. И если на столике микроскопа расположен оптически изотропный кристалл, то поле зрения микроскопа будет темным при любой ориентации образца, ибо поляризованный луч не изменит направления своих колебаний при прохождении через кристалл и будет погашен анализатором.

Если же между скрещенными николями микроскопа поместить анизотропный (например, двулучепреломляющий) кристалл, то в поле зрения микроскопа 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 анизотропного кристалла в общем случае приведет к тому, что кристалл будет освещен и потемнеет лишь при условии параллельности направлений колебаний света в кристалле и в скрещенных николях.

Действительно, из рис. 7.19 (где OP — направление колебаний лучей, выходящих из поляризатора, OA — из анализатора, а I и II — направления возможных колебаний в кристалле) видно, что вышедшая из поляризатора волна с амплитудой Op разложится в кристалле по правилу параллелограмма на две составляющие OM и ON по направлениям I и II : $OM = Op \cdot \cos \alpha$ и $ON = Op \cdot \sin \alpha$. Дойдя до анализатора, каждая из них в свою очередь разложится на две волны с направлением колебаний OA и OP (OA — направление колебаний волны, которая может быть пропущена анализатором, OP — направление колебаний волны, которая не пропускается анализатором):

- ♦ амплитуда OM разложится на $Om = OM \cdot \sin \alpha$ и $Om' = OM \cdot \cos \alpha$;
- ♦ амплитуда ON разложится на $On = ON \cdot \cos \alpha$ и $On' = ON \cdot \sin \alpha$.

Колебания Om' и On' погасятся анализатором. Волны с амплитудами колебаний $Om = OM \cdot \sin \alpha = Op \cdot \cos \alpha \cdot \sin \alpha$ и $On = ON \cdot \cos \alpha = Op \cdot \sin \alpha \cdot \cos \alpha$ пройдут через анализатор, вследствие чего кристалл будет виден. Часть поля зрения, не занятая кристаллом, будет темной. При повороте столика микроскопа с кристаллом на 360° будет наблюдаться четырехкратное погасание и также четырехкратное просветление кристалла, что связано с совпадением направлений колебаний в нем и в николях через каждые 90° (рис. 7.19).

С помощью поляризационного микроскопа легко отличить кристаллы низшей и средней категорий от оптически изотропных тел, которые не изменяют направлений колебаний проходящих сквозь них лучей и между скрещенными николями окажутся темными. Кроме того, можно определить еще одну важную для диагностики оптическую характеристику кристалла — *угол погасания*, т. е. угол между каким-либо характерным

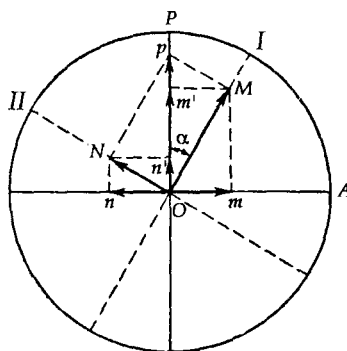


Рис. 7.19. Схема, объясняющая световые колебания в системе поляризатор (P) — кристалл — анализатор (A) и четырехкратное просветление и погасание кристалла при вращении его на 360°

кристаллографическим направлением и направлением колебаний света в одном из николей в момент погасания; определить характер спайности (рис. 7.20а); наличие двойников, в которых каждый из индивидов гаснет в разном положении (рис. 7.20б).

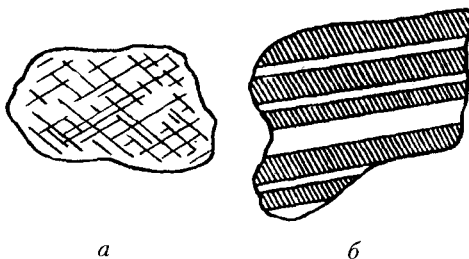


Рис. 7.20. Проявление следов спайности (a) и двойникования (b) при скрещенных николях под микроскопом

Цвет кристаллов

Цвет любого вещества как физическое свойство обнаруживает себя благодаря способности человеческого глаза различать качественный и количественный состав электромагнитного излучения в видимом диапазоне частот. Современное понимание окраски минералов связано с изучением типов оптического поглощения (оптических спектров). Цвет вещества зависит от природы, состава и строения вещества, а также от условий освещения.

Как известно, цвет предмета определяется поглощением (абсорбцией) некоторой части естественного спектра, при этом цвет соответствует непоглощенной части спектра. Например, красное стекло поглощает волны сине-зеленой части спектра и пропускает — красной, а практически

бесцветные вещества не поглощают ни одной из частот видимого спектра в интервале нашего зрительного восприятия.

При прохождении через оптически анизотропный кристалл свет распадается на два плоско поляризованных луча, плоскости колебаний которых (помним, что свет — это поперечные колебания!) приурочены к определенным атомным плоскостям структуры. Поскольку поглощение света зависит от характера расположения атомов в этих плоскостях, что приводит к разному цвету двух поляризованных лучей (o и e), то окраска кристалла — это комбинация их цветов.

При помощи поляризационного микроскопа можно установить цвет каждого луча в отдельности и объяснить различную окраску одного и того же кристалла, рассматриваемого в разных направлениях. Это явление, открытое Кордье в 1809 г. на минерале кордиерите, называется *плеохроизмом*, является важным диагностическим свойством минералов и служит еще одной 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, а если световые колебания параллельны главной оси кристалла (проходит необыкновенный луч), то окраска кристалла рубина будет почти бесцветной — бледно-желтовато-красной. Без поляризатора окраска кристалла будет промежуточной.

Кроме собственной окраски существует окраска, связанная с примесными ионами — хромофорами (центрами окраски). Например, красный цвет кристаллов рубина определяется преимущественно примесью ионов Cr^{3+} . Другие цвета этого минерала зависят от примеси ионов Fe (коричневый цвет), V (фиолетовый цвет), ионов Ti^{4+} (розовый цвет); наличие ионов Fe^{3+} и центра O^- обуславливает оранжевую окраску кристаллов рубина. Синяя, сине-зеленая и зеленая окраски связаны с хромофорными центрами Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} . Все эти центры могут присутствовать в сапфирах в разных сочетаниях, что приводит к огромному разнообразию красок и оттенков. Красная или розовая окраска шпинели связана с изоморфным замещением в структуре минерала ионов Al^{3+} ионами Cr^{3+} , фиолетовая — с вхождением в позиции Mg^{2+} ионов Fe^{2+} ; синюю окраску можно считать комбинированной, возникающей при совместном присутствии ионов Fe^{3+} , Fe^{2+} или Co^{2+} .

Оптическая активность кристаллов — вращение плоскости поляризации

Пластинка, вырезанная из оптически анизотропного кристалла перпендикулярно его оптической оси и помещенная между скрещенными

николями, будет темной, так как поляризованный луч, пройдя кристалл, погасится анализатором. Такое явление наблюдается для большинства кристаллов. Однако существуют вещества (например, кварц SiO_2), аналогично ориентированные пластинки которых 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 α одну из призм Николя, т. е. сделать так, чтобы плоскость колебаний лучей, пропускаемых анализатором, оказалась перпендикулярной плоскости колебаний лучей, прошедших через кристалл. Такое явление *вращения плоскости поляризации*, открытое в 1811 г. Д.-Ф. Араго, называется *оптической активностью*. Угол α , на который поворачивается плоскость поляризации луча при прохождении пластинки кристалла толщиной в 1 мм, называется *удельным вращением* (рис. 7.21).

Установлено, что наиболее ярко оптическая активность проявляется в кристаллах, для которых возможны энантиоморфные (правые и левые) формы (рис. 7.22). Такие кристаллы способны вращать плоскость поляризации как в одну, так и в другую, противоположную сторону. Соответственно оптическая активность в них характеризуется противоположными знаками «+» и «-». Симметрия таких кристаллов описывается 11 точечными энантиоморфными группами, не содержащими элементов симметрии II рода: $1, 2, 3, 4, 6, 222, 32, 422, 622, 23, 432$. Кроме того, оптическая активность может проявляться и в кристаллах с симметрией $m, mm2, \bar{4}, \bar{4}2m, 3m, 4mm, 6mm$. Однако в этих случаях на проявление оптической активности накладываются определенные ограничения. Так, в кристаллах с симметрией $\bar{4}$ и $\bar{4}2m$ вращение плоскости поляризации

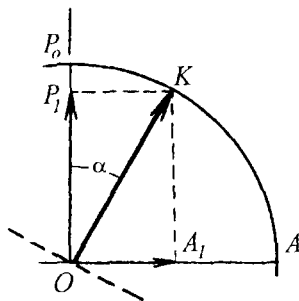


Рис. 7.21. Схема вращения плоскости поляризации оптически активного кристалла: OP_0 — амплитуда колебаний лучей, пропущенных поляризатором; OK — амплитуда колебаний лучей, пропускаемых кристаллом; α — угол поворота плоскости поляризации; OP_1 — составляющая вектора OK , погашенная анализатором; OA — составляющая вектора OK , пропущенная анализатором

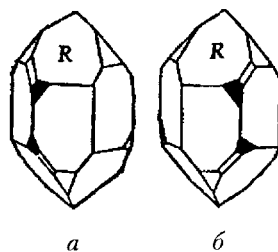


Рис. 7.22. Энантиоморфные кристаллы кварца: в левом кварце (а) ближайшие грани трапецеэдра (зачернены) располагаются слева от грани основного ромбоэдра R , в правом (б) — справа

может наблюдаться только 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 оптические оси не лежат в плоскости симметрии. В остальных кристаллах ацентричных классов $3m$, $4mm$ и $6mm$ вопрос о возможности проявления оптической активности более сложен.

Оптически активные вещества подразделяются на две группы: к первой относятся вещества, способные проявлять эти свойства как в кристаллическом, так и в расплавленном (растворенном) состоянии, ко второй — вещества, активные лишь в кристаллическом состоянии. Это различие связано с природой оптически активных веществ этой группы. Если в кристаллах первой группы оптическая активность определяется симметрией слагающих их структуры комплексов или молекул (например, кристаллы и раствор винной кислоты $C_4H_6O_6$ — группа симметрии 2), целиком переходящих в раствор, то при растворении кристаллов, относящихся ко второй группе соединений, таких как кварц SiO_2 (группа симметрии 32), киноварь HgS (группа симметрии 32) и т. д., их оптическая активность, определяемая только структурой немолекулярных кристаллов, утрачивается.

7.2.6. Электрические свойства кристаллов

Электрические свойства кристаллов — комплекс явлений, описываемых тензорами разных рангов, — связаны с электрической поляризацией¹, либо самопроизвольной (спонтанной), либо под влиянием внешних воздействий: нагревания, приложенного электрического поля, механического воздействия.

¹ Поляризация — это процесс создания электрических диполей путем смещения электронов относительно ядер атомов, смещения ионов относительно друг друга, ориентации имеющихся в структуре постоянных дипольных моментов, движения в структуре связанных ионов под действием внешних полей.

Электропроводность

Электропроводность описывается тензором второго 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 (\mathbf{j}) и напряженностью электрического поля (\mathbf{E}) линейная, подчиняется закону Ома (см. параграф 7.2) и в однородных изотропных электропроводящих кристаллах выражается простой пропорциональностью: $\mathbf{j} = \sigma \cdot \mathbf{E}$, где σ — коэффициент электропроводности (электропроводимости), зависящий от рода и температуры проводника.

В монокристаллах направления векторов \mathbf{j} и \mathbf{E} в общем случае не совпадают. Коэффициент σ зависит от направления тока в кристалле, и характеристической поверхностью (индикатрисой) для него будет эллипсоид, форма и ориентация которого соответствуют симметрии кристалла: для кристаллов нижней категории индикатрисой электропроводности будет трехосный эллипсоид, т. е. кристаллы имеют три главных коэффициента электропроводности; для кристаллов средней категории — эллипсоид вращения с двумя главными коэффициентами электропроводности; для кристаллов высшей категории — сфера с одним главным коэффициентом электропроводности. Таким образом, в отношении электропроводности кристалл выступает как непрерывная однородная среда.

Кристаллы-диэлектрики, при обычных условиях не проводящие ток (ионные и ковалентные кристаллы), 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 механических деформаций.

Пироэлектрический эффект

Изменение спонтанной поляризации с колебанием температуры приводит к специфическому для анизотропных кристаллов явлению — *пироэлектрическому эффекту* — возникновению разноименных зарядов на противоположных концах кристалла. Это явление, открытое случайно на кристаллах турмалина, попавшего в горячую золу и притянувшего частицы золы лишь одним своим концом, было наглядно и весьма эффективно подтверждено опытом *Кюидта* в 1883 г., который опылял нагретый кристалл турмалина (с симметрией $3m$) смесью порошка серы и сурика (Pb_3O_4), пропущенной через шелковое сито. По-разному наэлектризованные при трении о шелк частицы этих минералов притягиваются

к различным концам кристалла турмалина (ответчающим концам оси 3-го порядка), подтверждая этим появление противоположных зарядов на концах нагретого кристалла. Знание знаков заряда порошков — «-» у серы и «+» у сурика позволило установить характер электризации турмалина (рис. 7.23). При охлаждении такого кристалла знаки зарядов меняются на противоположные. И поскольку скалярное воздействие на кристалл (нагрев, охлаждение) само по себе не обуславливает проявление векторного свойства, то симметрия полярного свойства должна быть заложена в самом кристалле. Поэтому пирозлектрический эффект, как векторное свойство, может возникнуть лишь в диэлектрических кристаллах с единственным *полярным направлением* — направлением (вектором), противоположные концы которого не могут быть совмещены ни одной операцией данной группы симметрии. Таким образом, пирозлектрический эффект может возникнуть в кристаллах, относящихся к одному из десяти полярных (гемиморфных) классов симметрии: $1, 2, 3, 4, 6, m, mm2, 3m, 4mm, 6mm$.

Кроме турмалина пирозлектрическим эффектом обладают кристаллы обыкновенного сахара, винной кислоты, кристаллизующиеся в классе 2 моноклинной сингонии. Пирозлектрические кристаллы широко используются для изготовления чувствительных приемников инфракрасного излучения, датчиков ударных волн, измерителей напряжения и изменений температуры с высокой точностью и др.

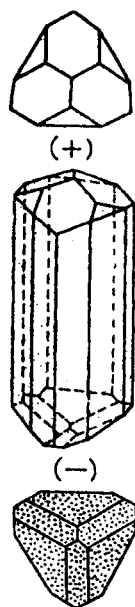


Рис. 7.23. Кристалл турмалина с симметрией $3m$, проявляющий пирозлектрические свойства

Пироэлектрические свойства кристаллов тесно связаны с пьезоэлектрическими свойствами, так как проявление пироэффекта сопровождается увеличением объема кристаллов при нагревании, т. е. упругими деформациями.

Пьезоэлектрический эффект

Другое интересное явление связано с электризацией диэлектриков — возникновением электрической поляризации под действием механических напряжений. Любопытно также обратное явление — деформация кристалла под действием электрического поля.

Пьезоэлектрический эффект, описываемый тензором третьего ранга, — это совокупность явлений, прямо пропорционально связывающих механические напряжения (растяжения или сжатия), описываемые тензором второго ранга, с электрическим полем (поляризацией) — векторным свойством. Величины возникших зарядов пропорциональны приложенной к кристаллу силе. Знак заряда при этом зависит от типа кристаллической структуры. Поскольку пьезоэлектрический эффект характеризуется полярным вектором и проявляется под воздействием центросимметричного (неполярного) тензора напряжений второго ранга, то это свойство возникает только в кристаллах, лишенных центра инверсии, т. е. имеющих полярные направления и принадлежащих к одному из 20 ацентричных классов симметрии. В кристаллах с симметрией 432 , также без центра инверсии, полярных направлений нет (!), поэтому кристаллы с такой симметрией не могут быть пьезоэлектриками.

Ярким примером проявления пьезоэлектрического свойства являются кристаллы кварца SiO_2 (пространственная группа $P3_2$) с одним неполярным направлением вдоль оси 3-го порядка, в структуре которых множество полярных направлений, три из которых параллельны трем осям 2_2 . Вдоль этих осей 2-го порядка и наблюдается *пьезоэффект*, а сами направления называются *электрическими осями*. Структура кварца построена из кремнекислородных спиралей, закрученных вокруг осей 3-го порядка (см. рис. 6.120). Схематическая проекция одной из спиралей на плоскость (0001) структуры минерала показана на рис. 7.24а. Сжатие такой спирали вдоль одной из полярных осей 2-го порядка (рис. 7.24б) приводит к смещению атомов Si^{4+} и O^{2-} с образованием электрических диполей и появлению разноименных зарядов на перпендикулярных направлении сжатия. Растяжение вдоль этого же направления приводит к смене знаков заряда (рис. 7.24в). Если же кварцевую пластинку, вырезанную перпендикулярно оси 2-го порядка, поместить в переменное электрическое поле, то она начнет вибрировать — то сжиматься, то расширяться (за 1 сек. совершается до 105 колебаний), т. е. играть роль колебательного контура высокого качества. Благодаря этому

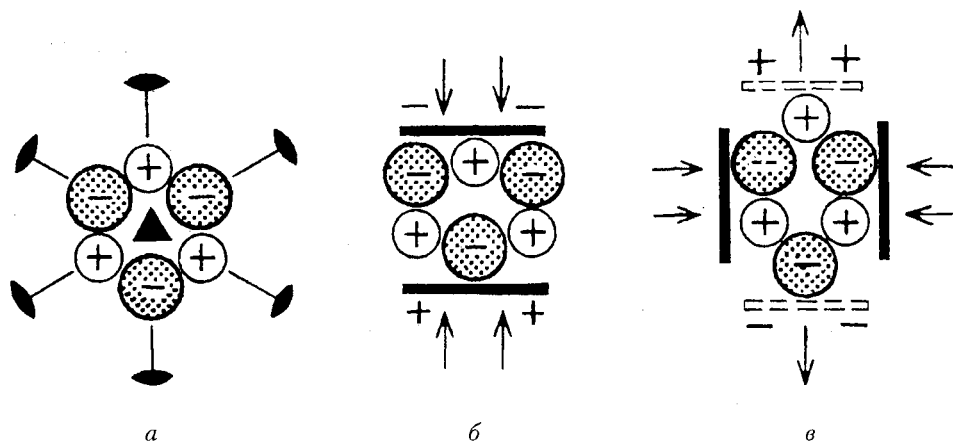


Рис. 7.24. Схема появления пьезоэлектрического эффекта при сжатии (б) и растяжении (в) фрагмента структуры кварца (а) вдоль одной из полярных осей 2-го порядка (по Л. Бергману)

свойству кварцевые пластины нашли широкое применение в радиоэлектронике в качестве стабилизаторов частот в радиоаппаратуре, для генерации и приема ультразвуковых волн и т. д.

К настоящему времени изучены сотни веществ, кристаллы которых обладают пьезоэлектрическими свойствами. Кроме кварца и турмалина наиболее распространенными пьезоэлектриками являются кристаллы сегнетовой соли $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, тертратата калия $\text{K}_3\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, сульфата лития $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}$.

7.2.7. Магнитные свойства кристаллов

Магнитные свойства — это способность тел взаимодействовать с магнитным полем, т. е. намагничиваться при помещении их в магнитное поле (H). Мерой намагниченого состояния вещества служит *магнитный момент* единицы объема (I), или *намагниченность*:

$$I = \psi \cdot H,$$

где ψ — объемная магнитная восприимчивость вещества, описываемая тензором второго ранга. В зависимости от величины магнитной восприимчивости различают *диамагнитные*, *парамагнитные*, *ферромагнитные* и *антиферромагнитные* кристаллы.

Магнитные свойства всех веществ зависят не только от особенностей их кристаллической структуры, но и от природы слагающих их атомов (ионов), т. е. магнетизм определяется электронным строением оболочек и ядер, а также орбитальным движением вокруг них электронов (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, в результате чего атом получает дополнительный магнитный момент. При этом если все электроны с противоположными спинами в атоме сгруппированы попарно, то магнитные моменты электронов оказываются скомпенсированными и их суммарный магнитный момент будет равен нулю (рис. 7.25а). 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 будут выталкиваться из магнитного поля. Магнитная восприимчивость таких кристаллов отрицательна и очень мала.

К диамагнетикам относятся благородно-газовые элементы, металлы В-подгруппы — Cu, Ag, Au, Zn, Cd, большинство ионных кристаллов — NaCl, CaF₂, а также вещества с преобладающей ковалентной связью — Bi, Sb, Ga, графит. В кристаллах со слоистыми структурами магнитная восприимчивость для направлений, лежащих в слое, значительно превышает таковую для перпендикулярных направлений.

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 в них не происходит самопроизвольная ориентация магнитных моментов (рис. 7.25б). Суммарный магнитный момент, обусловленный несвязанными попарно и слабо взаимодействующими друг с другом электронами, будет постоянным, положительным или несколько большим, чем у диамагнетиков. Такие атомы называются *магнитными*, а вещества соответственно — *парамагнетиками*. Например, это пирит FeS₂, переходные металлы — Pt, Ti, Sc, Pd, Dy и др. При внесении парамагнетика в магнитное поле разориентированные спины приобретают некоторую ориентировку, в результате чего наблюдаются три типа упорядочения нескомпенсированных магнитных моментов — три типа явлений: *ферромагнетизм*, *антиферромагнетизм* и *ферримагнетизм*.

Ферромагнитными свойствами обладают вещества, магнитные моменты атомов (ионов) 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

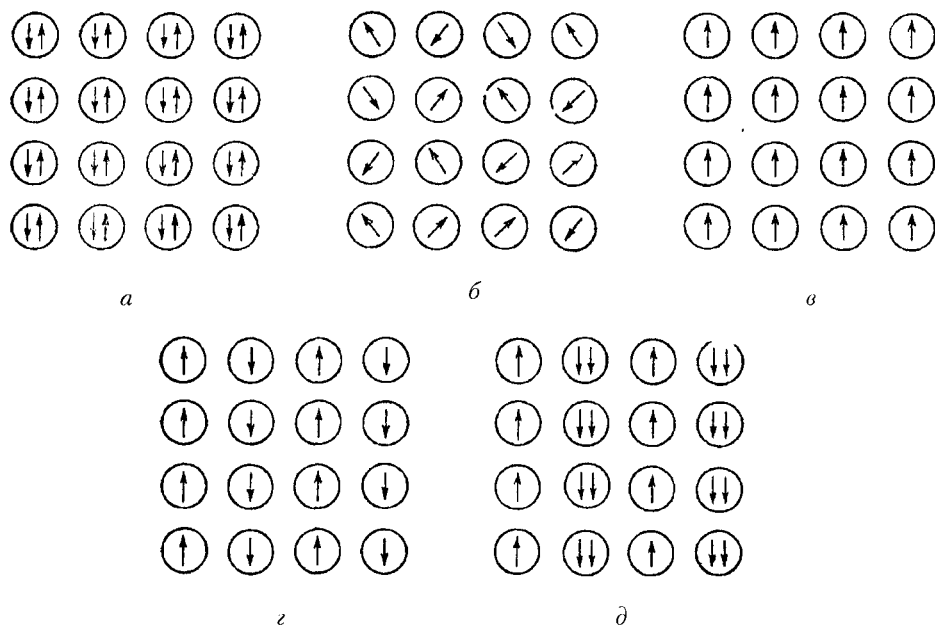


Рис. 7.25. Схемы магнитных структур: диамагнетика (а), парамагнетика (б), ферромагнетика (в), антиферромагнетика, скомпенсированного антиферромагнитного минерала (з), ферромагнитного минерала с неравенством магнитных моментов антипараллельно ориентированных атомов (д)

постоянными магнитами (рис. 7.25в). А так как ориентирующему действию магнитного поля препятствует тепловое движение, то с повышением температуры намагниченность уменьшается и исчезает вовсе при определенной температуре (в точке 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. 7.25з), 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. 7.25д). Подобным свойством обладают соединения со структурным типом шпинели — ферриты (например, $\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4$, минералы группы граната).

Магнитные свойства минералов широко используются в технике, а также представляют значительный интерес при решении минералогенетических, кристаллохимических и геофизических задач.

Магнитные свойства горных пород определяются содержанием и ориентировкой в них минеральных зерен с различными магнитными характеристиками. Любая горная порода, осадочная или магматическая, в момент своего образования приобретает намагниченность по направлению и по величине магнитного поля Земли данного конкретного времени в данной точке планеты. Однажды приобретенная намагниченность породы при благоприятных условиях сохраняется длительное время. Если вырезать из горной породы ориентированный в пространстве образец и измерить его остаточную намагниченность, то можно установить направление остаточных силовых магнитных линий той эпохи, в которой сформировалась данная порода, и, как следствие, вычислить положение геомагнитного полюса. Проводя замеры следов магнитного поля в массовом порядке в горных породах различных возрастов и на разных континентах, можно выявить эволюцию магнитного поля Земли, как бы реконструировать его историю. В этом заключается суть *палеомагнитологии* — учения о геомагнитном поле прошлых геологических эпох. Эта область геологической науки по-настоящему стала развиваться с середины 50-х гг. XX в. и сыграла выдающуюся роль в становлении современной глобальной геологической теории — *тектоники литосферных плит*.

Глава 8

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВНУТРЕННЕГО СТРОЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ

8.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Первыми вопросами, которые мы задаем себе, сталкиваясь с тем или иным уникальным явлением природы, новым открытием или новым свойством вещества, являются вопросы, связанные с сущностью наблюдаемого явления, его природой, причинами возникновения тех или иных свойств. А поскольку 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 и молекул, то особое значение при исследовании кристаллов приобретают методы, дающие наиболее полные сведения об их атомной структуре — *дифракционные* и *спектроскопические методы*, развитие которых связано с достижениями физики твердого тела. С помощью одних методов можно определить идеализированную структуру соединения с усредненным положением атомов, с помощью других — изучить реальную структуру с ее более тонкими особенностями, дефектами.

Среди дифракционных наиболее распространены и доступны методы, основанные на дифракции рентгеновских лучей на кристаллах — так называемые *рентгеноструктурный* и *рентгенофазовый методы анализа*. 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 др., позволяющие, в частности, решать специальные задачи, связанные с существованием дефектов в реальных кристаллах.

Современные физические методы исследования вещества, использующие новейшую технику, позволяют количественно охарактеризовать

некоторые из важнейших свойств кристаллов, а также познать и изучить новые, ранее неизвестные их особенности.

8.2. ДИФРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЕЩЕСТВА

К дифракционным методам исследования вещества относятся методы рентгенографии, электронографии и нейтронографии, основанные 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 же нейтронов обусловлено их взаимодействием с ядрами вещества.

8.2.1. Рентгеновские методы

Рентгеновские методы исследования вещества, как наиболее простые и доступные, используются в современных лабораториях наиболее широко. Они основаны на использовании открытых в 1895 г. немецким физиком В. К. Рентгеном X-лучей, названных впоследствии его именем. Однако долгое время природа этих лучей 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 ученики В. Рентгена П. Фридрих и В. Книттинг, пропустив рентгеновские лучи через кристалл, зарегистрировали их дифракцию. Кристалл в этом случае сыграл роль дифракционной решетки. Таким образом, этим опытом, с одной стороны, 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 тыс. раз меньше длины волны видимого света, т. е. соизмерима с межатомными расстояниями в кристаллических структурах веществ и составляет 10^{-10} – 10^{-7} см.

Благодаря открытию дифракции рентгеновских лучей на кристаллах стало возможным, с одной стороны, посредством кристаллов исследовать рентгеновские лучи, а с другой — с помощью этих лучей изучать строение кристаллов. Это второе направление и было названо *рентгеновским анализом*.

Дифракционная картина, явившаяся результатом взаимодействия рентгеновских лучей со структурой кристалла, несет информацию о 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.

Получение и характеристика рентгеновского излучения

Рентгеновское излучение возникает в результате резкого торможения движущегося с большой скоростью потока свободных электронов. Источником рентгеновского излучения при этом служит тормозящее вещество. Приборами, с помощью которых можно получить рентгеновские лучи, являются различные *рентгеновские трубки*, среди которых наибольшим распространением пользуются электронные. Электронная трубка, схема которой приведена на рис. 8.1, представляет собой запаянный стеклянный цилиндр с двумя введенными в него металлическими электродами — катодом и анодом.

Источником электронов является вольфрамовая спираль катода. При пропускании через нее электрического тока она нагревается и 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, с большой скоростью (~ 10 км/сек) устремляются к аноду. При торможении электронов веществом анода кинетическая энергия каждого из них трансформируется в квант X-лучей,

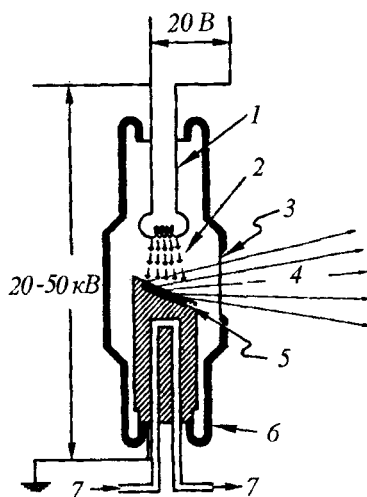


Рис. 8.1. Схема электронной рентгеновской трубки: 1 — катодное устройство; 2 — поток электронов; 3 — окошко; 4 — X-лучи; 5 — анод; 6 — стеклянный корпус; 7 — водяное охлаждение

т. е. тормозящее вещество в результате бомбардировки электронами испускает рентгеновские лучи. При этом излучение с максимальной частотой и наименьшими длинами волн возникает в случае, если вся энергия летящих электронов трансформируется в рентгеновские лучи. Однако в рентгеновское излучение преобразуется лишь $\sim 2\%$ кинетической энергии электронов, остальные 98% превращаются в тепловую энергию. Во избежание перегрева и плавления анод снабжен водяным охлаждением.

В зависимости от режима работы трубки, т. е. от напряжения на ее полюсах, а также от вещества анода возникают два вида излучения: *белое (тормозное)* и *характеристическое* (рис. 8.2). При сравнительно низких напряжениях электроны катода не проникают глубоко в атомы вещества анода, торможение осуществляется лишь тонким поверхностным слоем вещества анода. При этом за счет того, что одни электроны тормозятся на самой поверхности вещества анода, а другие, проникая глубже, теряют свою скорость и энергию в последовательных столкновениях с несколькими атомами анода, вещество анода излучает квант с длиной волны больше (в $\sim 1,5$ раза) минимальной. Множество тормозящих электронов теряют различную часть своей энергии и испускают кванты, дающие в совокупности волны разной энергии и разной длины (λ). В результате этого возникает сплошной (непрерывный) спектр излучения, состоящий из волн разной длины и интенсивности. Такое излучение по аналогии с естественным светом называют *белым, сплошным* или *тормозным*.

Особенность белого спектра состоит в том, что он имеет резкую границу в области коротких волн. С увеличением разности потенциалов между электродами интенсивность тормозного излучения растет, а максимум спектральной кривой и ее коротковолновая граница смещается в сторону малых длин волн (см. рис. 8.2). При этом величина максимума не зависит от вещества анода.

При дальнейшем увеличении напряжения (U_3 на рис. 8.2) на полюсах трубки (при переходе некоторого его критического значения) вид спектра

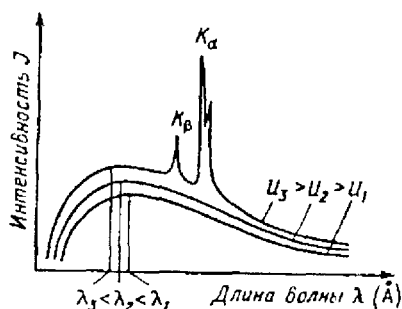


Рис. 8.2. Спектр полного излучения рентгеновской трубки, работающей при различных напряжениях ($U_3 > U_2 > U_1$); K_α и K_β — линии характеристического спектра

резко изменяется: появляются резкие максимумы интенсивности излучения, соответствующие определенным длинам волн, т. е. возникает второй вид рентгеновского излучения — *характеристическое излучение*.

Появление характеристического излучения связано с тем, что при достаточно высоких напряжениях скорость электронов, а следовательно, и их энергия возрастают настолько, что они оказываются уже в состоянии проникнуть в более глубокие уровни (оболочки) атомов материала анода и выбить один из внутренних K -электронов (рис. 8.3). Атом при этом становится менее стабильным, и тогда на вакантное место выбитого K -электрона переходит электрон с удаленных от ядра более высоких энергетических L - или M -уровней, испуская избыток энергии в виде квантов рентгеновского излучения, которое называют *характеристическим* или *дискретным*. Поскольку разница в значениях энергии между двумя уровнями связана с электронным состоянием атома анода, то и длина ряда волн излучения кванта окажется строго определенной, характерной для данного сорта атомов, слагающих анод. Поэтому длина волн этих лучей зависит только от материала анода. При этом чем больше атомный номер вещества, из которого изготовлен анод, тем короче длина волны рентгеновского спектра. Дальнейшее увеличение напряжения приводит лишь к возрастанию интенсивности характеристических лучей, длины же их волн не меняются, так как разность энергий атомных уровней не зависит от напряжения на трубке. А поскольку переходы электронов с одного уровня на другой сопровождаются испусканием квантов различной энергии, то и длины испускаемых при этом волн будут различны. В результате спектр характеристического излучения состоит из групп (или серий) линий, отличающихся друг от друга длиной волн.

Количество серий определяется числом электронных оболочек атомов, испускающих рентгеновские лучи. Таким образом, длины волн характеристической части спектра зависят от порядкового номера вещества анода (Z), а их величины — от уровней, с которыми связаны электронные переходы. Наиболее интенсивными линиями характеристического излучения являются линии K -серии, которые образуются в результате перехода электронов с ближнего L - на ближайший к ядру K -уровень. Соответствующая этому переходу волна характеризуется большей длиной и интенсивностью, ее обозначение в спектре — K_α . Если переход электрона осуществляется с M - на K -уровень, волна обозначается как K_β (рис. 8.3).

Если длина рентгеновских волн $\lambda < 1 \text{ \AA}$, то такое излучение называется *жестким*, если же $\lambda > 1 \text{ \AA}$, то *мягким*. Спектр характеристического излучения накладывается на сплошной — белый — спектр. Поэтому каждая рентгеновская трубка является генератором двух независимых друг от друга видов излучения: *белого (полихроматического)*, содержащего все длины волн, и *характеристического (монохроматического)*, с волнами

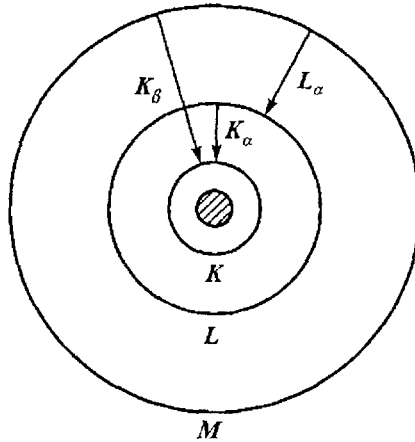


Рис. 8.3. Электронные переходы, с которыми связано возникновение рентгеновских волн характеристической части спектра

строго определенной длины. Подбор определенных параметров трубки позволяет при исследованиях кристалла использовать в зависимости от поставленных задач либо один, либо другой тип излучения.

Дифракция рентгеновских лучей на кристаллах

Поскольку для исследования внутреннего строения вещества используется явление, называемое дифракцией рентгеновских лучей на кристаллах, опишем упомянутый ранее опыт Лауэ. Исходя из предположения о соизмеримости длин волн рентгеновских лучей с межатомными расстояниями в кристаллических структурах, Лауэ использовал кристалл в качестве дифракционной решетки. В результате опыта пучок дифрагированных на кристалле рентгеновских лучей был зарегистрирован на расположенной за кристаллом фотопленке (рис. 8.4). Было также обнаружено, что разные кристаллы дают разные дифракционные картины, а более насыщенные отражениями дифракционные картины получаются с более высокосимметричных кристаллов. Запечатленные таким образом на фотопленке дифракционные картины явились основой для изучения внутреннего строения кристаллов. В том же 1912 г. Лауэ разработал модель дифракции рентгеновских лучей на кристаллах и теоретически обосновал это явление.

Электронные оболочки слагающих кристалл атомов взаимодействуют с падающей волной пучка рентгеновских лучей, т. е. рассеивают ее во всех направлениях, вызывая вторичные волны, которые между собой дифрагируют. Однако дифрагированные лучи распространяются лишь по тем направлениям, в которых вторичные волны находятся в одной фазе, а это значит, что их разность хода соответствует целому числу длин

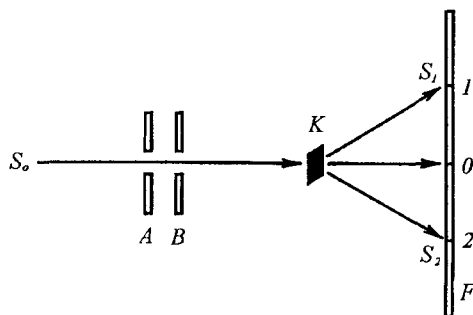


Рис. 8.4. Схема опыта Лауэ: A и B — ширмы, вырезающие тонкий пучок рентгеновских лучей S_0 ; K — кристалл; F — фотопленка; $1, 2$ — следы дифрагированных кристаллом рентгеновских лучей S_1 и S_2 ; 0 — след первичного пучка

волн: $\Delta = n\lambda$, где $n = 1, 2, 3, \dots$ — число длин волн. Такие направления называются *дифракционными*.

Лауэ рассмотрел схему рассеяния рентгеновских лучей атомным рядом, где атомы располагаются на одинаковом расстоянии друг от друга (рис. 8.5). Если на атомный ряд с периодом a падают два параллельных расположенных к нему под углом α_0 луча M_1A_1 и M_2A_2 , то они будут дифрагировать в определенном направлении под углом α_n к атомному ряду направлении N лишь в том случае, если разность их хода составит целое число длин волн: $\Delta = A_1C_1 - A_2B_2 = n\lambda$, но т. к. $A_1C_1 = a \cdot \cos \alpha_n$, а $A_2B_2 = a \cdot \cos \alpha_0$, то

$$n\lambda = a (\cos \alpha_n - \cos \alpha_0),$$

где $n = 1, 2, 3, \dots$, т. е. может принимать целочисленные значения в зависимости от значений угла α_0 .

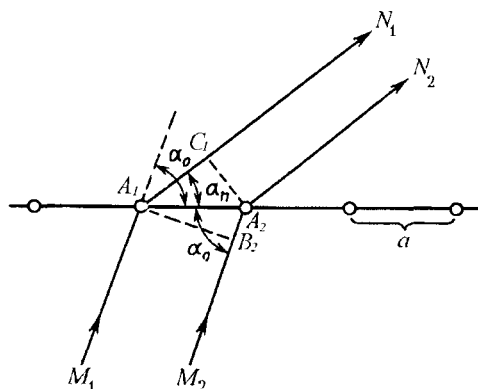


Рис. 8.5. Схема дифракции рентгеновских лучей атомным рядом (к выводу уравнения Лауэ)

Подобные условия дифракции должны выполняться для любого узлового ряда в структуре кристалла и, соответственно, для узловых рядов вдоль трех координатных направлений:

$$\begin{aligned} a (\cos \alpha_n - \cos \alpha_o) &= n\lambda, \\ b (\cos \beta_n - \cos \beta_o) &= m\lambda, \\ c (\cos \gamma_n - \cos \gamma_o) &= p\lambda, \end{aligned}$$

где a, b, c — периоды повторяемости решетки вдоль координатных осей X, Y, Z ; $\alpha_o, \beta_o, \gamma_o$ — углы между падающим рентгеновским лучом и осями X, Y, Z ; $\alpha_n, \beta_n, \gamma_n$ — углы между дифрагированными лучами и осями X, Y, Z . Эти три уравнения составляют *условия Лауэ*, при одновременном выполнении которых возможна дифракция рентгеновских лучей на кристаллах. Однако поскольку величина $(\cos \alpha_n - \cos \alpha_o) < 1$, то условие Лауэ можно переписать следующим образом: $\frac{n\lambda}{a} < 1$, отсюда $n\lambda < a$ и тем более $\lambda < a$. Из этого следует, что дифракция рентгеновских лучей возможна лишь при условии, что длины их волн λ будут меньше a — параметра элементарной ячейки структуры кристалла. Это объясняет отсутствие дифракции на кристаллах естественного света с длиной волн $\lambda > a$.

У. Л. Брэгг предположил, что дифракцию рентгеновских лучей на кристаллах можно геометрически интерпретировать как их «отражение» узловыми (атомными) плоскостями трехмерной решетки (структуры)¹ (рис. 8.6), которые можно провести через каждый узел рассматриваемого узлового (атомного) ряда так, чтобы падающий и дифрагированный («отраженный») лучи составляли с этими плоскостями одинаковые углы — θ . «Отражение», очевидно, произойдет лишь в том случае, если волны, рассеянные параллельными плоскостями, окажутся в фазе, т. е. будут усиливать друг друга (рис. 8.7).

Если допустить, что серия атомных плоскостей ориентирована относительно первичного пучка рентгеновских лучей так, что осуществляется дифракция в некотором направлении S_1 , то разница хода падающих и отраженных лучей должна составлять целое число длин волн. А это будет зависеть от длины волны λ рентгеновского излучения, 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 в 1913 г.

¹ Следует отметить различия механизмов «отражения» рентгеновских лучей от атомных плоскостей и отражения видимого света зеркальной поверхностью. Видимый свет любой длины отражается зеркальной плоскостью независимо от величины угла падения на нее, тогда как рентгеновские лучи «отражаются» (дифрагируют) лишь при определенных положениях атомных плоскостей, т. е. при определенных углах θ по отношению к падающему лучу.

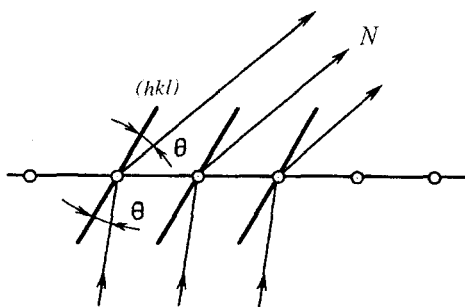


Рис. 8.6. Представление дифракции рентгеновских лучей как их отражения серией атомных плоскостей, проходящих через узлы атомного ряда

независимо друг от друга английскими физиками У. Л. и У. Г. Брэггами и русским кристаллографом Г. В. Вульфом. Уравнение Брэгга–Вульфа, носящее имена этих ученых, имеет следующий вид:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta,$$

где θ — угол, под которым рентгеновские лучи падают и дифрагируют («отражаются») от параллельных атомных плоскостей (1, 2, 3...); d — межплоскостное расстояние, т. е. расстояние между «отражающими» атомными плоскостями (плоскостями дифракции), λ — длина волны используемого рентгеновского излучения; n — целое число, называемое *порядком отражения* и определяемое разностью хода лучей, отраженных соседними плоскостями.

Схема вывода уравнения Брэгга–Вульфа представлена на рис. 8.8. Если в дифракционном направлении S_1 наблюдается дифрагированный луч, значит, лучи, отраженные атомными плоскостями 1 и 2, усиливают друг друга. А это возможно лишь в том случае, когда разность хода Δ

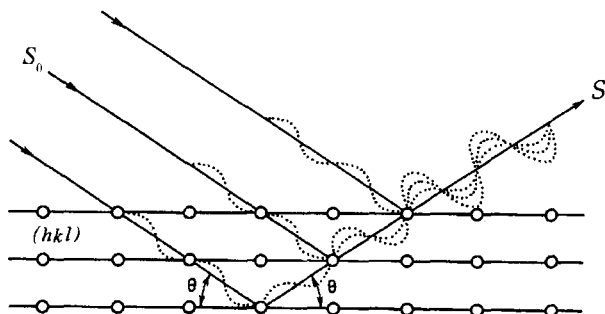


Рис. 8.7. Усиление дифрагированного в определенном направлении (под углом θ) рентгеновского луча S_1 от серии параллельных атомных плоскостей (hkl) при разности хода, равной целому числу длин волн

дифрагированных лучей равна целому числу длин волн, т. е. $\Delta = n\lambda$. Из рисунка следует, что $\Delta = BA_2 + A_2C$, но $BA_2 = A_2C = A_1A_2 \cdot \sin \theta = d \cdot \sin \theta$. Таким образом, $\Delta = n\lambda = 2d \cdot \sin \theta$.

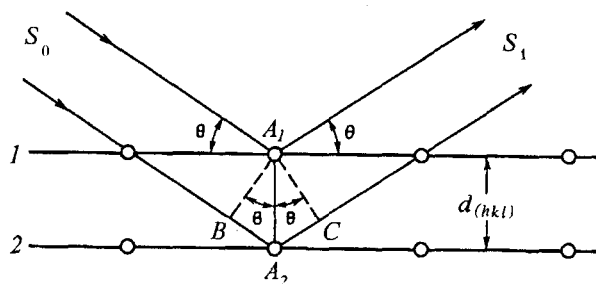


Рис. 8.8. К выводу уравнения Брэгга–Вульфа

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 атомных 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. 8.9) усложняются символы атомных сеток, можно сделать вывод о том, что усложнение символа (hkl) ведет к уменьшению вероятности дифракции рентгеновских лучей от плоскостей с подобными (сложными) индексами.

При выводе уравнения Брэгга–Вульфа рассматривалась дифракция рентгеновских лучей атомными сетками простейшей структуры, состоящей из одного сорта атомов, расположенных в узлах пространственной

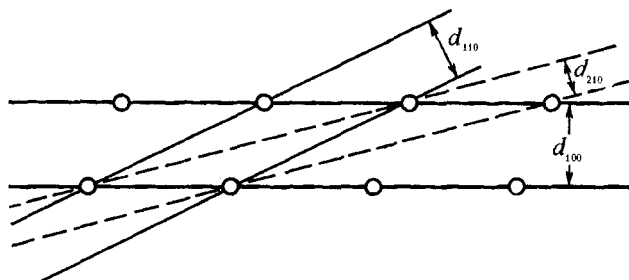


Рис. 8.9. Схема, показывающая уменьшение межплоскостных расстояний d_{hkl} по мере усложнения индексов плоскостей: $d_{100} > d_{110} > d_{210}$

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. 8.10).

В этом случае новых дифракционных направлений не возникнет. Однако лучи, дифрагированные такими параллельными решетками, могут не совпадать по фазе из-за того, что узловые плоскости, образованные разными сортами атомов, сдвинуты относительно друг друга и пути отраженных ими лучей неодинаковы. Как результат, будут различны амплитуды и интенсивности дифрагированных лучей. Таким образом, направления дифрагированных лучей в структурах, состоящих из нескольких сортов атомов, останутся теми же, что и в простых структурах, состоящих из одного сорта атомов, при условии равенства параметров и симметрии их элементарных ячеек. Однако интенсивности дифрагированных лучей окажутся различными.

Отсюда можно сделать вывод о том, что два кристалла с элементарными ячейками одинаковых размеров независимо от их химического состава дают геометрически совершенно идентичные рентгенограммы. Отличие заключается лишь в интенсивностях дифракционных отражений, зависящих от конкретного расположения атомов в кристаллических структурах.

Полученная дифракционная картина является индивидуальной характеристикой кристалла и может быть использована в качестве эталона, позволяющего отличить одно кристаллическое вещество от другого — своеобразная дактилоскопия.

Способы получения дифракционных картин

Объекты исследования могут быть моно- или поликристаллическими. Отсюда и способы получения дифракционных картин будут различны.

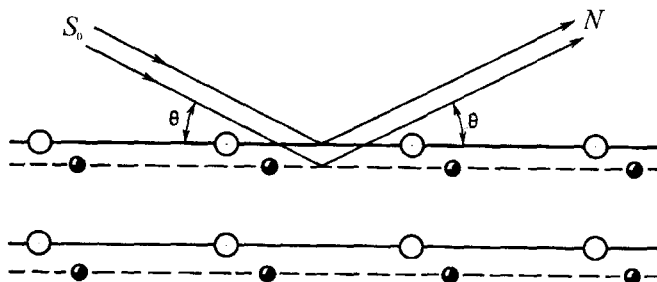


Рис. 8.10. Лучи, дифрагированные от параллельных атомных плоскостей, проведенных через разные атомы, не меняют своего направления

Методы сбора дифракционных данных разделяются на *монокристалльные* и *порошковые*.

Для получения дифракционной картины с исследуемого кристалла можно пользоваться либо белым (полихроматическим) рентгеновским излучением, содержащим весь спектр длин волн, либо характеристическим (монокроматическим) — содержат волны определенной длины. В первом случае в качестве объекта исследования должен быть взят неподвижный монокристалл. Тогда, исходя из анализа уравнения Брэгга–Вульфа $n\lambda = 2d \cdot \sin \theta$, в сплошном рентгеновском спектре для каждой серии атомных плоскостей 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 монокроматического излучения для получения дифракционной картины с монокристалла необходимо изменять его ориентацию относительно падающего рентгеновского луча, чтобы возможно большее количество атомных сеток оказалось в отражающем положении, удовлетворяющем условию Лауэ. 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 в порошке кристалликов (или их обломков) найдутся такие, положения атомных плоскостей которых будут удовлетворять уравнению дифракции рентгеновских лучей. Этот способ получения дифракционной картины с поликристаллических объектов известен как *метод порошка*, или *метод Дебая–Шеррера–Халла*¹.

В двух последних методах используется монокроматическое наиболее интенсивное K_{α} -излучение, которое выделяют из рентгеновского спектра с помощью специальных фильтров.

Следует отметить, что монокристалльные исследования обеспечивают получение наиболее полной информации о кристаллической структуре минерала; с помощью поликристаллических исследований не всегда удастся получить полную характеристику структуры, правильно оценить ее симметрию. Однако при отсутствии монокристаллов хорошего качества именно благодаря порошковым методам удастся не только идентифици-

¹ Метод порошка разработан в 1916 г. в Германии П. Дебаем и П. Шеррером, а годом позже американским ученым А. Халлом и назван их именами.

ровать вещество и рассчитать параметры элементарной ячейки, но и уловить в нем примеси и в конце концов расшифровать кристаллическую структуру (см. далее метод *Ритвельда*).

Метод Лауэ. Метод Лауэ, используемый, как правило, на предварительных стадиях исследования, позволяет получить рентгенограммы с неподвижного монокристалла. Углы между сериями атомных плоскостей и падающим пучком рентгеновских лучей не меняются на протяжении съемки. Дифрагированные неподвижным кристаллом лучи различных длин волн белого излучения фиксируются в виде пятен (отражений) различной интенсивности на перпендикулярной первичному пучку плоской фотопленке, расположенной непосредственно за кристаллом. Дифракционные пятна на пленке, называемой *лауэграммой*, сгруппированы по эллипсам, параболам и прямым (рис. 8.11), которые отвечают отражениям от плоскостей определенной зоны. Каждой зональной кривой на рентгенограмме соответствует определенное кристаллографическое направление (ось зоны). Координатным направлениям с малыми периодами идентичности отвечают зональные кривые с более яркими пятнами. Атомные плоскости, равнонаклонные к первичному рентгеновскому лучу, дают на рентгенограмме отражения, одинаково удаленные от центрального пятна — следа первичного пучка.

Такая рентгенограмма позволяет судить о симметрии кристалла в направлении, совпадающем с первичным пучком. Кроме того, анализ дифракционных пятен лауэграммы позволяет оценить качество исследуемого монокристалла, совершенство его структуры, выявить наличие двойников.

В некотором смысле метод Лауэ может заменить собой гониометрические исследования в случае плохой огранки кристалла или отсутствия ее. Метод используется также для ориентировки кристалла в нужном направлении, что часто оказывается необходимым для последующих структурных исследований другими методами.

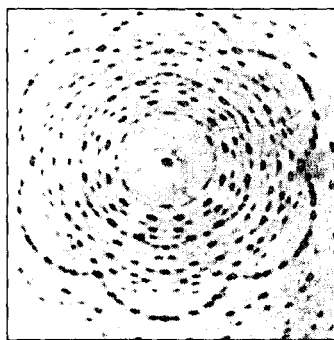


Рис. 8.11. Лауэграмма гексагонального кристалла

Лауэграммы получают в специальной рентгеновской камере РКОП (рентгеновская камера определения параметров), снабженной гониометрической головкой, на держателе которой крепится исследуемый кристалл, и плоской кассетой с рентгеновской пленкой.

Метод вращения—качания. 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 монохроматическое излучение (с определенной длиной волн λ) в *методе вращения* или *качания* вокруг определенного кристаллографического направления (узлового ряда) предварительно ориентированного монокристалла. При этом кристалл помещают в цилиндрическую камеру и совмещают с ее осью определенное кристаллографическое направление кристалла (например, ось c , параметр вдоль которой собираются определить). Вокруг этого направления и происходит вращение (или качание) кристалла (рис. 8.12). Рентгеновскую пленку располагают с внутренней стороны цилиндрической кассеты.

Рентгеновский луч определенной длины λ , направленный перпендикулярно оси вращения кристалла, проходя через него, дифрагирует не только от атомных плоскостей, параллельных оси вращения, но и от плоскостей, расположенных под определенными углами θ к этой оси. При повороте кристалла на 360° плоские сетки, параллельные оси вращения,

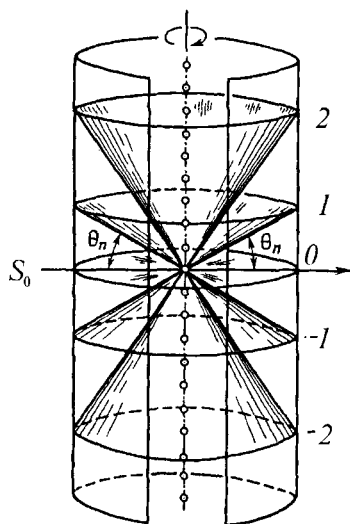


Рис. 8.12. Схема получения дифракционной картины с вращающегося монокристалла: ...2, 1, 0, -1, -2... — семейство дифракционных конусов, возникающих при рассеянии рентгеновского луча атомным рядом, совпадающим с осью вращения кристалла

приходят в отражающее положение два раза (рис. 8.13а), тогда как плоскости, наклонные к этой оси, дадут четыре отражения (рис. 8.13б) при четырех равнонаклонных положениях относительно первичного пучка S_0 .

Лучи, дифрагированные от разных семейств атомных плоскостей, являются образующими коаксиальных конусов (см. рис. 8.12), центральные углы которых будут удовлетворять условию Лауэ: $n\lambda = c(\cos \theta_n - \cos \theta_0)$. Поскольку угол между атомным рядом и падающим первичным лучом

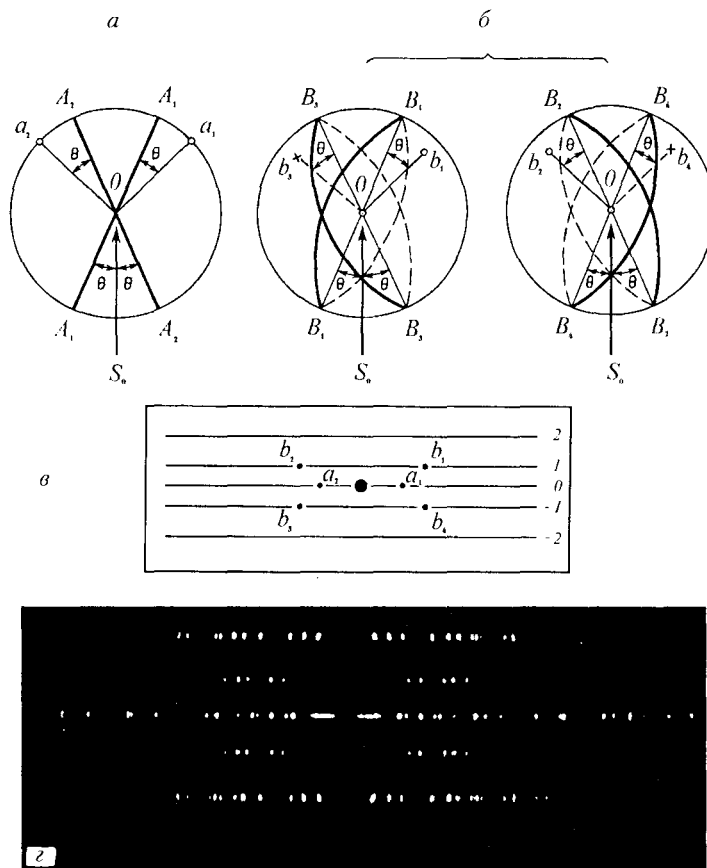


Рис. 8.13. Схема отражения рентгеновского луча S_0 под углами θ серией сеток при вращении кристалла: $a - a_1$ и a_2 — отражения от одной вертикальной серии сеток при симметричных ее положениях (A_1A_1 и A_2A_2) относительно первичного пучка рентгеновских лучей S_0 ; $b - b_1, b_2, b_3, b_4$ — отражения от одной наклонной к первичному пучку S_0 серии сеток, оказывающихся при вращении в четырех отражающих положениях ($B_1B_1, B_2B_2, B_3B_3, B_4B_4$); v — схема расположения дифракционных пятен на рентгенограмме вращения (2, 1, 0, -1, -2 — слоевые линии); z — рентгенограмма вращения кристалла

$\theta_0 = 90^\circ$, то $\cos \theta_0 = 0$. Отсюда $n\lambda = c \cdot \cos \theta_n$, где c — период идентичности кристалла в направлении, совпадающем с осью вращения кристалла.

Вершины всех конусов совпадают с центром исследуемого кристалла. Каждый конус будет пересекать рентгеновскую пленку (после ее распрямления и проявления) по прямой линии, называемой *слоевой линией*, а рентгенограмма вращения (или качания) будет представлять собой набор обозначенных цифрами 2, 1, 0, -1, -2 ... слоев линий¹ (рис. 8.13в, г), каждая из которых состоит из отдельных пятен, удовлетворяющих трем уравнениям Лауэ. Диаметр цилиндрической кассеты ($\varnothing = 57,3$ мм), в которую заложена пленка, подобран таким образом, чтобы значения угла θ определялись по расстояниям между нулевой и n -й слоевыми линиями в миллиметрах, которые, в свою очередь, зависят от углов раствора дифракционных конусов. В результате, зная углы θ и длину используемой волны λ , 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 $15\text{--}20^\circ$, хотя количество отражений при этом уменьшится. Такой метод называется *методом колебания* (или *качания*).

Для полного определения кристаллической структуры минерала необходим анализ интенсивностей отражений от каждой системы атомных плоскостей (hkl), для чего производится съемка так называемых *разверток слоевых линий*, где каждое зарегистрированное отражение имеет свое строго фиксированное положение на пленке и определенный индекс (hkl), указывающий на ориентацию плоскости дифракции. Набор отражений с разными индексами и интенсивностями и составляет основу для расшифровки кристаллической структуры. С появлением современной аппаратуры для получения и регистрации дифракционной картины — автоматических дифрактометров — возможно получение экспериментального материала (интенсивностей и индексов) с одного монокристалла, содержащего около 10 тыс. отражений. Дальнейшая обработка полученных данных с применением новейших компьютерных программ позволяет определить кристаллическую структуру за считанные часы.

В последние десятилетия возможности рентгеновского монокристалльного анализа существенно расширились в связи с использованием *синхротронного излучения*. Большая интенсивность (в сотни и тысячи раз по сравнению с излучением обычной рентгеновской трубки) и малая расходимость пучка синхротронного излучения позволяет исследовать и получать дифракционные картины с очень мелких кристаллов

¹ Если первичный пучок направлен перпендикулярно оси вращения, то положительные и отрицательные слоевые линии располагаются симметрично относительно нулевой слоевой линии, содержащей след первичного луча.

(размером около 0,006 мм), что невозможно при использовании обычного рентгеновского излучения. Основное различие этих двух источников рентгеновских лучей состоит в том, что в рентгеновской трубке электроны, ударяясь о вещество анода, почти всю свою энергию превращают в тепло, тогда как в синхротроне энергия электрона практически полностью переходит в электромагнитное излучение. Поскольку около 20 % минералов (из ~4000 известных к настоящему времени) из-за малых размеров и несовершенства их кристаллов структурно не исследованы, появился шанс ликвидировать этот пробел, используя синхротронное излучение.

Порошковая рентгенография минералов

Часто некоторые минералы не образуют кристаллов, позволяющих проводить монокристалльные рентгеновские исследования, а встречаются лишь в поликристаллическом состоянии. В этом случае единственно возможным оказывается *метод порошка* — *метод Дебая–Шеррера–Халла*. Этот метод — основной метод рентгенографии — позволяет определять химический состав и фазовое состояние соединений, параметры их элементарных ячеек, симметрию, степень кристалличности и даже расшифровать кристаллическую структуру. Для проведения рентгенографического анализа необходимо малое количество образца (порядка нескольких миллиграммов), что особенно важно для минералогов, работающих с микровключениями в кристаллах.

Поликристаллический объект (порошок) содержит множество мелких кристалликов (или их обломков) различной ориентировки. Поэтому если на такой образец направить пучок рентгеновских монохроматических лучей с определенной длиной волны λ (в данном случае используется характеристическое излучение *K*-серии), то всегда в отражающем положении окажется большое количество атомных плоскостей, для которых выполняется условие Брэгга–Вульфа: $\Delta = n\lambda = 2d \cdot \sin \theta$. При этом однотипные серии плоскостей с одинаковым межплоскостным расстоянием d , расположенные под углом θ к первичному пучку S_0 , несмотря на их различную по отношению к нему ориентацию, будут отражать рентгеновские лучи под одними и теми же одинаковыми углами.

Из рис. 8.14 видно, что совокупность дифракционных лучей от рассматриваемой системы параллельных плоскостей, образующих угол 2θ с первичным пучком, даст дифракционный конус с углом раствора, равным 4θ . Ось такого конуса совпадет с первичным лучом, а образующими этого конуса будут «отраженные» лучи. 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 общая картина дифракционных лучей

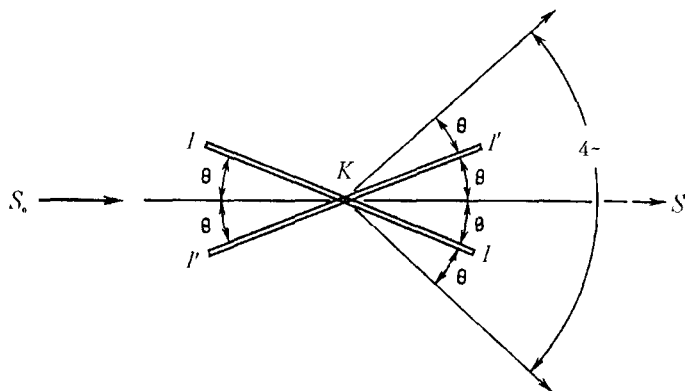


Рис. 8.14. Схема получения конуса отраженных рентгеновских лучей (угол раствора 4θ) серией атомных сеток ($1-1$) с межплоскостным расстоянием d ; S_0 — первичный пучок лучей

будет представлять собой систему коаксиальных конусов, осью которых будет сам первичный луч.

Для того чтобы зафиксировать полученную от поликристаллического образца дифракционную картину, необходимо поставить на пути дифрагированных лучей регистратор, в качестве которого можно использовать либо рентгеновскую пленку, либо ионизационный детектор. На плоской пленке (рис. 8.15), помещенной за образцом перпендикулярно направлению первичного пучка, фиксируются в виде концентрических окружностей лишь те дифракционные конусы, раствор которых (4θ) меньше 180° , т. е. с углом θ меньше 45° . Однако такая дифракционная картина используется только для определения текстурированности кристаллов.

Для получения полной картины, охватывающей все дифракционные конусы, рентгеновскую пленку помещают на внутреннюю поверхность цилиндрической камеры (рис. 8.16а), которая называется РКД (рентгено-

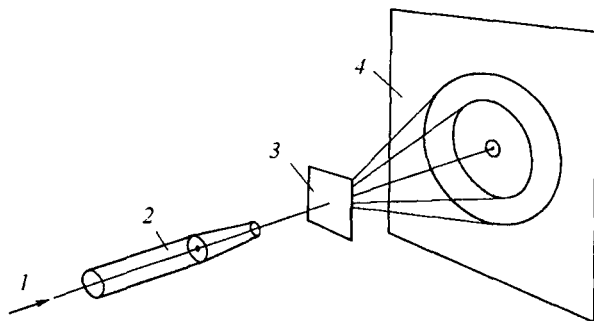


Рис. 8.15. Схема получения дифракционной картины — порошкограммы — на плоской пленке: 1 — первичный рентгеновский луч; 2 — коллиматор; 3 — образец; 4 — пленка

ская камера Дебая). На выпрямленной после проявления пленке — *дебаетграмме* (или *порошкограмме*) — фиксированы следы пересечения с ней всех дифракционных конусов в виде колец или симметрично расположенных дуг (рис. 8.16б). Измерив расстояние $2S$ (в мм) между двумя симметричными дугами дебаеграммы, можно получить следующее соотношение:

$$\left. \begin{aligned} 360^\circ &= \pi D(\text{мм}) \\ 4\theta^\circ &= 2S(\text{мм}) \end{aligned} \right\}$$

(где D — внутренний диаметр рентгеновской камеры), из которого составляется пропорция:

$$\frac{360^\circ}{4\theta^\circ} = \frac{\pi D}{2S} \text{ (мм)}.$$

$$\text{Откуда } \theta = \frac{360^\circ \cdot 2S}{4\pi D} = \frac{90^\circ \cdot 2S}{\pi D} = K \cdot 2S, \text{ где } K = \frac{90^\circ}{\pi D}.$$

При величине диаметра камеры $D = 57,3$ мм (РКД-57) коэффициент K становится равным 0,5, т. е. $\theta = S$ (мм). Это существенно упрощает ход расчета порошкограммы. Для увеличения разрешающей способности камеры увеличивают ее радиус в кратное число раз — отсюда названия камер: РКУ-86, -95 или -114.

Далее, измерив расстояние $2S$ между симметричными дугами рентгенограммы и рассчитав угол θ , можно по формуле Брэгга–Вульфа $\frac{d}{n} = \frac{\lambda}{2\sin\theta}$ определить значения межплоскостных расстояний d для каждой серии атомных плоскостей, характеризующих данное вещество.

Однако для полной структурной характеристики вещества помимо знаний межплоскостных расстояний необходимо знать и *относительные интенсивности* почернения дифракционных полос, которые можно определить либо 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 *микрофотометры*. Долгое время регистрация дифракционной картины проводилась не на пленку, а с помощью связанного с электронно-регистрирующим устройством счетчика с последующей записью положения максимумов отражений на ленту самописца *дифрактометра — дифрактограмму* (рис. 8.16в), на которой высота пиков пропорциональна интенсивности отражений (I).

В настоящее время в практику рентгеновских исследований на дифрактометрах все больше внедряется автоматика. Автоматические дифрактометры позволяют по заданной программе с помощью систем автоматического управления или управляющей ЭВМ не только получить и обработать необходимый массив информации, но и повысить точность

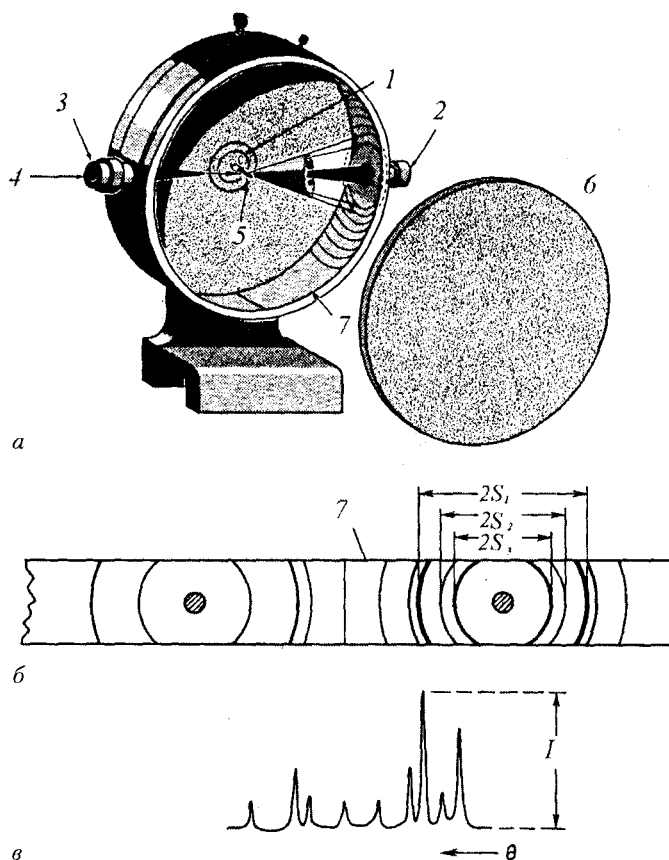


Рис. 8.16. К методу Дебая–Шеррера–Халла: *а* – камера РКД; *б* – порошкограмма; *а* – дифрактограмма; 1 – вращающийся держатель образца; 2 – ловушка; 3 – коллиматор; 4 – рентгеновский луч; 5 – образец; 6 – крышка камеры; 7 – пленка

и надежность экспериментального материала. Причина широкого использования автоматических дифрактометров при рентгеновских исследованиях кроется не только в объективной оценке интенсивностей отражений, но и в разрешающей способности и производительности прибора. Регистрация полной дифракционной картины (а современные дифрактометры позволяют получать порошковую рентгенограмму в интервале углов 2θ от 6–8 до 140–160°) осуществляется за достаточно короткое время по сравнению с фотометодом Дебая–Шеррера–Халла. 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 (дифрактограмму) можно считать своеобразной фотографической карточкой вещества. И сущность фазового анализа, т. е. диагностики вещества, заключается в сравнении (идентификации) полученной дифрактограммы 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.

Систематизация структурных данных позволила объединить рентген-дифракционные спектры в картотеки с ключом поиска нужного соединения, одна из которых называется «Порошковая дифракционная картотека объединенного Комитета порошковых дифракционных стандартов» (PDF JCPDS). Расширение объема рентгенографических данных привело к созданию баз данных, которые теперь хранятся на компакт-дисках. Существует база данных по кристаллическим структурам природных и синтетических неорганических соединений (ICSD — Inorganic Crystal Structure Database), содержащая сведения о ~60 тыс. соединений. Поиск необходимых данных может проводиться разными способами:

- ◆ по номеру соответствующей карточки;
- ◆ по названию соединения;
- ◆ по химической формуле;
- ◆ по значениям межплоскостных расстояний.

Рассмотренные выше методы благодаря относительной простоте, высокой точности и объективности анализа позволяют исследовать не только минеральные (монофазные) объекты, но и смеси минералов, т. е. определять минеральный состав руд, горных пород, почв и т. д. Однако такой *качественный анализ* позволяет обнаружить содержание примеси в количестве не менее 1–5 %. Анализируя соотношения интенсивностей отражений, полученных от разных фаз, можно определить и количественное их соотношение — отношение их весовых концентраций, т. е. провести *количественный анализ*.

Решение этой задачи основывается на существовании зависимости интенсивности дифракционного максимума от концентрации каждой кристаллической фазы в исследуемом образце. Для этого используются различные методы:

- ◆ *метод внутреннего стандарта*, сущность которого состоит в определении концентрации искомой фазы по отношению к концентрации фазы внутреннего эталона, вводимого в анализируемую пробу;
- ◆ *метод внешнего эталона*, в котором используется специальный держатель образца, где в центральной части порошка пробы

запрессован металлический стержень; при облучении пробы рентгеновским лучом этот стержень дает несколько интенсивных линий и таким образом является внешним эталоном по отношению к образцу;

- ♦ *метод добавления определяемой фазы*, при котором измеряется отношение интенсивностей аналитических линий фаз до и после добавки определяемой фазы, величину которой находят путем взвешивания;
- ♦ *прямые методы*, не требующие введения эталонов, и др.

Интенсивному развитию дифрактометрических методов исследования вещества способствовали такие несомненные их преимущества, как:

- ♦ простота и документальность анализа;
- ♦ возможность исследования как моно-, так и поликристаллических объектов;
- ♦ небольшое количество образца, требуемое для анализа (0,01–0,1 г);
- ♦ сохранность при анализе;
- ♦ отсутствие влияния сложности химического состава исследуемого вещества на ход анализа.

Широкое применение рентгенографических исследований, автоматизация процессов анализа, повышение точности исследований позволяют на современном этапе решать существенные прикладные задачи:

- ♦ диагностировать минералы;
- ♦ изучать качественно и количественно состав горных пород и руд;
- ♦ исследовать фазовые превращения в минералах под воздействием высоких и низких температур, высоких давлений;
- ♦ изучать изоморфные примеси;
- ♦ определять степень дисперсности минералов;
- ♦ изучать строение и дефектность кристаллических структур;
- ♦ получать дифракционные картины с зерен минералов непосредственно в шлифе.

В последние годы в порошковой дифрактометрии получил широкое применение *метод полнопрофильного анализа (ППА) — метод Ритвельда*. Поскольку многие минералы встречаются лишь в виде поликристаллов, в основе этого метода лежит тонкий анализ порошковых дифракционных спектров кристаллов: вычисление не только положения и интенсивности дифракционного максимума (пика), но и его профиля, описываемого рядом констант. Далее эти значения сравниваются с теоретическими, рассчитанными для определенной модели структуры, с целью достижения максимальной близости экспериментального и теоретического спектров.

В настоящее время разработано много компьютерных программ для уточнения структур по методу Ритвельда. Некоторые из них дали возможность уточнять структуру при наличии в образце двух и даже четырех фаз, а также выявлять характер катионного упорядочения в образцах со сложным химическим составом.

Несомненно, дальнейшее совершенствование рентгенографических методов исследования вещества приведет к новым открытиям в минералогии, кристаллохимии и смежных с ними науках.

Наряду с широко распространенными методами рентгенографии используют также методы, основанные на *дифракции электронов и нейтронов*, которые по числу решаемых вопросов не могут конкурировать с рентгенографией, но в некоторых случаях позволяют проводить исследования, недоступные для рентгеновских методов.

8.2.2. 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, определить 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 микроскопы предназначены для изучения непрозрачных, массивных объектов. Большие увеличения (в 10–20, максимально до 800 тыс. раз), достигаемые в этих приборах за счет использования очень малой длины волны (длина волн пучка электронов составляет $\sim 1/84\ 000$ длины волны видимого света), позволяют изучать тонкую микроморфологию объектов¹, оценивать степень неоднородности минералов, характер соотношения различных фаз.

Низкая проникающая способность электронного пучка позволяет исследовать объекты толщиной менее 0,1 мкм (именно этим размерам и соответствуют пластинки глинистых минералов, слюд, асбестов и т. д.), изучать спайность и трещиноватость в минералах и тонкозернистых породах. Геологическое значение имеет также исследование этим методом различных органических образований: таких как фитопланктон, диатомеи, кокколиты и т. п.

С развитием сканирующих электронных микроскопов открылась целая область микроскопии, где в широком интервале увеличений (до 100 тыс.) можно изучать особенности поверхности различных материалов, причем без разрушения образца. Все это позволяет ответить на целый ряд геологических вопросов: установить условия накопления осадков, определить источники и происхождение осадков, изучить различные стадии диагенеза² и т. д.

Появление таких высокоразрешающих 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 двухмерных дефектов разного типа, т. е. решать задачи прямого определения структурного мотива кристаллических соединений.

Электронная микроскопия используется также при исследовании тонкозернистых и плохо окристаллизованных, рентгеноаморфных соединений.

Существуют *электронно-зондовые микроанализаторы*, с помощью которых может быть выполнено количественное и качественное изучение твердого образца без его разрушения (даже зерен в тонких шлифах). В настоящее время электронные микроанализаторы широко используются во многих научных минералогических, медицинских, биологических

¹ Предел разрешения электронной микроскопии в настоящее время равен $\sim 4 \text{ \AA}$, в то время как общепринятый предел разрешения световой микроскопии 2000 \AA . Лучшие современные электронные микроскопы имеют, по существу, атомное разрешение, т. е. позволяют различать отдельные атомные сетки.

² *Диагенез* — совокупность процессов преобразования рыхлых осадков в осадочные горные породы.

лабораториях. С их помощью исследованы лунные породы, метеориты, открыты сотни новых минералов и фаз.

8.2.3. Нейтронография

В настоящее время в связи с возможностью использования ядерных реакторов в качестве источника нейтронов успешно развивается еще одна достаточно 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 — их малое поглощение, отсутствие зависимости от порядкового номера элемента — дают возможность изучать кристаллические структуры веществ, содержащие атомы легких элементов наряду с тяжелыми (например, Н и Zr), а также структуры, состоящие только из легких атомов (лед, графит и т. д.), которые невозможно 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), получить сведения о расположении магнитных моментов атомов в кристаллах. Это уникальное использование нейтронов в настоящее время легло в основу метода, называемого *магнитной нейтронографией*. Благодаря рассеянию нейтронов на ядрах атомов, имеющих различные спиновые моменты, существует возможность различать разные изотопы одного и того же элемента (например, водород и дейтерий).

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 которой обычно отсутствует отверстие для ввода пучка нейтронов.

8.3. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Современное развитие методов кристаллохимических исследований тесно связано с достижениями физики твердого тела. Во второй половине XX в. методы исследования вещества пополнились методами спектроскопии твердого тела: оптической, инфракрасной и рамановской спектроскопиями, рентгеноспектральным методом, методами электронного парамагнитного резонанса, ядерного магнитного резонанса и др. Спектроскопические методы дают сведения о зарядовом состоянии атомов, их координационном окружении, локальной симметрии ближайшего

окружения, внутрикристаллическом распределении частиц и дефектов, изоморфных замещениях, фазовой принадлежности минералов и др.

8.3.1. Оптическая спектроскопия

Оптическая спектроскопия изучает оптически активные центры (ОАЦ) окраски и плеохроизм минералов. Спектроскопические характеристики обусловлены особенностями состава и строения кристаллов на атомно-электронном уровне. В настоящее время оптическая спектроскопия широко применяется как один из эффективных методов исследования тонких конституционных особенностей минералов.

Основной задачей метода является установление природы и объяснение кристаллохимических моделей оптически активных центров, селективно поглощающих излучение оптического диапазона электромагнитного спектра. ОАЦ — это разновалентные ионы d - и f -элементов (как видообразующие, так и примесные), создающие в структурах минералов различные координационные комплексы: электронные и дырочные центры окраски, свободные неорганические радикалы.

Большинство ОАЦ в структурах минералов поглощает электромагнитное излучение видимого диапазона, что в той или иной степени обуславливает окраску минералов. В этом случае они могут рассматриваться в качестве хромоформных центров, или центров окраски. В этой связи оптическая спектроскопия является основным методом исследования природы таких важнейших диагностических и типоморфных свойств минералов, как окраска и плеохроизм (см. параграф 7.2.5).

Оптические спектры поглощения содержат важную кристаллохимическую информацию, являющуюся основой во многих случаях для генетических выводов. Исследования и надежная интерпретация ОАЦ позволяют решать многие задачи: определять характер их распределения по структурно неэквивалентным позициям; устанавливать валентное состояние и положение таких центров; оценивать для ионов переходных металлов характер взаимодействия типа металл—лиганд и металл—металл и др. Отдельные виды ОАЦ или их сочетания могут быть использованы как геохимические и генетические индикаторы, надежные типоморфные признаки.

Изучение ОАЦ проводится на автоматизированных *спектрофотометрах*, снабженных микроприставками на базе микроскопов, позволяющих осуществлять съемку препаратов минералов в поляризованном и неполяризованном свете. Поляризованные оптические спектры поглощения принято снимать по осям оптической индикатрисы. В минералах средней категории и ромбической сингонии с этими направлениями совпадают оси эллипсоида поглощения и кристаллографические оси.

8.3.2. 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 и 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 и 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 при сравнении 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 после создания 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.

8.3.3. Рентгеноспектральные методы анализа.

Рентгеновский микроанализатор

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 (см. параграф 8.2.1).

Практически качественный рентгеноспектральный анализ проводят по справочным таблицам, в которых приведены длины волн всех спектральных линий для каждого элемента.

Рентгеноспектральный метод для анализа химического состава зерен минералов весьма малых объемов (например, на поверхности шлифа) предложен в 1951 г. французом *Р. Кастеном* и советскими учеными *И. Б. Боровским* и *М. А. Блохиным*. При анализе используется очень узкий пучок катодных лучей (около 1 мк и меньше). Этот анализ позволяет не только установить качественное и количественное содержание элементов (от Мо до U) на микроучастке шлифа¹ или аншлифа, но и исследовать распределение данного элемента вдоль заданного направления в шлифе, а с помощью растровых микроанализаторов получить сведения о строении поверхности изучаемого объема.

Резонансные радиочастотные методы основаны на квантовых переходах между энергетическими уровнями парамагнитных атомов и 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).

8.3.4. 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.

¹ Шлиф — тонкая отполированная пластинка горной породы или минерала. Аншлиф — непрозрачный шлиф или кусок горной породы (минерала) с отполированной или отшлифованной поверхностью среза.

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 подуровня 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 поля, а затем плавно изменяя параметры последних, 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 воздействует 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 выяснить.

Таким образом, ЭПР представляет собой 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.

8.3.5. 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 200 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.

8.3.6. 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 привычных 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 50 изотопов, на ядрах которых наблюдается эффект Мессбауэра. Величина эффекта зависит от числа резонирующих ядер, структурных характеристик кристалла и температуры измерения.

С помощью методов ЯГР можно решать ряд задач, имеющих большое 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.

УПРАЖНЕНИЯ

I. ТОЧЕЧНАЯ СИММЕТРИЯ КРИСТАЛЛОВ

Кристаллографические проекции¹

1*. Построить стереографические проекции направлений, заданных своими сферическими координатами (ϕ° , ρ°):

- а) $A (60^\circ, 75^\circ)$, $B (125^\circ, 48^\circ)$;
- б) $A (305^\circ, 120^\circ)$, $B (285^\circ, 165^\circ)$;
- в) $A (90^\circ, 90^\circ)$, $B (... , 0^\circ)$.

2*. Определить угол между направлениями, заданными своими сферическими координатами (ϕ° , ρ°):

- а) $A (95^\circ, 35^\circ)$, $B (320^\circ, 48^\circ)$;
- б) $A (132^\circ, 67^\circ)$, $B (25^\circ, 125^\circ)$;
- в) $A (180^\circ, 90^\circ)$, $B (180^\circ, 35^\circ)$;
- г) $A (163^\circ, 77^\circ)$, $B (45^\circ, 65^\circ)$;
- д) $A (109^\circ, 145^\circ)$, $B (21^\circ, 130^\circ)$.

3*. Построить гномостереографические проекции направлений, заданных своими координатами (ϕ° , ρ°):

- а) $A (0^\circ, 90^\circ)$, $B (... , 0)$;
- б) $A (45^\circ, 45^\circ)$, $B (135^\circ, 45^\circ)$.

4*. Определить двумя способами угол между гранями, заданными своими сферическими координатами (ϕ° , ρ°):

- а) $A (90^\circ, 45^\circ)$, $B (180^\circ, 45^\circ)$;
- б) $A (75^\circ, 90^\circ)$, $B (120^\circ, 90^\circ)$;
- в) $A (48^\circ, 24^\circ)$, $B (80^\circ, 130^\circ)$;
- г) $A (96^\circ, 12^\circ)$, $B (165^\circ, 40^\circ)$;
- д) $A (222, 46^\circ)$, $B (173^\circ, 9^\circ)$.

5*. Построить гномостереографическую проекцию ребра, если его стереографическая проекция имеет следующие координаты (ϕ° , ρ°):

- $A (... , 0^\circ)$; $B (17^\circ, 90^\circ)$; $C (47^\circ, 34^\circ)$; $D (229^\circ, 134^\circ)$.

¹ Решение задач, помеченных звездочкой, требует построений с помощью сетки Вульфа (см. параграф 2.3.5), а также знания принципов построения стереографических проекций (см. параграф 2.3.2).

6*. Определить сферические координаты ребра пересечения граней, заданных своими координатами (ϕ° , ρ°):

- а) $A (37^\circ, 43^\circ)$, $B (244^\circ, 68^\circ)$;
 б) $A (37^\circ, 43^\circ)$, $B (297^\circ, 124^\circ)$;
 в) $A (152^\circ, 202^\circ)$, $B (72^\circ, 74^\circ)$;
 г) $A (88^\circ, 342^\circ)$, $B (14^\circ, 76^\circ)$.

7*. Определить сферические координаты грани, параллельной ребрам с координатами (ϕ° , ρ°):

- а) $A (17^\circ, 61^\circ)$, $B (111^\circ, 78^\circ)$;
 б) $A (17^\circ, 61^\circ)$, $B (211^\circ, 118^\circ)$;
 в) $A (268^\circ, 114^\circ)$, $B (69^\circ, 125^\circ)$.

8*. Построить по сферическим координатам граней A ($\phi^\circ = 108^\circ$, $\rho^\circ = 37^\circ$) и B ($\phi^\circ = 189^\circ$, $\rho^\circ = 124^\circ$) их стереографические проекции.

9*. Построить по сферическим координатам ребер A ($\phi^\circ = 19^\circ$, $\rho^\circ = 44^\circ$) и B ($\phi^\circ = 118^\circ$, $\rho^\circ = 141^\circ$) их гномостереографические проекции.

10*. Построить по гониометрическим данным — сферическим координатам ϕ° и ρ° граней — стереограмму кристалла, определить его симметрию. Дать набросок общего вида кристалла:

а)	№	ϕ°	ρ°	б)	№	ϕ°	ρ°
	1	52	52		1	25	42
	2	172	52		2	65	138
	3	292	52		3	205	42
	4	...	180		4	245	138
в)	№	ϕ°	ρ°	г)	№	ϕ°	ρ°
	1	32	32		1	102	90
	2	85	32		2	192	90
	3	212	32		3	282	90
	4	265	32		4	12	90
	5	32	148		5	57	45
	6	85	148		6	147	45
	7	212	148		7	237	45
	8	265	148		8	327	45
					9	...	0
					10	...	180

11*. По сферическим координатам граней (ϕ° , ρ°) построить стереограммы кристаллов и определить их симметрию:

а)	№	ϕ°	ρ°	б)	№	ϕ°	ρ°	в)	№	ϕ°	ρ°
	1	45	33		1	35	90		1	...	0
	2	165	33		2	125	90		2	...	180
	3	285	33		3	215	90		3	93	90
	4	45	147		4	305	90		4	183	90
	5	165	147		5	35	65		5	273	90
	6	285	147		6	125	65		6	3	90
					7	215	65		7	48	38
					8	305	65		8	138	38
					9	35	48		9	228	38
					10	125	48		10	318	38
					11	215	48		11	48	142
					12	305	48		12	138	142
					13	...	0		13	228	142
					14	...	180		14	318	142

12*. По сферическим координатам ϕ° и ρ° построить стереограммы кристаллов и отразить разницу в их симметрии:

а)	№	ϕ°	ρ°		№	ϕ°	ρ°
	1	28	65		1	42	48
	2	208	65	и	2	222	48
	3	118	115		3	98	132
	4	298	115		4	278	132

б)	№	ϕ°	ρ°		№	ϕ°	ρ°
	1	26	49		1	40	57
	2	86	131		2	160	57
	3	146	49	и	3	280	57
	4	206	131		4	85	123
	5	266	49		5	205	123
	6	326	131		6	325	123

в)	№	ϕ°	ρ°		№	ϕ°	ρ°
	1	30	50		1	25	43
	2	120	50		2	205	43
	3	210	50		3	115	137
	4	300	50	и	4	295	137
	5	45	130		5	32	55
	6	135	130		6	212	55
	7	225	130		7	122	125
	8	315	130		8	302	125

**Элементы симметрии. Симметрические операции.
Простые формы кристаллов и их характеристики**

13. Какой элемент симметрии (и соответственно какая симметрическая операция) связывает грани (фигуры) на проекции (рис. I)? Нанести этот элемент на чертеж, обратив внимание на то, что одни фигуры правые (П), другие — левые (Л). Крестиком обозначены нижние грани, кружком — верхние или вертикальные.

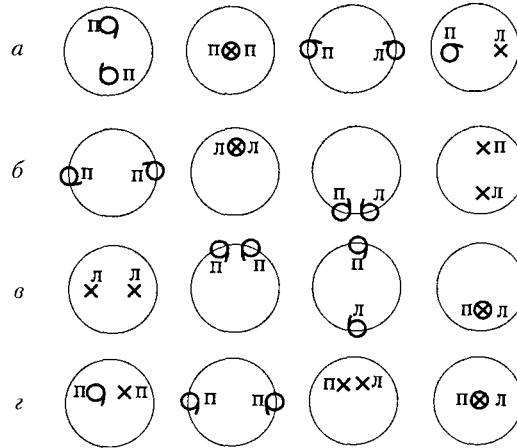


Рис. I. К задаче 13

14. В каком классе симметрии можно получить указанное на рис. II расположение граней, принадлежащих одной простой форме? Нанести на график элементы симметрии этого класса и дать характеристику простой формы: открытая или закрытая, частная или общая.

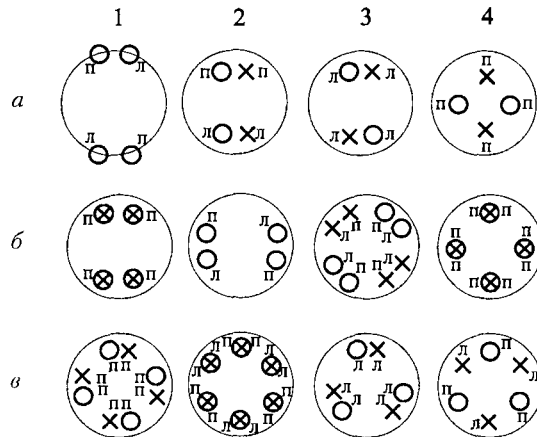


Рис. II. К задаче 14

15. Размножить исходную грань (фигуру) указанными элементами симметрии (рис. III), обозначив при этом, какие из полученных граней будут правыми (П), а какие — левыми (Л)¹.

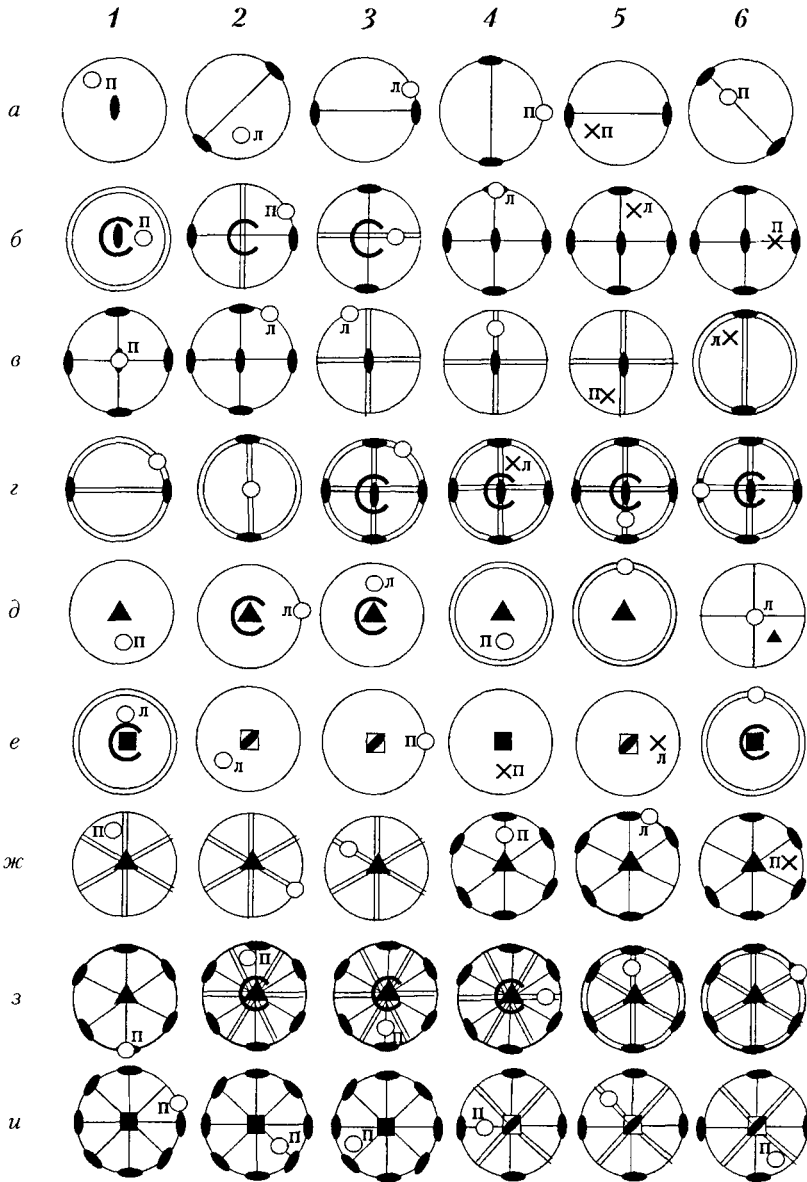


Рис. III. К задаче 15

¹ Фигура, расположенная на зеркальной плоскости симметрии, является одновременно и правой, и левой, т. е. нейтральной.

16. В каких классах симметрии можно получить указанное на проекции (рис. IV) расположение граней, принадлежащих одной простой форме? Нанести на графики элементы симметрии этих классов. Дать характеристику простой формы в каждом классе: открытая или закрытая, частная или общая.

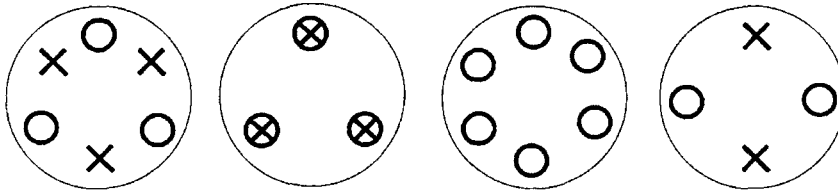


Рис. IV. К задаче 16

17. В классе симметрии, содержащем две взаимно перпендикулярные плоскости симметрии и поворотную ось 2-го порядка, которая совпадает с линией пересечения плоскостей, нанести грани принципиально разного положения относительно указанных элементов симметрии; размножить их, обозначив одинаковыми цифрами грани, принадлежащие одной простой форме; дать характеристику каждой полученной простой форме: количество граней, частная или общая, открытая или закрытая.

18. В классе симметрии с тремя взаимно перпендикулярными поворотными осями 2-го порядка (одна из которых вертикальная) размножить грани принципиально разного положения относительно указанных элементов симметрии и, обозначив грани, принадлежащие одной простой форме, одинаковыми цифрами, дать характеристику полученным простым формам: количество граней, частная или общая, открытая или закрытая.

19. В классе симметрии с одной вертикальной осью 3-го порядка и тремя также вертикальными, расположенными под углом 60° одна к другой зеркальными плоскостями симметрии, проходящими через эту ось, нанести грани принципиально разного положения относительно указанных элементов симметрии и, обозначив грани, принадлежащие одной простой форме, одинаковыми цифрами, дать характеристику полученным простым формам: количество граней, частная или общая, открытая или закрытая.

20. Продемонстрировать на графиках действие инверсионных осей 3, 4 и 6-го порядков. Указать, какие из них содержат реальный центр инверсии.

21. Продемонстрировать на графиках действие зеркально-поворотных осей 3, 4 и 6-го порядков. Указать, какие из них содержат реальную зеркальную плоскость симметрии, перпендикулярную указанной оси.

22. Показать на графике (рис. V) результирующий элемент симметрии, возникший при взаимодействии симметрических операций, заданных указанными на проекции элементами симметрии.

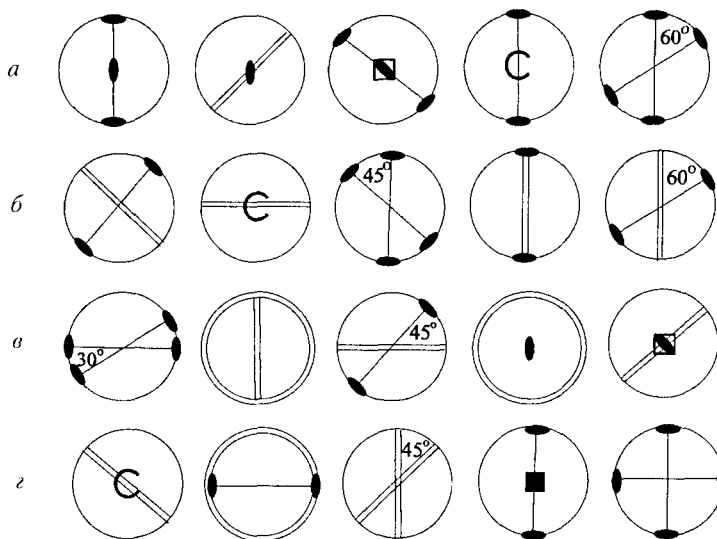


Рис. V. К задаче 22

23. Какой порожденный элемент симметрии задает симметрическую операцию, связывающую исходную фигурку и полученную после проведения указанных симметрических операций (показать на проекции):

- а) отражение в горизонтальной плоскости симметрии и последующий поворот по часовой стрелке вокруг перпендикулярной плоскости оси 4-го порядка;
- б) отражение в центре инверсии и поворот вокруг вертикальной оси 6-го порядка;
- в) поворот вокруг оси 4-го порядка и отражение в центре инверсии, расположенном на этой оси;
- г) поворот вокруг оси 3-го порядка и отражение в центре инверсии, расположенном на этой оси;
- д) отражение в вертикальной плоскости симметрии и поворот вокруг оси 2-го порядка, перпендикулярной этой плоскости;
- е) поворот вокруг вертикальной оси 2-го порядка и последующий поворот вокруг перпендикулярной ей оси 2-го порядка;
- ж) отражение в вертикальной плоскости симметрии и последующее отражение в горизонтальной плоскости;
- з) поворот вокруг горизонтальной оси 2-го порядка и отражение в центре инверсии, расположенном на этой оси.

**Взаимодействие элементов симметрии (симметрических операций).
Группы (классы) симметрии. Их обозначения в международной символике
(символике Германна–Могена) и в символике Шенфлиса**

24. Пользуясь теоремами взаимодействия симметрических операций, заданных элементами симметрии на рис. VI, и записывая последовательность рассматриваемых взаимодействий, вывести класс симметрии, нарисовать его стереографическую проекцию, обозначив на ней исходные и полученные элементы симметрии. Записать выведенный класс симметрии в символиках Браве, Шенфлиса и Германна–Могена, предварительно обозначив на графике направления координатных осей X, Y и Z.

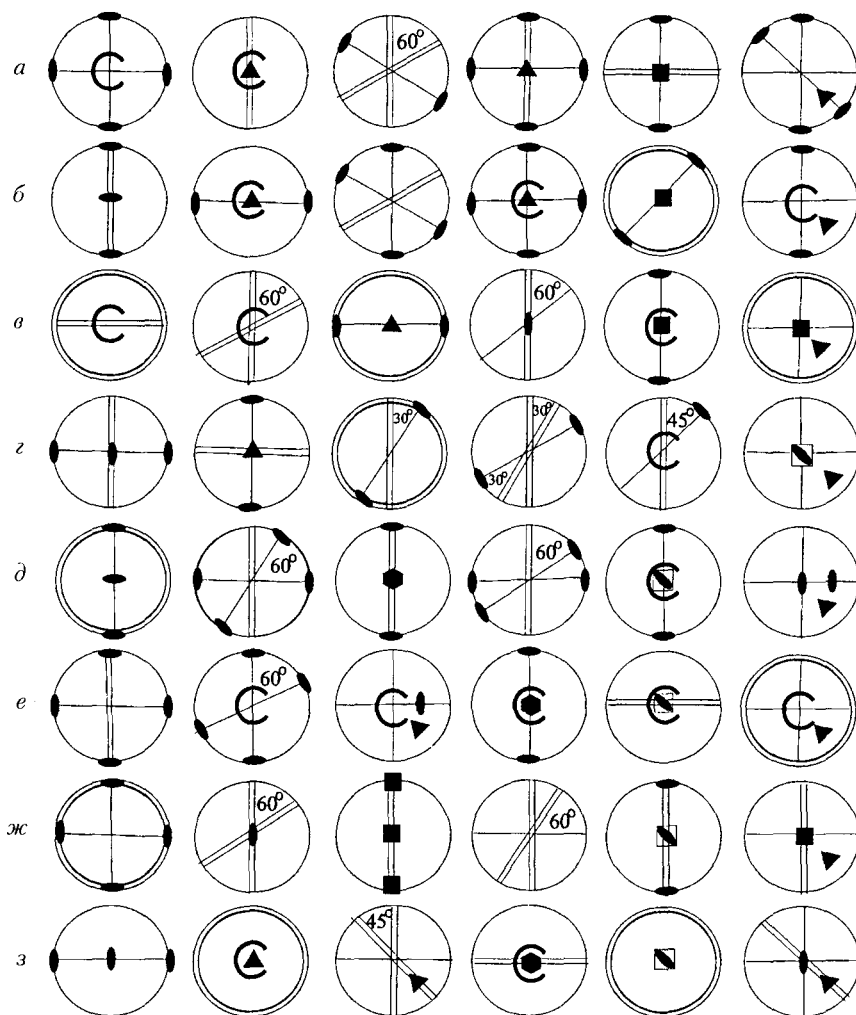


Рис. VI. К задаче 24

25. Какие классы симметрии будут получены, если к операциям классов 222 , 422 , $\bar{4}2m$, 32 , $\bar{4}3m$ добавить операцию инверсии в точке ($\bar{1}$)?

26. Записать результирующий элемент симметрии, возникающий при последовательном проведении операций симметрии, заданных совпадающими осями 3-го и 2-го порядков:

$$\text{а) } 3 \cdot \bar{2} = 3 \cdot \overset{\circ}{2} = \bar{3} \cdot 2 = \overset{\circ}{3} \cdot \overset{\circ}{2} = ;$$

$$\text{б) } \bar{3} \cdot \bar{2} = \bar{3} \cdot 2 = 3 \cdot \bar{2} = 3 \cdot 2 = .$$

27. Какой класс симметрии возникнет, если совместить следующие оси симметрии: 4 и $\bar{4}$, 3 и $\bar{3}$, $\bar{6}$ и 6?

28. Построить стереограммы следующих классов симметрии и обозначить их в символиках Шенфлиса и Гермманна–Могена, предварительно нанеся на график направления координатных осей X , Y и Z :

$$L_2PC, L_3P, L_33P, L_4PC, L_44L_2, L_33L_24P, L_33L_23PC, \bar{L}_42L_2P.$$

29. Вычертить стереограммы и записать в символиках Браве и Шенфлиса следующие классы симметрии:

$$\text{а) } 32, 23, \bar{3}m, m\bar{3};$$

$$\text{б) } \frac{2}{m}, \bar{4}2m, \bar{4}3m, \bar{6}.$$

30. Записать в символиках Браве и Гермманна–Могена следующие классы симметрии:

$$\text{а) } C_{2h}, D_{2d}, C_{3v}, D_{3h}, T_h, O;$$

$$\text{б) } D_{2h}, D_{3d}, C_{3h}, D_{4h}, T_d, T.$$

Координатный метод представления симметрических операций

31. Какие координаты приобретет точка с координатами xyz после следующих симметрических операций (показать на графике):

а) отражение в зеркальной плоскости m_z ;

б) отражение в зеркальной плоскости m_x ;

в) отражение в диагональной плоскости m_d ;

г) поворот вокруг оси 2-го порядка (2_z);

д) поворот вокруг оси 2-го порядка (2_x);

е) поворот вокруг оси 2-го порядка (2_y);

ж) один поворот против часовой стрелки вокруг оси 6-го порядка ($6_z'$);

з) три поворота против часовой стрелки вокруг оси 4-го порядка (4_z^3);

и) четыре поворота против часовой стрелки вокруг оси 6-го порядка (6_z^4);

к) один поворот против часовой стрелки вокруг инверсионной оси 4-го порядка ($\bar{4}_z'$);

- л) два поворота по часовой стрелке вокруг оси 4-го порядка (4_2^2);
- м) три поворота по часовой стрелке вокруг оси 6-го порядка (6_2^3);
- н) один поворот против часовой стрелки вокруг оси 4-го порядка (4_2^1);
- о) два поворота против часовой стрелки вокруг оси 6-го порядка (6_2^2);
- п) один поворот по часовой стрелке вокруг инверсионной оси 3-го порядка ($\bar{3}_2^1$);
- р) один поворот по часовой стрелке вокруг зеркальной оси 4-го порядка (4_2^{-1});
- с) один поворот против часовой стрелки вокруг инверсионной оси 6-го порядка ($\bar{6}_2^1$);
- т) два поворота по часовой стрелке вокруг зеркальной оси 3-го порядка (3_2^0);
- у) два поворота против часовой стрелки вокруг зеркальной оси 6-го порядка ($\bar{6}_2^2$);
- ф) один поворот вокруг зеркальной оси 2-го порядка (2_x^0).

32. Какие координаты получит точка с координатами xyz после проведения следующих симметрических операций (показать на графике):

- а) поворот вокруг оси 2_z и отражение в зеркальной плоскости симметрии (m_z), перпендикулярной этой оси;
- б) один поворот вокруг оси 4_z против часовой стрелки и отражение в центре инверсии, расположенном на этой оси;
- в) два поворота вокруг оси 4_z против часовой стрелки и отражение в центре инверсии, расположенном на этой оси;
- г) один поворот вокруг оси 4_z против часовой стрелки и отражение в вертикальной диагональной плоскости m_d , проходящей через эту ось;
- д) поворот вокруг оси 2_x и затем вокруг оси 2_z ;
- е) один поворот вокруг оси 3_z против часовой стрелки и отражение в центре инверсии, расположенном на этой оси;
- ж) один поворот вокруг оси 6_z против часовой стрелки и отражение в горизонтальной плоскости m_z ;
- з) один поворот вокруг оси $\bar{4}_z$ против часовой стрелки и отражение в горизонтальной плоскости симметрии m_z ;
- и) один поворот вокруг оси 4_z по часовой стрелке и поворот вокруг оси 2_y ;
- к) один поворот вокруг оси 3_z по часовой стрелке и поворот вокруг оси 2_x .

33. Какая симметрическая операция связывает точку с координатами xyz и точки с указанными координатами (показать на графике):

- а) $\bar{x}(y-x)z$; б) $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$; в) $x\bar{y}z$; г) $y\bar{x}\bar{z}$;
 д) $\bar{x}yz$; е) $\bar{x}\bar{y}z$; ж) $\bar{y}xz$; з) $(x-y)xz$;
 и) $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$; к) $(x-y)x\bar{z}$; и) $y(y-x)z$; л) $\bar{y}x\bar{z}$;
 м) $x\bar{y}\bar{z}$; о) $\bar{y}(x-y)z$; п) $(x-y)\bar{y}z$; р) $(y-x)\bar{x}\bar{z}$.

34. Записать координаты всех точек, полученных разложением точки с координатами xyz операциями симметрии следующих классов (показать на графике):

- а) 222 , б) $\frac{4}{m}$, в) 32 , г) $\bar{4}2m$, д) 23 .

Матричный метод описания симметрических операций

35. Какую симметрическую операцию отражает следующая матрица преобразования координатной системы (показать на графике):

- а) $\begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$, б) $\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$, в) $\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$, г) $\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$,
 д) $\begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$, е) $\begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$, ж) $\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$, з) $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$,
 и) $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$, к) $\begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$, л) $\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ \bar{1} & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$, м) $\begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$,
 н) $\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$, о) $\begin{pmatrix} \bar{1} & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$, п) $\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$, р) $\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$.

36. Вывести группу, построив квадрат Кейли, приняв в качестве генераторов указанные матрицы. Определить порядок группы. Записать группу в символикe Браве и нарисовать ее стереографическую проекцию:

- а) $\begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ и $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$; б) $\begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ и $\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$;

$$в) \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} \text{ и } \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}; \quad г) \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix};$$

$$д) \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} \text{ и } \begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad е) \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ \bar{1} & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \text{ и } \begin{pmatrix} \bar{1} & \bar{1} & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix};$$

$$ж) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} \text{ и } \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}; \quad з) \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ \bar{1} & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Точечные группы симметрии и антисимметрии

37. Построив квадрат Кейли, определить порядок следующих классов симметрии:

а) 32 и $\frac{4}{m}$; б) $3m$ и $\bar{4}2m$; в) $\bar{3}$ и $\bar{4}$; г) $\bar{6}m2$ и 422 ; д) $mm2$ и 222 ; е) $\frac{2}{m}$ и mmm .

Начертить стереограммы этих классов.

38. Вывести подгруппы следующих групп симметрии и записать их групповые множества:

а) mmm ; б) $\frac{4}{m}$; в) D_{3d} ; г) D_{6h} ; д) $\frac{4}{m}mm$; е) T ; ж) T_d ; з) 422 ; и) $m\bar{3}$; к) $\bar{3}m$.

39. Перечислить надгруппы удвоенного порядка к следующим группам симметрии:

а) $\bar{4}$; б) $3m$; в) $\bar{3}m$; г) $\bar{6}$; д) 222 ; е) $mm2$; ж) 432 ; з) 422 ; и) $\bar{4}2m$.

Показать решения на стереограммах.

40. Вывести группы антисимметрии, изоморфные следующим классическим группам симметрии: $\frac{2}{m}$, $\frac{4}{m}$, $\frac{6}{m}mm$, 432 , $m\bar{3}m$. В каждом случае выделить сохранившуюся классическую группу.

41. Вывести группы антисимметрии, классическими подгруппами которых будут все группы 2-го порядка. То же для групп 4-го порядка.

42. Объяснить, почему невозможна группа, составленная лишь из операций антисимметрии.

43. Вывести группы антисимметрии средней категории, классические подгруппы которых имеют порядок 6. То же для подгрупп 12-го порядка.

II. СИМВОЛЫ ГРАНЕЙ КРИСТАЛЛОВ

44. Показать на стереографических проекциях положения единичных граней в кристаллах различных сингоний.
45. В каких случаях для определения символов граней не нужна единичная грань? Показать на стереограмме положения этих граней.
46. Гранями какого положения можно воспользоваться для определения символов остальных граней в кристаллах средней категории в случае отсутствия единичной грани? Объяснить.
47. Почему грань с символом (101) в кристалле тетрагональной сингонии может заменить единичную, а в ромбическом — нет?
48. Почему грань с символом (011) в кристалле тетрагональной сингонии может заменить единичную грань, а с символом (110) — не может?
49. Объяснить, почему для определения положения грани с символом (210) в кристалле тетрагональной сингонии не нужно знать параметры единичной грани, а в кристалле ромбической сингонии — нужно.
50. 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 быть отнесен этот кристалл? В каком случае за единичную можно принять вторую грань?
51. Единичная грань кристалла отсекает на координатных осях X , Y , Z отрезки, равные соответственно 3, 3 и 4 см. Определить символ грани, отсекающей на тех же осях отрезки 3, 6 и 6 см. К какой сингонии может быть отнесен этот кристалл? В каком случае за единичную можно принять вторую грань?
52. В кристалле ромбической сингонии грань A отсекает на координатных осях X , Y , Z отрезки, равные соответственно 1, 2 и 3 см, грань B — соответственно 2, 1 и 3 см. Определить символы граней, если за единичную принять:
- грань A ;
 - грань B .
53. Параметры грани A кристалла моноклинной сингонии составляют 2, 3 и 4 см, параметры грани B равны 1, 3 и 2 см. Определить символы граней, посчитав в качестве единичной сначала грань A , а затем — грань B .
54. В кристалле средней категории единичная грань отсекает на оси X отрезок, равный 2 см, на оси Z — 3 см. Определить символ грани,

отсекающей на координатных осях X , Y и Z отрезки, соответственно равные 3, 2 и 3 см.

55. В кристалле класса $m\bar{3}$ параметры некой грани составляют 2, 3 и 6 см. Каков символ этой грани? Записать символы остальных граней этой простой формы, предварительно нанеся их на стереограмму этого класса.

56. Записать символ грани, связанной с исходной гранью (324) поворотом ее вокруг вертикальной оси 2-го порядка ($L_{2(Z)}$). То же, но поворот осуществить вокруг оси L_2 , совпадающей с координатной осью Y ($L_{2(Y)}$).

57. Показать на проекции и записать символы, которые получают грани простой формы {231}, связанные поворотами вокруг оси $L_{4(Z)}$.

58. Одна из граней кубического кристалла имеет символ (132). Записать символы граней, связанных с исходной операциями оси 3-го порядка, проектирующей в положительном октанте координатной системы — $L_{3[111]}$

59. В кристалле класса $\frac{4}{m}$ записать символы всех граней простой формы {321}, предварительно нанеся их на стереограмму.

60. В кристалле класса 222 одна из граней отсекает на координатных осях X , Y и Z отрезки 3, 2 и 4 см, другая грань параллельна оси X и отсекает на осях Y и Z отрезки 1 и 6 см. Определить символы обеих граней. Записать символы всех граней этих простых форм.

61. В кристалле класса 23 параметры некой грани равны 4, 4 и 2 см. Каков символ этой грани? Записать символы остальных граней этой простой формы.

62. В кристалле класса 32 параметры некой грани составляют 1, 2 и 1 см. Определить ее символ и записать символы всех граней этой простой формы, предварительно нанеся их на стереографическую проекцию с помощью метода зон.

63. В кристалле класса 432 одна из граней отсекает на координатных осях X , Y и Z отрезки, равные 1, 2 и 3 см. Определить символы всех граней этой простой формы, имеющих положительные индексы по осям X и Y , предварительно нанеся их на проекцию.

64. В кристалле класса 23 одна из граней отсекает на координатных осях X , Y и Z отрезки, равные 2, 2 и 4 см. Определить символы всех граней этой простой формы, имеющих положительные индексы по оси Y , предварительно нанеся их на проекцию.

65. В кристалле класса $\bar{4}3m$ одну из граней определяют параметры, равные 2, 2 и 1 см. Определить символы граней этой простой формы, имеющих положительные индексы по оси X .

66. В кристалле тетрагональной сингонии грань A отсекает на координатных осях X , Y и Z отрезки, равные 2, 2 и 3 см, грань B — отрезки 4, 3 и 2 см. Проиндицировать эти грани, приняв за исходную сначала грань A , а затем — грань B .

67. Одна грань кристалла отсекает на координатных осях X , Y и Z отрезки, равные 1, 2 и 3 см; другая грань того же кристалла отсекает соответственно отрезки 2, 3 и 3 см; третья грань, параллельная оси Y , отсекает на осях X и Z соответственно отрезки 3 и 4 см. Проиндицировать эти грани, считая кристалл:

- а) ромбическим;
- б) тетрагональным;
- в) кубическим.

68. Одна грань ромбического кристалла, параллельная оси X , 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 соответственно 2 и 3 см; третья грань, параллельная оси Z , отсекает на осях X и Y соответственно 4 и 6 см. Проиндицировать эти грани всеми возможными способами.

69. Одна грань моноклинного кристалла параллельна оси X и отсекает на осях Y и Z отрезки 1 и 3 см; другая грань, параллельная оси Z , отсекает на осях X и Y соответственно 2 и 4 см; третья грань, параллельная оси Y , отсекает на осях X и Z отрезки 3 и 2 см. Проиндицировать указанные грани в трех вариантах.

70. Грани кристалла имеют следующие параметры по осям X , Y и Z : грань A — ∞ , 2 и 3 см, грань B — 1, ∞ , 2 см, грань C — 1, 3 см и ∞ . Проиндицировать эти грани, посчитав кристалл:

- а) ромбическим;
- б) тетрагональным;
- в) кубическим.

71. Грани кристалла имеют следующие параметры по координатным осям X , Y и Z : грань A — 1, 4 см, ∞ ; грань B — 3, ∞ , 2 см; грань C — ∞ , 2 и 1 см. Проиндицировать эти грани, посчитав кристалл:

- а) моноклинным;
- б) гексагональным;
- в) кубическим.

72. В тетрагональном кристалле грань, параллельная одной из горизонтальных координатных осей, отсекает на другой отрезок 2 см; другая грань отсекает на осях X и Y соответственно 2 и 3 см. Проиндицировать эти грани двумя способами при условии, что параметры обеих граней по оси Z равны. Сравнить результаты. Объяснить, как можно проиндицировать этот кристалл, если считать его ромбическим.

73. В кристалле средней категории грань A отсекает на координатных осях X , Y и Z отрезки, равные соответственно 2, 1 и 0,5 см; грань B отсекает на тех же осях 4, 6 и 2 см. Проиндицировать грани кристалла, посчитав его:

- а) тетрагональным;
- б) гексагональным.

74. В кристалле тетрагональной сингонии грань A отсекает на координатных осях X , Y и Z отрезки, равные 2, 1 и 3 см; грань B — отрезки 4, 3 и 6 см. Проиндицировать грани кристалла, посчитав исходной:

- а) грань A ;
- б) грань B .

Сравнить результаты.

75. Параметры двух граней гексагонального кристалла по осям X , Y и Z равны соответственно 1, 2, 3 см и 3, $-1,5$ и 6 см. Проиндицировать грани, посчитав исходной сначала первую грань, затем вторую.

76. Параметры грани A некоего кристалла равны 2, 2 и 1 см, грани B — 3, 4 и 2 см. Каков символ грани B , если символ грани A — (321) ?

77. Грани кристалла имеют следующие параметры по координатным осям X , Y и Z : грань A — 3, ∞ 2 см, грань B — 1, 4 см, ∞ , грань C — ∞ , 2, 1 см. Проиндицировать эти грани, посчитав кристалл:

- а) моноклинным;
- б) гексагональным;
- в) кубическим.

78. В ромбическом кристалле грань с символом (110) отсекает на координатных осях X и Y соответственно 2 и 3 см. Какие отрезки на оси Y отсекут грани с символами (120) и (210) , если параметр по оси X в обоих случаях принять равным 2 см?

79. В моноклинном кристалле грань с символом (011) отсекает на координатных осях Y и Z отрезки 1 и 2 см соответственно. Какие отрезки на оси Y отсекут грани с символами (023) и (032) , если параметр по оси Z в обоих случаях принять равным 2 см?

80. В триклинном кристалле грань с символом (101) отсекает на координатных осях X и Z отрезки, равные 2 и 9 см. Какие отрезки на оси X

отсекут грани с символами (301) и (103), если параметр по оси Z в обоих случаях принять равным 3 см?

81. Единичная грань тетрагонального кристалла отсекает на координатных осях X и Z отрезки, равные соответственно 2 и 3 см. Каковы параметры грани с символом (123) по осям Y и Z , если на оси X она отсекает отрезок, равный 4 см?

82. Единичная грань гексагонального кристалла отсекает на координатной оси Y отрезок, равный 2 см, на оси Z — 4 см. Каковы параметры грани с символом ($32\bar{5}1$) по осям X и Z , если она отсекает на оси Y отрезок, равный 3 см?

83. Символы граней двух простых форм {111} и {113}. Каким станет символ граней первой формы, если за единичную принять грань второй формы?

84. Символы граней простых форм кристалла следующие: {111}, {221}, {321}. Проиндицировать этот же кристалл, приняв за единичную грань последней формы.

85. Кристалл ромбической сингонии имеет следующие символы граней простых форм: {111}, {112}, {102}, {120}, {100} и {010}. Проиндицировать тот же кристалл, приняв в качестве исходных (единичных) сначала третью, а затем четвертую грани.

III. ПРОСТЫЕ ФОРМЫ КРИСТАЛЛОВ

86. Показать на проекции и назвать общую простую форму класса 4. Определить, в каком классе эта форма окажется частной. То же для простой формы из класса $\bar{4}$.

87. Показать на проекции и назвать общие простые формы в классах $\bar{3}$ и $\bar{6}$. В каких классах каждая из них будет частной?

88. Дать сравнительную характеристику следующих простых форм: тригональной бипирамиды, тригонального трапецоэдра и ромбоэдра. В каких классах эти формы являются общими? Какие из них могут быть частными и в каких классах?

89. Показать на проекции и дать характеристику закрытым простым формам в классах $\bar{3}$ и 32 ; назвать их.

90. Вывести общие простые формы всех классов ромбической сингонии. Показать на проекции. Сравнить эти формы и привести их названия.

91. Какое минимальное число простых форм может иметь многогранник, относящийся к классу 3 ? К классу $\bar{3}$? К классу 1 ?

92. Какие формы называются энантиоморфными? Дать характеристику классов, в которых они могут встречаться. Привести примеры энантиоморфных простых форм в кристаллах, относящихся к низшей, средней и высшей категориям.

93. В огранке кристаллов каких классов ромбической сингонии могут одновременно участвовать три пинакоида?

94. Дать сравнительную характеристику тетраэдров, встречающихся в кристаллах низшей, средней и высшей категорий.

95. В огранке кристаллов каких классов могут возникнуть ромбоэдры? Показать штриховкой разницу между ромбоэдрами из разных классов.

96. Показать штриховку кубов из всех классов кубической сингонии. То же для октаэдров и тетраэдров.

97. Какие простые формы могут встречаться в единственном числе в кристалле кубической сингонии?

98. Какова симметрия кристалла, огранка которого представлена комбинацией:

- а) двух ромбоэдров;
- б) ромбоэдра и тригонального скаленоэдра?

99. К какому классу симметрии относится кристалл, если его огранка представлена комбинацией:

- а) ромбической призмы и ромбического тетраэдра;
- б) ромбической призмы, ромбической пирамиды и диэдра?

100. Какой может быть симметрия кристалла, огранка которого представлена комбинацией:

- а) тригональной призмы, тригональной пирамиды и двух моноэдров;
- б) тригональной бипирамиды и дитригональной призмы?

101. К какому классу может быть отнесен кристалл, огранка которого представлена комбинацией:

- а) тетрагональной призмы и тетрагонального тетраэдра;
- б) тетрагональной призмы, тетрагональной пирамиды и двух моноэдров;
- в) тетрагональной бипирамиды и тетрагонального трапецоэдра?

102. К какому классу симметрии относится кристалл, огранка которого представлена комбинацией:

- а) куба и ромбододекаэдра;
- б) ромбододекаэдра и пентагон-додэкаэдра;
- в) пентагон-додэкаэдра и тетраэдра?

103. Определить симметрию кристалла, огранка которого представлена комбинацией:

- а) куба и октаэдра;
- б) октаэдра и пентагон-додекаэдра;
- в) ромбододекаэдра и тетраэдра?

104. Кристалл огранен тремя пинакоидами. К каким классам он может принадлежать?

105. В каком классе тетрагональной сингонии кристалл может быть четырехгранным? То же для гексагональной сингонии.

106. Шестигранный кристалл относится к классу 222. К каким простым формам принадлежат эти грани?

107. Все грани ромбического кристалла принадлежат к одной простой форме. В каких классах это возможно? Назвать эти формы.

108. К какому классу симметрии может относиться шестигранный тетрагональный кристалл?

109. Чему равно минимальное число граней кубического кристалла, представляющего собой комбинацию:

- а) трех простых форм;
- б) двух простых форм?

К каким классам симметрии относятся такие кристаллы?

110. К какому классу симметрии относится:

- а) четырехгранный кубический кристалл;
- б) восьмигранный;
- в) 10-гранный?

IV. МЕТОД РАЗВИТИЯ ЗОН

111. Используя метод развития зон, указать на стереографической проекции расположение граней кристалла низшей категории со следующими символами: (001), (111), (112), (101), (110), (113), (331). Назвать простые формы, к которым принадлежат эти грани:

- а) в классе mmm ;
- б) в классе 222.

112. Получить простые формы, размножив в классе $\bar{3}$ грани с символами $(10\bar{1}1)$, $(10\bar{1}0)$ и (0001) . Назвать эти формы. Определить собственную симметрию двух первых форм.

113. Используя метод развития зон, расположить на стереограмме класса $\bar{4}2m$ грани простых форм с символами: $\{111\}$, $\{001\}$, $\{101\}$, $\{211\}$ и $\{112\}$. Привести названия этих форм. Определить собственную симметрию формы $\{101\}$. То же в классе 422 .

114. Используя метод развития зон, разместить на стереограмме класса $\bar{3}m$ грани со следующими символами: $(10\bar{1}1)$, $(10\bar{1}2)$, $(11\bar{2}2)$, $(12\bar{3}2)$. Назвать простые формы, полученные размножением этих граней. Привести словесное название класса симметрии.

115. Как называется простая форма $\{112\}$ в классе 23 ? Какова ее собственная симметрия? То же для класса 432 .

116. В классе $\frac{4}{m}$ получить простую форму, заданную гранью с координатами $\phi = 60^\circ$ и $\rho = 25^\circ$. Назвать эту простую форму и записать символы всех ее граней. Определить собственную симметрию этой простой формы.

117. Какой простой форме в классе $\bar{4}2m$ принадлежит грань с координатами $\phi = 45^\circ$ и $\rho = 35^\circ$? Каков ее символ?

118. В классе D_{3h} определить символ грани с координатами $\phi = 90^\circ$ и $\rho = 35^\circ$. Размножив заданную грань, назвать полученную простую форму и определить, в каком классе симметрии эта простая форма будет частной.

119. В каких классах тетрагональной сингонии общая форма может иметь символ $\{111\}$? Объяснить.

120. В каком из классов тетрагональной сингонии грань тетраэдра может иметь символ $\{121\}$? Показать на проекции.

121. Начертить стереограммы трапецоэдров с символами граней $\{12\bar{3}1\}$ и $\{21\bar{3}1\}$. Чем они различаются?

122. В каких классах тетрагональной сингонии грань четырехгранной простой формы может иметь символ (120) ?

123. Символ тригональной призмы $\{12\bar{3}0\}$. В каких классах это возможно?

124. Какими могут быть символы граней ромбоэдров из классов $\bar{3}$, 32 , $\bar{3}m$? Показать на стереограмме.

125. Определить возможную симметрию кристалла, представляющего собой комбинацию пинакоидов $\{100\}$, $\{010\}$, $\{001\}$.

126. К какому классу относится кристалл, представляющий собой комбинацию:

- а) тетрагональной призмы $\{110\}$ и тетрагонального тетраэдра $\{111\}$;
- б) двух тетрагональных тетраэдров — $\{111\}$ и $\{112\}$;
- в) двух тетрагональных тетраэдров — $\{111\}$ и $\{211\}$?

127. К какому классу относится кристалл, представляющий собой комбинацию:

- а) тетрагональной пирамиды $\{111\}$, тетрагональной призмы $\{310\}$ и моноэдра $\{00\bar{1}\}$;
- б) тетрагональной пирамиды $\{111\}$, тетрагональной призмы $\{100\}$ и моноэдра $\{00\bar{1}\}$?

128. Определить симметрию тетрагонального кристалла, представляющего собой комбинацию четырехгранной формы $\{120\}$ и восьмигранной $\{111\}$. Назвать эти формы.

129. Определить симметрию кристалла, представляющего собой комбинацию трехгранных форм $\{11\bar{2}1\}$, $\{12\bar{3}0\}$ и $\{11\bar{2}\bar{2}\}$. Назвать эти формы.

130. Кристалл представляет собой комбинацию ромбоэдра и призмы $\{11\bar{2}0\}$. Определить симметрию кристалла и символ ромбоэдра, если призма:

- а) тригональная;
- б) гексагональная.

131. В шестигранном ромбическом кристалле две простые формы — $\{111\}$ и $\{10\bar{1}\}$. Определить симметрию кристалла и назвать формы.

132. Проиндицировать ромбический кристалл — комбинацию трех пинакоидов. Назвать классы симметрии, в которых возможна указанная комбинация.

133. Каким может быть минимальное число граней в ромбическом кристалле? Для всех возможных вариантов определить симметрию и записать символы простых форм.

134. Начертить стереограммы простейших энантиоморфных кристаллических многогранников классов 222 и 422 . В обоих случаях проиндицировать грани изображенных кристаллов, назвать простые формы. Перечислить остальные классы симметрии, допускающие энантиоморфные многогранники.

135. Показать на проекции позиции граней постоянных форм кристалла класса $\bar{4}3m$. Назвать эти простые формы и записать символы их граней.

136. Назвать и указать, в каких классах кубической сингонии возможны 12-гранные простые формы. Проиндицировать грани этих форм.

137. Какой симметрией обладает кристалл, ограниченный 12 гранями формы $\{120\}$ и четырьмя $\{111\}$?

138. Отобразить названиями разницу между 48-гранниками $\{219\}$ и $\{879\}$. То же для формы $\{119\}$ и $\{889\}$ в классах 23 и 432 . Решения показать на проекции.

139. Кубический кристалл представляет собой комбинацию четырехгранной формы $\{111\}$ и формы $\{110\}$. Какова симметрия этого многогранника?

140. Кристалл кубической сингонии представляет собой комбинацию форм $\{111\}$ и $\{120\}$. Какой может быть симметрия этого кристалла, если одна из форм четырехгранная? Назвать формы.

141. Форма $\{111\}$ кубического кристалла четырехгранная. Как называется в этом случае 24-гранная форма?

142. Проиндицировать кубический кристалл, имеющий 10 граней.

V. СИМВОЛЫ РЕБЕР КРИСТАЛЛОВ. ЗАКОН ЗОН

143. Записать символы координатных осей в кристаллах ромбической, тетрагональной и кубической сингоний.

144. Записать символы осей 3-го порядка в кристаллах кубической сингонии.

145. Записать символы осей 2-го порядка в классах 222 , 422 , 32 и 432 .

146. Записать трех- и четырехчленные символы координатных осей в гексагональном кристалле.

147. Определить символы ребер формы $\{111\}$ в кристалле класса $m\bar{3}m$. То же для класса $\bar{4}3m$. Назвать формы.

148. Определить символы ребер ромбододекаэдра. Каким характерным направлениям кубической сингонии они параллельны?

149. 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.

150. Назвать класс симметрии и изображенные простые формы (рис. VII). Проиндицировать грани этих форм, проецирующихся 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.

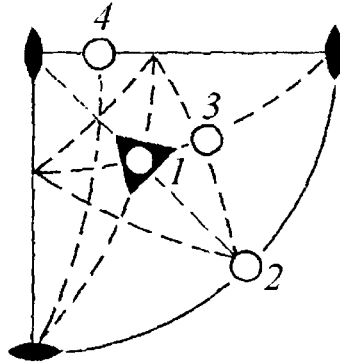


Рис. VII. К задаче 150

151. В кристалле класса $m\bar{3}$ определить символы ребер формы $\{120\}$, пересекающих положительный конец оси $Z_{[111]}$. Назвать простую форму.

152. В ромбическом кристалле $\phi_{(111)} = 51^\circ$, $\rho_{(111)} = 72^\circ$. Определить сферические координаты граней (011) , (101) и (110) .

153. Найти положение единичной грани ромбического кристалла, если $\rho_{(011)} = 62^\circ$, $\phi_{(110)} = 43^\circ$.

154. Найти положение единичной грани ромбического кристалла, если $\rho_{(011)} = 30^\circ$, $\rho_{(101)} = 60^\circ$.

155. Найти положение граней (112) , (122) , (211) и (221) ромбического кристалла, если $\rho_{(101)} = 40^\circ$, $\phi_{(110)} = 60^\circ$.

156. Определить положение граней (101) и (111) в тетрагональном кристалле, если $\rho_{(103)} = 41,5^\circ$.

157. Объединить грани ромбододекаэдра в зоны. Сколько их? Чем они замечательны? Показать на проекции.

158. В моноклинном кристалле (с углом моноклинности $\gamma = 110^\circ$) показать позиции координатных граней и определить их сферические координаты ϕ и ρ .

159. Найти позицию единичной грани тетрагонального кристалла, если известно, что $\rho_{(101)} = 40^\circ$. Назвать формы $\{111\}$ и $\{101\}$ для кристалла класса 422 .

160. 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.

VI. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СИММЕТРИЯ КРИСТАЛЛОВ

161. 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?

162. К операциям класса $m2m$ добавить инверсию. Определить позицию граней (213) и (312) в полученном классе, если $\phi_{(121)} = 24^\circ$, $\rho_{(121)} = 42^\circ$. Назвать формы. Какую форму имеет оптическая индикатриса такого кристалла и как она ориентирована?

163. Для кристалла оливина известна позиция одной из граней восьмигранной закрытой формы $\{111\}$ ($\phi = 65^\circ$, $\rho = 54^\circ$). Пользуясь зональными соотношениями, расположить на стереограмме грани (110) , (021) и (201) . Определить координаты ϕ и ρ грани $\{021\}$. К какому классу симметрии относится оливин? Можно ли ожидать, что кристаллы этого минерала будут проявлять пьезоэффект? Какой формы его оптическая индикатриса?

164. 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? Каких изменений физических свойств можно ожидать, если будет установлено, что формы $\{111\}$ и $\{011\}$ имеют по четыре грани?

165. Методом развития зон расположить на стереограмме следующие грани тетрагонального кристалла, у которого $\rho_{(111)} = 30^\circ$: (110) , (011) , (210) . К какому классу симметрии относится кристалл и к каким простым формам принадлежат упомянутые грани, если известно, что форма $\{210\}$ — четырехгранная, $\{111\}$ — восьмигранная? Способен ли такой кристалл проявлять пьезоэффект?

166. Одна из граней пентагон-додекаэдра отсекает на оси X отрезок, равный 4 см, а на оси Y — 6 см. Определить символ грани и ее сферические координаты. К какому классу симметрии относится кристалл, если другая его форма — $\{121\}$ — имеет 12 граней? Как называется эта форма? Что можно сказать об оптических свойствах такого кристалла?

167. Известно, что в кристалле халькопирита CuFeS_2 форма $\{101\}$ имеет восемь граней; грань (112) покрыта штриховкой, а грань $(1\bar{1}2)$ — блестящая. Назвать класс симметрии халькопирита и все упомянутые в задаче формы. Определить $\rho_{(111)}$, если $\rho_{(112)} = 54^\circ$. Что можно сказать о пиро- и пьезоэлектрических свойствах кристаллов этого минерала?

168. Определив симметрию кристалла, представляющего собой комбинацию трехгранных форм $\{12\bar{3}0\}$, $\{11\bar{2}1\}$ и $\{11\bar{2}\bar{1}\}$, решить, может ли такой кристалл обладать пьезоэффектом. Пироэффектом? Оптической активностью? Назвать формы.

169. Определив симметрию кристалла, шестигранная форма которого имеет символ $\{11\bar{2}1\}$, а трехгранная — $\{11\bar{2}0\}$, решить, может ли такой кристалл проявлять оптическую активность. Назвать формы.

170. 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 пиро- или пьезоэффект? В каком из рассмотренных случаев кристалл, не обладающий пьезоэффектом, имеет шестигранную общую форму?

171. Шестигранный кристалл представляет собой комбинацию форм $\{10\bar{1}1\}$ и $\{12\bar{3}1\}$. Может ли кристалл проявлять пироэффект? Оптическую активность? Изменятся ли свойства, если считать рассматриваемый кристалл девятигранным? В обоих случаях записать класс симметрии и назвать простые формы.

172. В огранке кристалла турмалина участвуют следующие грани: $\{10\bar{1}1\}$, $\{10\bar{1}\bar{1}\}$, $\{11\bar{2}0\}$, $\{12\bar{3}0\}$, $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$. Формы $\{11\bar{2}0\}$ и $\{12\bar{3}0\}$ — шестигранные. Какова симметрия кристалла, если известно, что турмалин — пироэлектрик, но не проявляет оптической активности?

173. В огранке кристалла кварца участвуют грани ромбоэдра и тригональной пирамиды, 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 стереограмму и назвать форму $\{12\bar{3}1\}$ кальцита и форму с таким же символом для кварца.

174. К симметрии минерала гемиморфита можно прийти, изъяв из операций класса ромбической голоэдрии инверсию. Назвать общую простую форму такого кристалла. Может ли гемиморфит обладать пироэффектом?

175. Группу симметрии эпсомита можно представить как подгруппу ромбической голоэдрии, полученной изъятием из голоэдрической группы одной из операций II рода. Определить симметрию эпсомита, если известно, что его кристаллы могут обладать оптической активностью. Какой получится класс симметрии, если из группы ромбической голоэдрии будет изъята одна из операций I рода?

176. Из комплекса элементов симметрии голоэдрической группы тетрагональной сингонии изъять ось 2-го порядка. Что можно сказать

о пьезо- и пирозлектрических свойствах таких гемидрических кристаллов?

177. Убрав из голоэдрической группы тригональной подсингонии гексагональной сингонии операцию инверсии, назвать общую простую форму оптически активного кристалла из полученного класса. То же для кристалла-пирозлектрика.

178. К какому классу придем, лишив удваивающей операции гемидрический класс, в котором форма $\{112\}$ имеет 12 граней? Назвать эту форму. Что можно сказать об оптических свойствах такого кристалла?

179. 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 $\{120\}$, если известно, что последняя форма имеет восемь граней, общая форма — закрытая, а кристаллы рутила не проявляют оптической активности?

180. 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. Проиндцировать эти грани при условии, что параметры обеих граней по оси Z равны. Назвать формы, если одна из них четырехгранная, другая восьмигранная, а кристалл проявляет пирозэффект. Может ли в этом случае наблюдаться оптическая активность?

181. Грань A отсекает на координатных осях X , Y и Z отрезки 1, 2, 3 см. Грань B на тех же осях имеет параметры 3, 4, 2 см. Каков символ грани A , если символ грани B — (123) ? К какой категории относится кристалл? Назвать простые формы A и B , если известно, что кристалл — пирозлектрик, а число граней в каждой форме больше двух.

182. Кристалл представляет собой комбинацию форм $\{111\}$ и $\{210\}$. Какова симметрия этого кристалла, если одна из форм 12-гранная, а кристалл оптически активен?

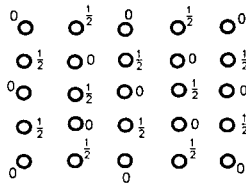
183. В оптически активном кристалле одна из граней закрытой простой формы занимает позицию с $\phi = 90^\circ$, $\rho = 30^\circ$. Определить симметрию кристалла, если форма $\{12\bar{3}1\}$ — шестигранная. Назвать формы и определить координаты ϕ и ρ грани $(\bar{3}121)$.

184. В оптически активном кристалле разместить на проекции грани 12-гранной формы $\{210\}$. Определить координаты ϕ и ρ для граней (122) и (321) . Назвать формы.

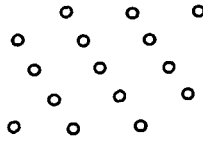
VII. СИММЕТРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Решетки Браве кристаллических структур

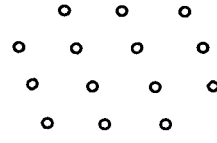
185. Определить тип решетки Браве по изображенной проекции (рис. VIII), учитывая приведенные соотношения параметров a, b и c . Ось Z всюду перпендикулярна плоскости чертежа; высоты узлов показаны в долях вертикальной трансляции \vec{T}_c (нулевая высота не отмечается):



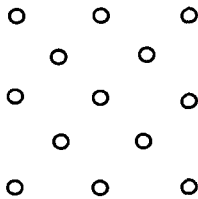
1) $a \neq b \neq c$



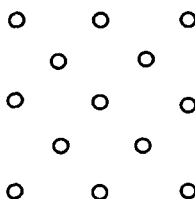
2) $a \neq b \neq c$



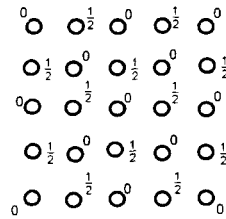
3) $a \neq b \neq c$



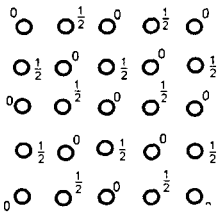
4) $a = b = c$



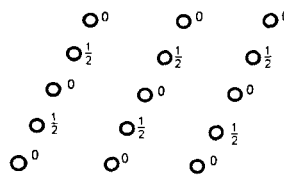
5) $a = b \neq c$



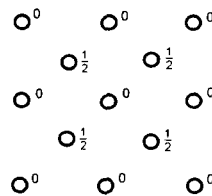
6) $a = b \neq c$



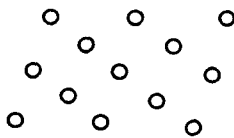
7) $a = b = c$



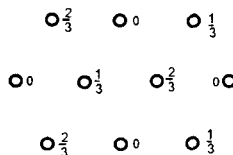
8) $a \neq b \neq c$



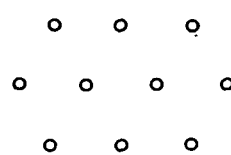
9) $a = b = c$



10) $a \neq b \neq c$



11) $a = b \neq c$



12) $a = b \neq c$

Рис. VIII. К задаче 185

186. Объяснить, почему в тетрагональной решетке отсутствует *A*-ячейка.

187. Объяснить, почему в решетке триклинной сингонии лишь один тип ячейки Браве.

188. Объяснить, почему отсутствует ячейка Браве, центрированная по двум парам граней одновременно.

189. Показать, что *P*- и *C*-ячейки Браве в ромбической системе представляют разные решетки, а в тетрагональной — одну и ту же. То же для *I*- и *F*-ячеек этих систем.

190. Как соотносятся объемы примитивной, базоцентрированной и гранецентрированной ячеек одной и той же решетки?

Координационные числа (КЧ). Координационные многогранники (КМ).

Геометрический характер кристаллических структур

191. Координационное число (КЧ) атомов в структуре простого вещества равно 1. Сделать вывод о геометрическом характере структуры и типах реализованной в ней химической связи. Назвать известные структурные типы.

192. В простом веществе КЧ атомов равно двум. Каким может быть геометрический характер структуры? Назвать известные структурные типы.

193. В структуре соединения с формулой $AХ_2$ КЧ атомов *A* равно двум. Определить геометрический характер структуры. Что можно сказать о типах химической связи?

194. КЧ атомов в структуре простого вещества равно 3. Каким может быть геометрический характер структуры? Назвать известные структурные типы.

195. Какой геометрический характер и какой тип связи можно предположить у кристалла простого вещества, если КЧ атомов равно 8, а координационный многогранник (КМ) — куб?

196. Какой геометрический характер структуры можно предположить для кристаллов простого вещества, если КЧ атомов равно 12, а КМ — кубооктаэдр? Назвать известные структурные типы.

Кристаллохимические радиусы. Число формульных единиц в ячейке (Z).

Рентгеновская плотность

197. Плотность кристаллов меди *Cu* равна $8,96 \text{ г/см}^3$. Вычислить металлический радиус *Cu*.

198. Плотность кристаллов каменной соли NaCl $2,16 \text{ г/см}^3$. Вычислить расстояние $\text{Na}-\text{Cl}$ в структуре.

199. Вычислить отношение плотностей двух модификаций хлористого рубидия (одна со структурой типа NaCl , другая — CsCl).

200. Определить плотность кристаллов алмаза, если радиус атома углерода при ординарной связи равен $1,54 \text{ \AA}$.

Плотнейшие упаковки в кристаллических структурах

201. Объяснить, почему для обозначения плотнейшей упаковки любой слоистости необходимы всего три буквы — A , B и C .

202. Выделив ячейку Браве в кубической плотнейшей упаковке, показать, сколько тетраэдрических и октаэдрических пустот приходится на один шар плотнейшей упаковки. Записать координаты шаров и пустот обоих типов, выбрав начало координат в центре одного из шаров.

203. Выделив ячейку Браве в гексагональной плотнейшей упаковке, записать координаты всех шаров упаковки и пустот обоих типов. Начало координат выбрать в центре любого шара.

204. Определить формулу форстерита, если известно, что в его структуре атомы кислорода образуют гексагональную плотнейшую упаковку, в которой атомы Mg занимают половину октаэдрических пустот, а атомы Si — $1/8$ тетраэдрических пустот.

205. В структуре топаза $\text{Al}_2[\text{SiO}_4](\text{F}, \text{OH})_2$ анионы O^{2-} , F^- и $(\text{OH})^-$ образуют единую плотнейшую упаковку. Приняв во внимание характерную для атомов Al и Si координацию, определить, какая часть пустот обоих типов заполнена.

206. 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 ?

207. В структуре ортосиликата циркона КЧ атома Zr по кислороду равно 8, а КЧ кислорода по цирконии равно 2. Записав формулу минерала, решить, образуют ли атомы кислорода в его структуре плотнейшую упаковку.

208. Показать, чему равна слоистость плотнейшей упаковки, заданной повторением буквенной последовательности ...гк....

209. Одинаков ли период идентичности в следующих упаковках, заданных повторением буквенных последовательностей:

а) ...ггк... и ...ккг...;

б) ...гггк... и ...кккг...?

210. Определить слойность и симметрию (пространственную группу) плотнейших упаковок, заданных следующими формулами:

- а) ...кг..., ...кгг..., ...гггк...;
 б) ...ккг..., ...ккгг..., ...гггггк...;
 в) ...гккк..., ...ггкк..., ...ггкккккк...;
 г) ...ккккг..., ...ккккккг..., ...ггггкккк...;
 д) ...гггккк..., ...ггкккк..., ...ггггггкккк...

211. Используя двухбуквенный способ обозначения (г, к), определить симметрию плотнейших упаковок (пространственную группу), записанных следующими формулами:

- а) ...АВАВАС..., ...АВСАВАСАСВ..., ...АВАСВАСАСАВС...;
 б) ...АВСВАС..., ...АВАВАСВАСВ..., ...АВАСВАСАСАВС...;
 в) ...АВАВАСВ..., ...АВАВАСАСВ..., ...АВАСВАСАСАВС...;
 г) ...АВАСВАСВ..., ...АВАВАСВАСВ..., ...АВАСВАСВАСВ...

212. Используя двухбуквенный способ обозначения (г, к), определить, какие из приведенных плотнейших упаковок одинаковы и какие пространственные группы описывают их симметрию:

- а) ...ВСВАВС..., ...ВСАС..., ...АВАВАС...,
 ...ВСАВАС..., ...АВСВ..., ...АВАСАСВ...;
 б) ...АВСВСВАВ..., ...АВАСАСВС..., ...АВАВАСВ...,
 ...АВАВАСВ..., ...АВАСВАСВ..., ...ВСАСАСВС...

Описание кристаллических структур

213. 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) треугольником CO₃, плоскость которого перпендикулярна одной из осей 3-го порядка?

В каком случае центр комплексного аниона совпадает с центром сферического иона Cl⁻, а атомы металла расположены по позициям иона Na⁺?

214. Нарисовать структуру в плане по ее словесному описанию. Выделив ячейку Браве, дать ее полную характеристику: тип решетки Браве, число формульных единиц Z, координационные числа и координационные многогранники. Назвать структурный тип.

№	Тип формулы	Описание структуры
1	A_2X	Атомы X образуют кубическую плотнейшую упаковку, атомы A заселяют все пустоты одного типа
2	AH	Атомы X образуют гексагональную плотнейшую упаковку, атомы A заселяют все пустоты одного типа
3	AH_2	Атомы X образуют гексагональную плотнейшую упаковку, атомы A заселяют половину пустот одного типа перпендикулярно главной оси упаковки, при этом слои занятых пустот чередуются со слоями незанятых
4	AH	Атомы X образуют гексагональную плотнейшую упаковку, атомы A заселяют половину пустот одного типа, при этом занятыми оказываются пустоты одной ориентировки относительно главной оси
5	AH_2	Атомы X расположены по закону простой кубической кладки, т. е. занимают вершины кубов. Атомы A центрируют половину кубов в шахматном порядке
6	AH	Атомы X образуют кубическую плотнейшую упаковку, атомы A заселяют все пустоты одного типа
7	AH	Атомы X образуют кубическую плотнейшую упаковку, атомы A заселяют половину пустот одного типа, при этом в направлении одной из осей 4-го порядка перпендикулярные этой оси слои занятых пустот чередуются со слоями незанятых пустот
8	AH	Атомы X образуют гексагональную плотнейшую упаковку, атомы A заселяют половину пустот одного типа, при этом главная ось кристалла оказывается полярной

215. Предварительно выделив элементарные ячейки, дать полное описание кристаллических структур веществ по их проекциям (рис. IX). Назвать структурные типы.

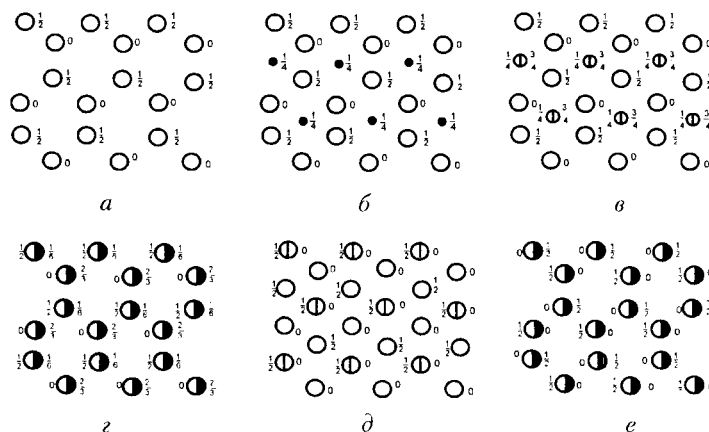


Рис. IX. К задаче 215

216. Дать полное описание структур, изображенных в плане на рис. X. Во всех случаях трансляционные векторы $\vec{T}_a = \vec{T}_b = \vec{T}_c$, и углы $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

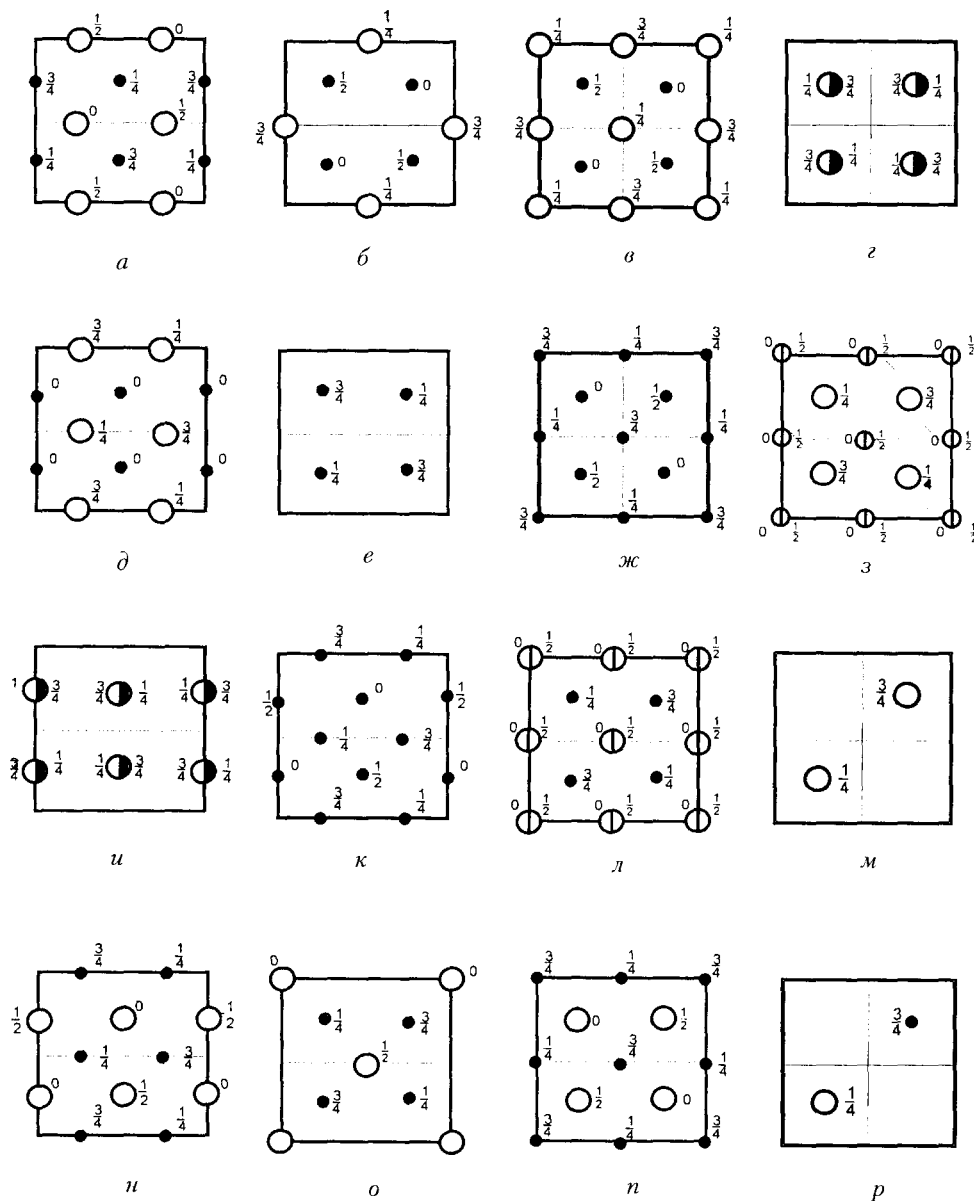


Рис. X. К задаче 216

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

- Абразив 247
Абсорбция света (поглощение) 486
Авгит $\text{Na}(\text{MgFe}^{3+}\text{Al})[(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6]$ 437
Авиценна (Ибн Сина) 29
Автоклав 243
Автоморфотропия 407
Автоэпитаксия 227
Агат моховой 222
Агент транспортирующий 257
Агрегат
 поликристаллический 221
 радиально-лучистый 224
Адсорбция 211, 239, 451
Аквамарин 435
Активность оптическая 487, 488
Актинолит $\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2 \cdot 12(\text{OH})_2$ 441
Аксинит 51, 567
Александрит 44
Аллотропия 408
Алмаз 43, 221, 247, 262, 280, 288, 379, 408, 410, 456, 465, 466, 467, 469, 475, 476
Альбатегний 97
Альбит $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ 262, 416, 422, 449
Алюмосиликаты 243, 322, 421, 422, 441, 445
Аметист SiO_2 216
Аммоний 389
Амфиболы 419, 440, 475
Анаксимандр 11, 17
Анализ рентгеновский
 качественный 517
 количественный 517
Анализатор 484
Анатаз 369, 409
Анизотропия (анизотропность) 48, 122, 220, 457
Анион 313, 339
Анортит $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ 416, 422, 449
Антигорит $\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$ 444
Антиизоструктурность 391
Антиинверсия 136
Антимонит Sb_2S_3 223
Антиотождествление (антиотжествство) 136
Антиотражение 136
Антиповорот 136
Антиравенство 25, 136
Антисимметрия (черно-белая, двухцветная симметрия) 25, 43, 135, 136
Антиферромагнетизм 494
Апатит $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3\text{F}$ 466
Арагонит CaCO_3 224, 226, 230, 407, 409, 467
Араго Д.-Ф. 488
Аргон 255
Аристотель 12, 19, 28
Арсенид галлия GaAs 235, 248, 259
Асимметрия 11, 12
Атомы
 внедрения 209
 магнитные 494
 примесные 211

Б

- Банди Ф. П. 247
Баотит $\text{Ba}_4(\text{Ti}, \text{Nb})_8\text{O}_{16}[\text{Si}_4\text{O}_{12}]\text{Cl}$ 433
Барит BaSO_4 226
Барлоу В. 326
Бартолин Э. 476
Бацирит $\text{BaSr}[\text{Si}_3\text{O}_9]$ 433

- Белов Н. В. 40, 50, 136, 186, 265, 287, 288, 289, 344, 345, 377, 420, 435
- Бенигоит $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$ 433
- Берилл $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ 433
- Бетон 224
- Биология молекулярная 42
- Биотит $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ 446
- Бипирамида (дипирамида) 180
- п-гональная 180, 182
- ди-п-гональная 180
- Бируши 29
- Блохин М. А. 524
- Блочность 211
- Бокий Г. Б. 194
- Болдырев А. К. 69
- Борнитрид BN 383
- Боровский И. Б. 524
- Браве О. 35, 212
- Брукит TiO_2 369, 409
- Брусит $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 322, 349, 442, 443, 469
- Брэгг У. Г. 39, 261
- Брэгг У. Л. 38, 39, 261, 396, 420, 421, 437, 452, 504
- Булгаков С. Н. 12
- Буля 250, 252
- В**
- Вагнер Р. С. 258
- Вадеит $\text{K}_2\text{Zr}[\text{Si}_3\text{O}_9]$ 433
- Ван-дер-Ваальс Я. Д. 316
- Вант-Гофф Я. Х. 414
- Везувиан (вилуит) $\text{Ca}_{10}(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Al}_4[(\text{OH})_4 \cdot (\text{SiO}_4)_5 \cdot (\text{Si}_2\text{O}_7)_2]$ 219
- Вейль Г. 11
- Вейсс К. С. 34, 163
- Векторы
- неколлинеарные 264
- трансляционные 263, 264, 268
- Величина симметрии 297, 300, 333
- Верещагин Л. Ф. 247
- Вермикулит $\text{Mg}_3[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O} \cdot [\text{Mg}]_{0,35}$ 446
- Вернадский В. И. 38, 43, 419, 423
- Вернейль М. А. 204
- Вернер А. 305
- Вершины кристалла 220
- сферического треугольника 96
- Вещество
- изоструктурное 392
- изотипное 392
- кристаллическое 16
- некристаллическое (аморфное) 263
- оптически активное 489
- Взаимодействие
- кулоновское 313, 339
- операций антисимметрии 139
- операций симметрии 79, 85, 87, 91, 284
- Взвешивание гидростатическое 465
- Вид минеральный 262
- Витерит BaCO_3 230, 407
- Вицинали 220
- Включения газовой-жидкие 211, 217
- Водород 257
- Волластонит $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$ 438
- Волосатики 223
- Вольфраматы 242, 243
- Вольфрам 252, 388
- Воробьевит 435
- Восприимчивость магнитная 461
- Восьмерники 230
- Вращение плоскости поляризации (оптическая активность) 487
- Вульф Г. В. 38, 205, 287, 505
- Выбор начала координат 297, 332, 334, 335
- Выбор ячейки Браве 268
- Вывод групп (классов) симметрии 108, 112
- Выращивание кристаллов 204
- в космосе 259
- из гидротермальных растворов 242, 243
- из растворов в расплавах 245
- управляемое 238

- Вюрцит ZnS 243, 362
 Вюстит FeO 358
 Вязкость среды 241
- Г**
- Габитус 173, 215, 216
 Гадолин А. В. 36, 91
 Галенит PbS 358, 391, 468
 Галит (каменная соль) $NaCl$ 39, 222, 239, 280, 288, 311, 391, 466, 468, 473
 Галогениды 249
 металлов 358
 щелочных металлов 237, 415
 Гарниерит $(Ni, Mg)_3[Si_2O_5](OH)_4$ 444
 Гаюи Р. Ж. 32, 147
 Гексаоктаэдр (октагексаэдр) 191
 Гексатетраэдр 191
 Гексаэдр (см. Куб)
 Гелиодор 435
 Гематит Fe_2O_3 227, 467
 Гемиморфит (каламин) $Zn_4[Si_2O_7](OH) \cdot H_2O$ 430, 431
 Гемиздрия 135, 267
 Геммология 199
 Генераторы пространственных групп 88, 288
 Геобарометры 41
 Геоид 19, 21
 Геометрические пределы устойчивости структур 401
 Геометрический отбор 226
 Геометрический характер структуры 318, 319, 324, 383, 457
 Геоспидометры 41, 411
 Геотермометры 41, 409, 448
 Геохимия 260
 Германий Ge 43, 44, 235, 255, 259
 Германн Ш. Х. 130
 Герсдорфит $NiAsS$ 410
 Гессель И. Ф. 35, 36, 91
 Гетеротипия 390, 392
 Гетероэпитаксия 254
 Гиббсит $Al(OH)_3$ 443, 467
 Гиббс Дж. 205
 Гиваргизов Е. И. 258
 Гидроксид лития $Li(OH)$ 360
 Гидротермальный процесс 201
 Гиперстен $MgFe^{2+}[Si_2O_6]$ 437
 Гипотеза каолинового ядра 423
 Гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 230, 307, 451, 468
 Годен М. 204
 Голоэдриа 135, 267, 288
 Гольдшмидт В. М. 156, 196, 261, 396, 400, 402, 407, 415, 417
 Гониометр 32, 195
 Гониометрия 32, 172, 195, 199
 Гончаров М. А. 26
 Горный хрусталь SiO_2 29, 226
 Градиент
 концентрации 215, 248
 температурный 255
 Гранат 235, 246, 247, 250, 252, 288, 428, 456
 гидрогранаты 428
 гидрогроссуляр $Ca_3Al_2[SiO_4]_2[SiO_4]_{1m}(OH)_m$ 429
 пиральспиты 428
 альмандин $Fe_3^{2+}Al_2[SiO_4]_3$ 428
 пироп $Mg_3Al_2[SiO_4]_3$ 428
 сплессартин $Mn_3Al_2[SiO_4]_3$ 428
 редкоземельные гранаты 235
 уграндиты 428
 андрадит $Ca_3Fe_2^{3+}[SiO_4]_3$ 428
 гроссуляр $Ca_3Al_2[SiO_4]_3$ 428
 уваровит $Ca_3Cr_2[SiO_4]_3$ 428
 ферриты 428
 феррогранаты 245
 Гранит 224
 Граница метастабильности 202
 Граница срастания 230
 Грани кристалла 46
 антипараллельные 54
 атомно-гладкая 206, 207, 213, 219
 атомно-шероховатая 206
 двуединичная 153, 154, 155, 168

- единичная 149, 150
 координатная (базисная) 152
 общего положения 173
 соответственные 172
 таутозональные 66, 168
 частного положения 173
 Графики пространственных групп
 294, 332, 333, 335
 принцип вычерчивания 293
 Графит С 247, 316, 322, 374, 381, 408,
 410, 456, 465, 475, 494
 Грегори Дж. 26
 Грин Л. 21
 Грот П. 261
 Группа 87
 абстрактная (математическая) 87,
 281
 антисимметрии (шубниковская,
 смешанной полярности) 135, 138,
 140, 141, 143
 Симметрии 132, 133, 134
 точечная 297
 (класс) кристаллографическая 91,
 281
 асимморфная 289
 без единичных направлений 111
 гемиморфная 293
 гемисимморфная 289
 изоморфная 88
 инвариантная (нормальный
 делитель) 89
 классическая (полярная) 139, 143
 коммутативная (абелева) 88
 конечная 88
 нейтральная (серая) 139, 143
 нециклическая 88
 симметрии решетки 266, 268
 точечная 266, 271, 287
 циклическая 88, 119, 140
 симметрии (класс) некристалло-
 графическая 114
 Группы симметрии
 гексагональной сингонии 133
 кубической сингонии 134
 Кюри (предельные) 458
 моноклинной сингонии 133
 ромбической сингонии 132
 тетрагональной сингонии 133
 триклинной сингонии 133
 Гук Р. 30, 33
 Гюйгенс Х. 30
- Д**
- Давление кристаллизационное 223
 Двенадцатигранник 378
 Двойники кристаллов 228–231, 471
 Двулучепреломление 476, 481
 Двуугольник сферический (фюзоз) 95
 Дебаеграмма (порошкограмма) 515
 Дебай П. 508
 Декарт Р. 174
 Демокрит 17, 28
 Дендриты 221, 222
 Дефектность кристалла 223, 310
 Дефекты в кристаллах 208, 209, 220,
 237, 254
 линейные 210
 объемные (трехмерные) 211
 плоские (двухмерные) 211
 точечные 217
 точечные (нульмерные) 209
 Деформация кристаллов
 механическая 470
 обратимая 470
 остаточная 470
 пластическая 455, 470, 471
 упругая 470
 Диссимметрия 10
 Диаграмма состояния 258
 Диамагнетики 494
 Диаспор $AlO(OH)$ 469
 Дигидрофосфат калия $K_4H_2PO_4$
 (KDП) 239
 Дидодекаэдр (преломленный
 пентагон-додекаэдр) 192

- Диоксид кремния (кремнезем) SiO_2
 407, 418, 448
 Диоксид углерода CO_2 321, 392, 394,
 407
 Диопсид $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ 416, 437
 Диоптаз $\text{Cu}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 435
 Диортогруппа 421
 Диортосиликаты (соросиликаты)
 424, 430
 Диполь 316
 Дислокации 208, 219
 Дислокации осевые 259
 Дисперсия 476
 Дистен (кианит) $\text{Al}_2[\text{SiO}_4]\text{O}$ 48, 467
 Дифрактограмма (порошкограмма)
 515, 517
 Дифрактометр 512, 515
 Дифракция рентгеновских лучей 261,
 498, 502
 Дифференциация магмы 260
 Диффузия 206, 239, 248
 Диэдр 179
 осевой (сфеноид) 177
 плоскостной (до́ма) 179
 Диэлектрики (изоляторы) 490, 492
 Диэлектрическая проницаемость 461
 Додекаэдр двенадцатигранник 18, 21,
 116
 Доливо-Добровольский В. В. 262
 Друза кристаллов 225
 Дуга большого круга 61, 75, 95, 197
- Е**
- Единица
 масштабная 147, 148
 структурная 318
 формульная 310
 Емкость изоморфная 414
- Ж**
- Жадеит $\text{NaAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ 422
 Железный крест 230
 Жидкие включения 211
- З**
- Завойский Е. К. 524
 Закон
 Браве 212
 Вейсса (закон зон (поясов)) 34, 161,
 164
 Гаюи (закон целых чисел) 148
 двойникования 230
 кристаллохимии основной 402
 Кюри 22
 Ома 462
 постоянства углов Н. Стенона 31,
 32, 47, 172, 213
 рациональности отношений парамет-
 ров граней кристалла 34, 147, 148
 симметрии кристаллов основной 50
 суперпозиции симметрии (диссим-
 метрии) 22
 Федорова-Грота 261, 262
 эллипсоида 477
 Законы кристаллохимические 260
 Замещение
 гетеровалентное 445, 446
 изовалентное 416
 изоморфное 414, 415, 421, 435, 437
 Зародыш 202
 двухмерный 206
 Зарождение
 спонтанное 247, 249, 251
 Зарождение кристаллов 202, 236
 Затравка (зародыш) 236, 238, 239,
 241, 248, 252, 256, 257
 Затравочный кристалл 248
 Захват
 гетерогенный 219
 гомогенный 219
 Зеркальные плоскости симметрии 77
 Знак координаты 78
 Золото Au 222, 258, 262, 354, 391, 472,
 494
 Зона
 буферная 238
 лабильная 237

- метастабильная 237
 Зона (пояс) 66, 161
 Зона кристаллизации 255
 Зона растворения 244
 Зона роста 217, 244
- И**
- Известь CaO 358, 416
 Излучение
 синхротронное 512
 Изоморфизм 406, 413, 414, 418, 419, 428, 434
 гетеровалентный 416, 437, 446
 изовалентный 416, 425, 437
 несовершенный 414
 ограниченный 415
 полевых шпатов 450
 совершенный 414
 современный 415
 с заполнением пространства 416
 Изоморфный ряд 443
 Изоструктурность 390
 Изотипия 390
 Изумруд $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$ 44, 243, 246, 435
 Икосаэдр 18, 116
 Индексы 148
 Вейсса 149, 158
 Миллера 149, 162
 символа грани 151
 символа ребра 157
 Индекс подгруппы 89
 Инденбом В. Л. 210
 Индикатриса
 оптическая 479, 480, 481
 электропроводности 490
 Индицирование кристаллов 146, 147, 165
 Инертный газ 255
 Интенсивности отражений 512, 515
 Интенсивности почернения
 дифракционных полос 515
 Интернациональные таблицы 276, 304
- Интерференция 21
 Ион-компенсатор 434, 441, 449
 Испарение растворителя 236, 238
 Исследования
 монокристалльные 508
 поликристаллические 508
- К**
- Кальций $CaCO_3$ (исландский шпат) 33, 223, 224, 226, 227, 243, 246, 314, 321, 375, 407, 409, 414, 456, 466, 467, 477, 483
 Кальций виннокислый 2442
 Камера
 реакционная 247
 рентгеновская Дебая 515
 рентгеновская РКОП 510
 Канадский бальзам 483
 Каолинит $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$ 443
 Кардано Дж. 29
 Каранжо М. 32
 Карбид кремния SiC 258
 Карборунд SiC 412
 Каркас
 антикристобалитовый 386
 кремнекислородный 447
 Картина дифракционная 502, 507, 512
 Картотека порошковая
 дифракционная 517
 Касситерит SnO_2 41
 Кастен Р. 524
 Катаплеит $Na_2Zr[Si_3O_9] \cdot 2H_2O$ 433
 Категории
 кристаллографические 123
 кристаллохимии 405
 Катион 313
 Катион-компенсатор 446
 Квадрат Кейли 89
 Кварц SiO_2 219, 223, 230, 235, 245, 408, 419, 420, 448, 456, 466, 488, 489, 492
 Квасцы 239
 алюмокалиевые $KAl(SO_4)2 \cdot 12H_2O$ 215, 218

- Кеплер И. 18, 29, 33
Керамика 419
Кианит $\text{Al}_2[\text{SiO}_4]\text{O}$ 227
Киноварь HgS 489
Киноит $\text{Cu}_2\text{Ca}_2[\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 432
Кислота
 поликремниевая 423
 винная $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ 490, 492
Классификация
 дефектов 209
 кристаллических структур 318, 323
 минералов 41, 260
 силикатов 420, 423
 кристаллохимическая 261
 кристаллических структур 318, 323
Классы смежные 89
Класс (группа) симметрии 112, 113
 гемиэдрический 135
 голоэдрический 135
 мероэдрический 135
 огдоэдрический 135
 осевой 110
 тетартоэдрический 135
 структурный 392
Клатрасилы 450
Клатрот 407
Клиноплоскости 285, 287, 288
 алмазные 287, 372, 380, 387
Клиноэнстатит $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ 416
Книппинг В. 498
Кобальтин CoAsS 410
Ковкость 312, 472
Кокшаров Н. И. 196
Кольцо баотитовое 433
Коммутативность симметрических операций 78
Комплекс трансляционный 271
 группы симметрии 302
Компоненты
 вектора 461
 тензора 461
Конвекция раствора 239, 240
Контейнер 249, 250
Конус дифракционный 512, 513
Координатная система
 кристаллографическая 121, 146, 148
Координатные оси 147
Координаты сферические 61, 64, 68, 76, 197
 координата 61
 определение 75
Координаты точек 79, 300
Координаты точки сферические 71
Координация атома 311
Координационное число 305
Кораго А. А. 24
Кордиерит $\text{Al}_3\text{Mg}_2[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$ 435
Кордые 487
Корунд Al_2O_3 227, 235, 250, 251, 252, 374, 456, 466, 467, 469
Коссель В. 205, 207, 313
Коэсит 449
Коэффициент
 заполнения пространства 325, 329, 339, 388
 линейного сжатия 470
 растворимости 244
 растяжения 470
 упаковки 465
 упругости 470
Кратность правильной системы точек 89, 173, 300
Кратность связи 315
Кремний Si 44, 235, 250, 254, 255, 258, 315
Кривая растворимости 237
Кристалл 23, 24, 25, 28, 29, 30, 33, 37, 45, 49, 263
 бездефектный 243
 воронкообразный 222
 двуосный 481
 затравочный 240, 241, 248
 ионный 313
 кварца скипетровидный 227
 комбинационный 175

- магнитный 493
 массивный 253
 металлический 312
 нитевидный (усы) 221, 222, 253, 258, 259
 оптически двусосный 478
 оптически одноосный 480
 оптически отрицательный 480, 481
 оптически положительный 480, 481
 паразитический 240
 пластинчатый 253, 257, 259
 полупроводниковый 248, 315
 реальный 219
 скелетный 221
 смешанный 414, 418
 сферический 221
 хрупкий 471
 электропроводящий 490
 Кристаллизатор 236, 240, 241
 Кристаллизация 202, 236, 237, 238, 241, 242, 251
 алмаза 257
 в гелях 242
 в замкнутом сосуде 240
 зонная раствор-расплавная 248
 из водных растворов 200
 из газов и паров 201
 из пара через слой жидкости 258
 из расплава 249
 магмы 260
 массовая 224, 236
 на затравке 247, 248, 249
 спонтанная 236, 239, 240, 247
 эпитаксиальных пленок 255
 промышленная 235
 Кристаллиты 224
 Кристаллическая структура 224, 352, 353, 355, 356, 358, 359, 360, 362, 364, 365, 367, 369, 371, 374, 375, 378, 379, 380, 382, 383, 384, 386, 387, 388, 389
 Кристаллогенезис 39, 200
 Кристаллографическая координатная система 146, 148
 Кристаллография 10, 13, 31, 33, 39, 44, 260
 история развития 17
 математическая 40
 минералогическая 41
 структурная 35
 Кристаллофизика 42, 456
 Кристаллохимия 40, 260
 органическая 42
 силикатов 420
 Кристобалит SiO_2 386, 449
 Критерий Гольдшмидта 416
 Круговая перестановка индексов 157
 Круг проекций 62
 Кубооктаэдр 347, 354, 365
 архимедов 328, 336
 гексагональный аналог 329, 353
 Куб (гексаэдр) 18, 33, 116, 186, 188, 378
 томсоновский 429
 Куперит (cooperit) PtS 308
 Куприт Cu_2O 323, 384
 Курнаков Н. С. 423
 Кюри П. 22, 36, 205, 215, 458, 460
- Л**
- Лазурит (ультрамарин) $(\text{Na}, \text{Ca})_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{SO}_4, \text{S}, \text{Cl})_2$ 451
 Лактоза $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 50
 Ланде А. 39
 Лаппарент А. 21
 Лауэграмма 509
 Лауэ М. 38, 261, 498, 503
 Лед 218
 Лейкосапфир 252
 Лейцит $\text{K}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$ 421, 422, 448
 Леммлейн Г. Г. 24, 208, 217
 Лента
 амфиболовая 439
 оливниновая 370, 426
 Либау Ф. 448
 Лиганд 305
 Линия слоевая 512

- Личков Б. Л. 21
Ломоносов М. В. 25, 31, 33, 394
Лонсдейлит 378, 453
Луч
 дифракционный 508
 необыкновенный 477
 обыкновенный 477
 поляризованный 478
 рентгеновский 498
 Х-луч 38
- М**
- Магнезит $MgCO_3$ 407, 414
Магнитный момент
 (намагниченность) 493
Магнус А. 402
Макродефекты 310
Макроэлементы симметрии 332
Малахит 44
Маликов А. В. 22
Маргарит $CaAl_2[Al_2Si_2O_{10}](OH)_2$ 445
Масса 457, 460
 молекулярная 310
Масштабы относительные 150
Матрица
 направляющих косинусов 82
 ноль-один 82, 84
 преобразования координатных осей 81
Махачки Ф. 420
Медь Cu 222, 262, 280, 391, 394, 396, 472, 494
Менделеев Д. И. 413, 423
Мероэдриа 135
Мессбауэр Р. 526
Металлы 247, 249
 самородные 222
 тугоплавкие 255
 щелочные 388
Метасиликатное отношение 436
Метасиликаты 423
 кольцевые 424, 432
 цепочечные 436
- Метод
 координат 78
 плоских атомных сеток
 (структурных мозаик) 367
 полиэдрический Полинга 343, 377
 полиэдров Вороного–Дирихле 317
 развития зон (поясов) (метод Вейсса) 166, 168, 170, 171
 симметрии 10
 сферических проекций 59
Методы выращивания кристаллов 235
 Бриджмена 249
 Вернейля 249, 252, 253
 восстановления 257
 высаливания 236
 вытягивания кристалла из раствора 247, 250
 гидротермальный 237, 242
 динамический 215, 256
 запаянной ампулы (объемной паровой фазы) 254, 255
 зонной перекристаллизации градиентом температуры 248, 249, 251
 зонной плавки с растворителем 248
 из низкотемпературных водных растворов 239
 из расплава 248
 из растворов 236
 испарения 236
 катодного распыления 254, 255
 Киропулоса 249, 250
 кристаллизации
 в потоке инертного газа (бестигельный) 252, 254, 256
 из газовой фазы 253
 из раствора в расплаве 245
 путем изменения температуры раствора 239
 лодочка 251
 массовой кристаллизации 235
 молекулярных пучков 254
 направленной кристаллизации 250

- обратного температурного перепада 245
охлаждения 236
плавления в пламени 252
прямого температурного перепада 244
Пфанна 251
снижения температуры 247
Стокбаргера 249, 250, 252
температурного перепада 240
термического разложения 257
физической конденсации 254
химического синтеза 258
химического транспорта 257
Чохральского 249, 250, 252
- Методы исследования вещества
дифракционные 497, 498
внешнего эталона 517
внутреннего стандарта 517
вращения (качания) 508, 510
добавления определяемой фазы 518
колебания (качания) 512
Лауэ 508, 509
магнитной нейтронографии 521
монокристалльные 508
нейтронография 497, 498, 521
полнопрофильного анализа (ППА, метод Ритвельда) 518
порошковые 508
рентгенографические 498
рентгеноструктурного анализа 38, 261, 497
рентгенофазового анализа 497
электронной микроскопии 519
электронографии 497, 498
иммерсионный 482
магнитные 210
полоски Бекке 483
рентгенографические 513
порошка (Дебая–Шеррера–Халла) 508, 513
спектральные 210
спектроскопические 497, 521
- инфракрасной спектроскопии (ИКС) 497, 262, 523
люминесцентные 497
мессбауэровская спектроскопия 262
рамановская спектроскопия (спектроскопия комбинационного рассеяния) 497, 523
резонансные радиочастотные 524
рентгеновская спектроскопия 497
рентгеноспектральные 523
электронная спектроскопия 497
электронный парамагнитный резонанс 262, 497, 524
ядерный гамма-резонанс (эффект Мессбауэра) 262, 497, 526
ядерный магнитный резонанс 497, 525
ядерные 210
- Методы исследования поверхностей граней
масс-спектроскопия 209
оптическая микроскопия 209
рентгеновская спектроскопия 209
ультрафиолетовая спектроскопия 209
- Метод определения радиусов атомов Ланде 400
- Методы очистки вещества 219
- Методы проецирования кристаллов 59
- Механизмы роста кристаллов 205, 249, 259
- Миаролы 201
- Микроанализатор
рентгеновский 523
электронно-зондовый 520
- Микроанализ рентгеноспектральный 218
- Микродвойники 254
- Микродефекты 310
- Микроклин 450

- Микроскоп
поляризационный 483, 487
электронный 519
- Микрофотометр 515
- Милановский Е. Е. 26
- Миларит $K(Fe, Al)_3Ca_2[Si_{12}O_{30}]$ 436
- Миллер В. 149
- Минерализатор 243
- Минералогия 260
- Митчерлих Э. 413
- Моген Ш. 130
- Многогранник (полиэдр)
асимметричный 36
координационный (КМ) 307
кристаллический 53
- Множество генераторов
(совокупность образующих
элементов группы) 88
- Множеств теория математическая 87
- Модель В. Косселя 397
- Модель кристаллической структуры
геометрическая 324
полиэдрическая 355, 357, 358, 360,
362
шариковая 364
- Модификации 261, 322, 350, 369, 410,
412, 465
монотропные 409
полиморфные 248, 408, 409, 448,
472
политипные 412
энантиоморфные 448
энантиотропные 449
- Модуль сжатия 460
- Модуль Юнга 470
- Молибденит MoS_2 389, 468
- Монокристаллы 221, 222, 235, 245,
247, 250, 251
- Моносилан SiH_4 257
- Моноэдр 177, 180, 193. См. Педион
- Монтichelлит $CaMg[SiO_4]$ 426
- Моос Ф. 466
- Морганит 435
- Морфология кристалла 239, 261
- Морфотропия 406
- Морфотропный ряд 406
- Мотив
алюмоокислородный 422
кремнекислородный 422, 424
- Мочевина $CO(NH_2)_2$ 218, 219
- Мрамор 224
- Мусковит $KAl_2[Si_3AlO_{10}] \cdot (OH)_2$ 262,
422, 445, 456
- Мюирит 435
- ## Н
- Надгруппа группы симметрии 89
- Название простой формы 175, 177
- Название структурного типа 392
- Названия классов симметрии 177,
179, 181, 184, 185, 191, 192, 193
- Направления в кристалле 362
апофемальные 133, 329
биполярные 174
диагональные 133, 329
дифракционные 503
координатные 116
некомпланарные 263
особые 122, 124, 131, 269, 288
полярные 174, 364, 491, 492
- Направляющие косинусы углов 82
- Напряжение 470
механическое 259, 492
- Напряженность электрического поля
462
- Нарастание кристаллов ориентиро-
ванное 227
- Натяжение поверхностное 259
- Начало координат 337, 353, 361
- Нейманн Ф. 459
- Некоммутативность 104
- Нефрит 429
- Никелин $NiAs$ 355
- Николь 483
- Нитраты 237
- Нитрат аммония 236
- Ньютон И. 19

О

- Область
лабильная 240
метастабильная 238
насыщенных растворов 237
пересыщенных растворов 237
- Облик кристалла 173, 203, 212, 218
- Обмен
ионный (катионный) 451
- Обозначение плотнейших упаковок
двухбуквенный способ 349
трехбуквенный способ 349
- Обозначение Уайкоффа 304
- Обозначения групп (классов)
симметрии
международная символика 130
Шенфлиса 119
- Образование дефектов 211
- Образование кристаллов 200
- Объем элементарной ячейки 310
- Огдоэдриа 135
- Огранение комбинационное 175
- Ограничения Эйлера 96
- Огранка кристалла 214
- Однородность 11, 45
- Окислы 222, 249
- Окраска кристалла 487
- Окружение координационное 401
- Оксиды 243, 252
- Оксиды двухвалентных металлов 358
- Оксид лития Li_2O 358, 389, 391
- Оксид циркония ZrO_2 235
- Октаэдр 18, 33, 116, 186, 343, 355
- Оливиновая лента 426
- Оливин $(\text{Mg, Fe})_2[\text{SiO}_4]$ 419, 424
- Онтогеня 216
- Опал SiO_2 224
- Операции антисимметрии 138, 140
- Операции симметрии
II рода 91, 283
I рода 91, 280
мнимые 281
- результатирующие 79
удваивающие 229
- Операция антитождества 140
- Операция переноса 263
- Описание кристаллической
структуры 310
- Оптическая спектроскопия 522
- Опыт Кундта 490
- Опыт Лауэ 502, 508
- Ортоклаз $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ 230, 449, 450
- Оргосиликаты (незосиликаты) 423,
424
- Ортотетраэдр 374, 421, 424
- Оси
антисимметрии 138
симметрии 108
бесконечных порядков 36, 458
винтовые 280, 281, 283
высшего порядка 53, 116, 266
диагональные 117
зеркально-поворотные
(зеркальные) 37, 55, 57, 77, 92, 107,
114, 116
инверсионные 36, 55, 57, 77, 92, 107,
113
координатные 78
кристаллографические 108
низшего порядка 53
обозначения 131
поворотные 23, 49, 78
простые 58
результатирующая 92, 104
сложные 36, 58
электрические 492
- Особые точки инверсионных осей 334
- Ось
антисимметрии 138
винтовой дислокации 211
зоны 66
нейтральная (серая) 138
оптическая 478, 479
- Отдельность 231

- Относительная шкала твердости
(шкала Мооса) 466
Отражение полное внутреннее 476
Очистка веществ 236
- П**
- Пакет
двухслойный 443
пирофиллитовый 443
тальк-пирофиллитовый 446
трехслойный 442
- Палеомагнитология 496
Парагонит $\text{NaAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$ 445
Параллелепипед 264
Параллелепипед повторяемости 264,
268, 269, 272
Параллелограмм повторяемости 264,
268
Параллелоэдр 37
Парамагнетики 494
Параметры
(константы) решетки 227, 254, 270
границ 146
узловых сеток 147
элементарной ячейки 311, 353
- Параморфизм 408
Параморфоза (псевдоморфоза) 408
Парацельс 29
Парменид 17
Педион. См. Моноэдр
Пентагон-додекаэдр (пентагон-
дигексаэдр) 188, 192, 219, 230
Пентагон-триоктаэдр (24-гранный
гироэдр (осевик), пентагон-
тетрагексаэдр) 192
Пентагон-тритетраэдр (12-гранный
гироэдр (осевик), пентагон-
дигексаэдр) 192
Перекристаллизация 201
Перекрывание
атомных орбиталей 314
валентных орбиталей 312
Перемешивание раствора 239, 240
Перемножение матриц 86
Пересыщение раствора 202, 206, 238,
239, 243, 244, 246
Переход
деформационный 448
полиморфный 465
реконструктивный 449
Переходные металлы 494
Периклаз MgO 358, 391
Периодическая система Менделеева
417
Периодичность кристаллического
вещества 265
Периодичность узора 264
Периоды идентичности
пространственной решетки 123, 264
Период повторяемости слоев 345
Перовскит CaTiO_3 322, 367
Пертиты 415
Петрография 260
Пиктолиты 448
Пинакоид 179, 180, 182, 184.
См. Призма дигональная
Пирамида
n-гональная 177, 179
ди-n-гональная 179
дигональная. См. Диэдр осевой
ромбическая 179
Пирамиды роста граней 216, 217
Пирит FeS_2 39, 219, 222, 392, 410, 494
Пироксеноиды 438
Пироксены 419, 436
Пиролюзит MnO_2 222
Пирофиллит $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ 417,
443, 446
Пифагор 11
Плагиоклазы 230, 422, 449, 450
Пластичность 212, 466
Пленки
монокристаллические 255
поликристаллические
мелкозернистые 255
эпитаксиальные 228, 246, 253, 259

- Плеохроизм 487
Плиний Старший 28
Плоскогранность 28
Плоскости симметрии 14, 20, 21, 23, 36, 78
 апофемальные 114, 330, 331, 332
 взаимодействие 105
 двойниковые 259
 диагональные 114, 115, 116
 зеркальные 53, 54, 77, 346
 координатные 115, 332
 обозначения 120, 131, 285, 293
 скользящего отражения 280, 283, 284, 285, 288, 332, 350
Плоскость
 антисимметрии 136
 скольжения 473
 срастания 228, 229
Плотнейшая упаковка 312, 313, 316
 гексагональная 327, 345, 362, 367, 369, 424
 идеальная 393
 кубическая 327, 345, 356, 360, 391
 многослойные 327, 329, 345, 346, 347, 348, 352, 353, 355, 358, 359, 364, 371, 374, 375
 обозначение 345
 топазовая 426
Плотность 310, 313, 457, 460, 464
 дислокаций 211
 идеального монокристалла 310
 определение 465
 рентгеновская 310
 ретикулярная 46, 212, 467, 469
 электронная 315, 317, 405
Поваренных А. С. 262
Поверхность
 волновая 478
 коэффициентов растяжения (сжатия) 470
Поворот винтовой 281
Погасание 485
Подгруппа группы симметрии 89, 135, 137, 138
Подложка 254, 255
Подсингония тригональная 129
Позиция точки (атома)
 дивариантная 300, 303
 инвариантная (нонвариантная) 300
 моновариантная 300, 303
 нонвариантная 299
 тривариантная 300
Показатель преломления 47, 476, 480, 482
 абсолютный 476
Полевые шпаты 322, 411, 415, 417, 419, 423, 448, 449, 466
Поликристаллы 236
Полимеризация 423, 424
Полиморфизм 406, 407, 412
 двухмерный 413
Полинг Л. 261, 343
Политипия 406, 411, 412
Политипы 447
Полиэдр (многогранник)
 анионный 422
 Вороного–Дирихле 317
 координационный 307, 309, 318, 336, 401
Положение грани 176
 общее 175
 частное 175
Полупроводниковые кристаллы 249, 315
Получение искусственных кристаллов 204
Получение пленок Si 255
Полос
 дуги 95
 направления 61
 плоскости проекции 198
Поляризатор 484
Поляризация 489, 492
Полярность (ионность) связи 319
Порошкограмма 515, 517

- Порядок
 винтовой оси 281
 оси симметрии 49, 51, 101, 109, 266
 отражения 38, 505
 подгруппы 89
 пространственной группы 300
 точечной группы 90, 135, 297, 302
- Последовательность слоев
 плотнейшей упаковки 346
- Построение Эйлера 94
- Потoki
 концентрационные 214
 тепловые конвекционные 215
- Правила
 взаимодействия элементов симметрии 91
 Полинга 401, 422, 423, 426
- Правило аддитивности 397
 Кюри–Вульфа 214
 локального баланса валентных усилий 426
 Магнуса-Гольдшмидта 402
 расщепления символов 169
 сложения индексов 169
- Правильная система точек (орбита)
 173, 299, 301, 303
 общая 301
 частная 303
- Правильные многоугольники 366
- Превращения полиморфные 408
 монотропные (необратимые) 408
 по структурному признаку 409
 энантиотропные (обратимые) 408
- Пределы изоморфных замещений 415
- Пределы устойчивости
 кристаллических структур 402
- Предел текучести 470
- Предел упругости 470
- Представление симметрических операций
 координатный метод 78
 метод преобразования
 координатной системы 80
 модельный способ 77
- Преломление лучей 476
- Преобразования координатных систем 80, 81
 симметрические 49
- Пресс гидравлический 247
- Призма
 n-гональная 177, 179, 182
 гексагональная 277
 ди-n-гональная 179, 182
 дигональная. См. Пинакоид
 Николя 476, 483, 488
 ромбическая 179, 181, 182
 тригональная 355, 378, 390
- Признаки типоморфные 41, 216, 232
- Примесь 211, 218, 252
 адсорбирующая 259
 изоморфная 219, 414
 механическая 219, 238
 поверхностно-активная 203
- Принцип
 дисимметрии Кюри (принцип суперпозиции) 215, 216, 266, 331, 344, 459
 Нейманна 459, 471
 симметрии 12
 электростатической валентности 426
- Проводимость ионная 212
- Проекция вектора сферическая 61
- Проекция кристалла
 аксонометрическая 197, 198
 гномостереографическая 59, 64, 74, 197
 границы 64, 68, 71, 74
 ортогональная 197, 198
 стереографическая 59, 61, 68, 74, 110
 вектора (направления) 62, 71, 73
 меридиана 71
 плоскости 62, 73, 197
 точки 71
 сферическая 59

- Проекция элементарной ячейки 293
Проецирование кристалла
 гноостереографическое 165
 стереографическое 165
Простая форма кристалла 173
 вывод 176, 185
 закрытая 174
 общая 135, 173
 основная кубической сингонии 186
 открытая 174
 характеристика 174
 частная 173
 энантиоморфная 183
Пространственная (федоровская)
 группа симметрии 37, 261, 287,
 324
 вывод 287, 288
 обозначения 121
 симморфная 289, 330
Пространственная решетка кристалла
 46, 53, 263
Пространство
 одномерное 263
 трехмерное 264
 двухмерное 264
Простые вещества 310
Процесс кристаллизации 203
Прюитт Ч. 400
Псевдоморфоза 409
Псевдосимметрия 24, 230
Пустоты в плотнейшей упаковке 331,
 339
Пфанн 249
Пьезоэлектричество 245, 462, 492
- Р**
- Равенство
 зеркальное (энантиоморфное) 136
 конгруэнтное 49
Радикалы 314
 кремнекислородные 425, 426, 438
 метасиликатные 432
Радиусы
 ван-дер-ваальсовы 404
 ионные 397
 ковалентные 403
 кристаллохимические 394
 металлические 396
 орбитальные 395
 эффективные 395, 396
Развертки слоевых линий 512
Раман Ч. В. 523
Ранг тензора 461
Раскристаллизация (зарухание) 224
Распад твердого раствора 415
Расплав 201
Расстояния
 межатомные 305
 межплоскостные 38, 213
 полярное 61, 69
 угловое 72
 узловые 147
Расстояния межатомные 39
Раствор
 водный низкотемпературный 239
 гидротермальный 243
 лабильный 237
 маточный 214, 217
 минералообразующий 218
 ненасыщенный 220
 неперемешиваемый 239
 пересыщенный 236
Растворимость веществ 201, 237
Растворитель 243, 246
Растяжение 466
Расширение группы симметрии 89
Ребра
 кристалла 46, 220
 ячейки 269, 274
Регенерация 221, 222
Режим роста кристалла
 динамический 236
 статический 236
Рекристаллизация 473

- Рельеф
отрицательный 483
положительный 483
- Рентген В. К. 38, 474, 498
- Рентгеновское излучение 38, 499
белое (полихроматическое) 500, 501, 508
характеристическое (монокроматическое) 500, 501, 508, 510, 513
- Рентгенограмма 507
вращения (качания) 512
- Рентгенография минералов 513
- Репер координатный 269
ортогональный 83
- Рефрактометр 476
- Решетка
Браве 304
гранцентрированная 325
непримитивная 268
примитивная 268
ромбоэдрическая 348
дифракционная 502
кристаллическая 266, 267, 269, 274, 276, 278, 287
пространственная (параллелепипедальная) 35, 50, 264
- Рингвуд А. Е. 429
- Роговая обманка 262, 441
- Родохрозит $MnCO_3$ 407
- Розенханит $Ca_3[Si_3O_8(OH)_2]$ 432
- Розетка твердости 467
- Ромбододекаэдр 186, 189, 306
- Ромбоэдр 33, 184, 193, 219, 227
- Роме де Лиль 31, 218
- Рост граней 218
нормальный 207
послойный 206
тангенциальный 206
- Рост идеального кристалла 205
- Рост кристалла 43, 237
автоэпитаксиальный (гомоэпитаксиальный) 254
гетероэпитаксиальный 254
из паровой фазы 254
из растворов 238
ориентированный 254
послойный 205
спиральный 210
- Рубин Al_2O_3 43, 44, 204, 235, 243, 487
- Рутил TiO_2 223, 235, 409, 449
- Ряд
диагональный Гольдшмидта–Ферсмана 417
изоморфный 422, 443
морфотропный 406
оливинов 414, 425, 465
узловой 46, 147, 263, 269, 273
эквивалентных точек 263
- С**
- Садка солей 224
- Самоогранение кристаллов 29, 48
- Самоочищение вещества 455
- Санидин 449
- Сапфир Al_2O_3 44, 204, 251, 252, 254, 258
- Сахар 224, 236, 239, 491
- Сверхрешетки 255
- Свойства кристаллов
векторные 460, 462, 492
диэлектрические 313
магнитные 245, 493
механические 466
оптические 475
пьезоэлектрические 245
сегнетоэлектрические 246
скалярные 460, 462
тензорные 460, 461
тепловые 474
ферромагнитные 494
физические 211, 260, 261, 456, 457
фотохромные 245
электрические 489
- Связь химическая 261, 263, 312
ван-дер-ваальсова 316, 319, 321, 322

- водородная 317
донорно-акцепторная 316
ионная (гетерополярная) 313, 314, 315, 341, 344, 472
ковалентная 316
ковалентная (гомеополярная) 314, 315, 316, 341, 403, 471
металлическая 312, 319, 325, 341, 344, 471
молекулярная 316
направленная 317
ненаправленная 313, 338
ненасыщаемая 313, 338
остаточная 316
сферически симметричная 312
химическая 261, 263, 312
- Сдвиг 466
- Севергин В. М. 10
- Сегнетова соль 239, 493
- Сегнетоэлектрические кристаллы 239, 252
- Селениды 495
- Селитра NaNO_3 227, 239, 414
- Сенармон Г. 243, 474
- Сера S 59, 67, 201, 257, 315, 408, 490
- Серебро Ag 222, 262, 354, 391, 472, 494
- Сетка
атомная 212, 227
Болдырева 69
Вульфа 69, 70, 75
графитовая 366
Кеплера 366
кремнекислородная 442
параллелограмматическая 52, 264
полярная 68
узловая 46, 50, 264
- Сетка узловая 46, 50
- Сжатие 466
лантаноидное 417
- Сидерит FeCO_3 407
- Силикаты 40, 242, 418, 432, 443
алюминия 421
каркасные 424, 447
кольцевые 433
ленточные 424, 439
островные 424
слоистые 424
цепочечные 424
- Силы
нормальные 212
тангенциальные 212
электростатического взаимодействия 313
- Символика
Белова 345
Браве 50, 55, 131
Германна–Могена 130, 131, 134, 288
Шенфлиса 119, 131, 289
- Символы кристаллографические 146
ребер кристаллов 157
Шлефли 366
границ кристалла 84, 146, 149, 150, 152, 158
миллеровские 156
четырёхиндексные 158
- Симметричная статистика минералов 262
- Симметрия 10, 11, 12, 16, 457
билатеральная (двухсторонняя) 12
величина 297, 300, 333
вершинного узла 274
внешней формы кристаллов 48
геологических образований 14
границ 219, 220
границ, собственная 194
двойников 232
зеркальная 12
ионных кристаллов 313
исходной фигуры 266
конуса 23, 216, 461
кристалла 47
кристаллического пространства 45, 48
листка 23
многоцветная 135

- плотнейших упаковок 329, 330, 336, 344, 345, 346
плотности 466
позиции атома 299
простой формы, собственная 179
пространственных решеток 266, 267, 268
ромашки (радиально-лучистая) 23
собственная грани 194
среды 215
структур кристаллов 263, 288, 324, 349
физических свойств 459, 462
цилиндра 216
шара 216
- Сингония (кристаллографическая система) 123, 124, 125, 126, 127, 130
- Система
многокомпонентная 245
параллелепipedальная 266
параллелограмматическая 50
- Система координатная (репер)
кристаллографическая 83
непрямоугольная 84
ортогональная (орто-нормированная) 461
преобразование 80
прямоугольная 78
угловые характеристики 122
- Система эквивалентных точек. См. Правильная система точек (орбита)
- Системы
атомных радиусов 396
ионных радиусов 400
ковалентных радиусов 396
кристаллографические 36
межмолекулярных (ван-дер-ваальсовых) радиусов 396
- Ситалл 419
Сито молекулярное 451
Скаленоэдр 185, 427
Скачок морфотропный 407
Скольжение 471
- Скорость роста 226, 245
Скорость роста грани 206, 219
нормальная 213
тангенциальная 212
- Слиток 224
поликристаллический 248
- Сложение индексов почленное 168
- Слой
адсорбционный 218, 238, 254
антикорундовый 376
антишпинелевый 373
брусит-гипбситовый 446
бруситовый 442, 446
гипбситовый 443
диоктаэдрический (корундовый) 443
плотноупакованный (плотнейший) 326
тетрагональной симметрии 325
триоктаэдрический 443
шпинелевый 373
- Слюды 246, 412, 419, 468
диоктаэдрические 447
триоктаэдрические 447
хрупкие 446
- Смесь изоморфная 414
Смитсонит $ZnCO_3$ 407
Снежинки 222
- Совершенные формы кристаллов 221
- Содалит $Na_8[Al_6Si_6O_{24}](OH)_2 \cdot H_2O$ 245, 451
- Соли поликремниевых кислот 423
- Сопряженная замена 416
- Сочетания элементов симметрии 91
- Слайность 47, 231, 316, 441, 443, 446, 466, 468
весьма совершенная 468
несовершенная 468
совершенная 361, 468
- Спектр
оптический 486
рентгендифракционный 517
- Специй 243

- Способы задания пересыщения 236
Способ перекрестного умножения 164
Спрединг 15
Срастания кристаллов
 автоэпитаксические 228
 двойниковые 228
 закономерные 226
 эпитаксические 227
Среда прерывистая (дискретная) 457
Сростки кристаллов (агрегаты) 224
 закономерные 224
 незакономерные 224
 параллельные 226
Стабилизатор 174
Ставролит $Al_2Fe^{2+}[O_{12}SiO_4]_2$ 227, 230
Стекло жидкое 242
Стенон Н. (Стенсен Н.) 31, 195
Стереограмма кристалла 62, 197
СТИШОВИТ SiO_2 449
Сторона сферического угла 95
Стороны сферического треугольника 96
Странский И. Н. 205, 207
Строение
 зональное 217
 кристалла 260
 молекулы воды 452
 секториальное 216
Стронцианит $SrCO_3$ 230, 407
Структура кристаллов 45
 гетеродесмическая 319, 469
 гомодесмическая 319, 322
 каркасная 322
 координационная 423
 островная 320
 слоистая 322
 смешаннослойная 447
 столбчатая 226
 цепочечная 321
Структурный анализ кристаллов 261
Структурный тип 391, 392
Структурный типоморфизм минералов 452
Структуры
 антифлюоритовые 358, 389
 благородно-газовых элементов 338
 льда 452
 меди 39
 металлов 39, 338
 плоских сеток 206
Степень роста грани 207, 208
Сульфат лития Li_2SO_4 493
Сульфиды 358, 495
Сурик (Pb_3O_4) 490
Сфалерит ZnS 243, 245, 379, 469
Сфера
 координационная 305
 проекций 61
Сферокристаллы 224
Сферолиты 224, 225
- Т**
Таблица Менделеева 397
Таблица направляющих косинусов 83
Таленит $Y_3[Si_3O_{10}](OH)$ 432
Тальк $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$ 417, 442, 446, 466
Твердометр (склерометр) 467
Твердость 47, 313, 315, 316, 466
 абсолютная 467
Твердые растворы 219, 414, 418, 450
Тейлор Г. И. 210
Текстура 225
Тектоника литосферных плит 496
Тела Платона 17, 116
Тело однородное 46
Температура плавления 312, 315, 457, 460
Тензор 460, 461, 462, 470, 474, 479, 490, 492
 второго ранга 461
 косинусов 97
Лагранжа 89

- синусов 101
 Эйлера осевая 92, 93, 113, 115
 использование 108
 частные случаи 103, 105, 107
 Теория групп 87
 зарождения и роста кристаллов 205, 208
 математических множеств 87
 молекулярно-кинетическая 205, 207
 плотнейших упаковок 344
 поликремниевая 423
 решетчатого строения кристаллов 34
 симметрии кристаллов 87
 Теплоемкость 457, 460, 474
 Теплопроводность 47, 312, 457, 461, 474
 Термостат 240, 241
 Термоэлектричество 461
 Тертрат калия $K_3C_4H_4O_6 \cdot 0,5H_2O$ 493
 тетраэдрия 135
 Тетрагон-тетрагексаэдр 190
 Тетрагон-триоктаэдр (24-гранный дельтоэдр) 190
 Тетрагон-тритетраэдр (12-гранный дельтоэдр) 189
 Тетрахлорид водорода $SiCl_4$ 257
 Тетраэдр 18, 21, 116, 183, 184, 185, 186, 343
 кремнекислородный 322, 421
 Тетраэдрит $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ 227
 Течение ледников 473
 Тигель 246, 250, 254
 Типы дефектов 210
 Типы пространственных решеток (решеток Браве) 35, 271, 278, 288, 289
 Тип химической связи 311
 обменный 314, 316
 Тип химической формулы 305
 Титанат бария $BaTiO_3$ 246
 Титанат стронция $SrTiO_3$ 235
 Топаз $Al_2[SiO_4](F, OH)_2$ 216, 426, 466
 Тортвейтит $Sc_2[Si_2O_7]$ 430
 Точка инверсии симметрии 36, 54, 64
 Кюри 495
 общего положения 332
 Трансляции решетки 263, 265, 274
 координатные 272
 Трансляционные элементы микро-симметрии 287
 Трансляционные элементы симметрии 332
 Трансляционный вектор 264, 268
 Трапецоэдры 182, 184
 Тремолит $Ca_2Mg_5[Si_4O_{11}]_2(OH)_2$ 440
 Треугольник сагенитовый 227
 сферический 94, 95, 96, 97, 98, 108, 110
 Тригон-тетрагексаэдр 188. См. Пирамидальный куб
 Тригон-триоктаэдр. См. Пирамидальный октаэдр
 Тригон-тритетраэдр (тригон-дигексаэдр, пирамидальный тетраэдр) 190, 191
 Тригонометрия сферическая 95
 Тридимит SiO_2 449
 Триортосиликаты 424, 432
 Тройники 229
 Трубки рентгеновские 499
 Турмалин 217, 219, 223, 417, 435, 456, 491, 493
у
 Углы координатные 75
 Угол
 моноклинности 125
 оптических осей 481
 погасания 485
 сферический 95, 96, 97
 Удельное вращение 488
 Удельный вес 465, 467
 Узел решетки 264, 271, 272
 ячейки 271

- Узор
бесконечный закономерный 263
двухмерный 264
ледяной 222
одномерный (орнамент) 263
трехмерный 264
- Уоррен Б. 437, 440
- Упругость 462, 466
- Уравнение Брэгга–Вульфа 505, 508
- Уравнение плоскости 162, 163
- Урусов В. С. 262
- Условие ассоциативности 87
- Условие Брэгга–Вульфа 513
- Условие Лауэ 504, 508, 511
- Условие обратимости 87
- Условия кристаллизации 203
- Установка кристаллов
классическая (минералогическая) 125, 274
Миллера (трехосная) 152
нестандартная 289
рациональная (кристаллографическая) 125, 274
- Уточнение кристаллических структур 262
- Ф**
- Фаялит $\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$ 414, 416, 425, 465
- Федоров Е. С. 12, 35, 37, 45, 177, 197, 261
- Ферризманизм 494, 495
- Ферриты 252, 495
- Ферромагнетизм 494
- Ферсман А. Е. 48, 417
- Фианит ZrO_2 428
- Фигуры
антисимметричные 136
асимметричные 266
конгруэнтно равные 49, 91, 136
нейтральные (серые) 138
некристаллографические 116
плавления 474
растворения (травления) 219, 220
роста 219
смешанной полярности 140
энантиоморфные (зеркально равные) 49, 54, 91, 136
- Физика твердого тела 260, 456
- Флинт Е. Е. 197
- Флогопит $\text{Mg}[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{F}, \text{OH})$ 246, 446
- Флоренский П. А. 12
- Флотация 466
- Флуктуация 237
- Флюорит CaF_2 33, 223, 235, 246, 250, 307, 308, 309, 311, 358, 389, 456, 466, 468
- Фойт В. 459
- Фольмер М. 205
- Форма Земли 17, 19, 21
- Форма кристалла
вершинная 222
внешняя 260
идеальная 172
искаженная 214
ложная 193
равновесная 203
реберная 222
энантиоморфные (правые и левые) 488
- Формула структурная 422
- Формула Эйлера 174
- Формы кристаллов
отрицательные 194
положительные 194
совершенные 221
энантиоморфные 194
- Формы роста кристаллов 221
- Форстерит $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ 414, 416, 425, 465
- Франкенгейм М. Л. 36, 91
- Франк Ф. 208
- Фридрих П. 498
- Фронт кристаллизации 249
- Фториды 250, 495

Х

- Халькогениды 249
 Халькопирит CuFeS_2 227
 Хеш Г. 135
 Химический состав минералов 260
 Хлориды 242, 250, 406, 495
 Хлористый аммоний 222
 Хлорит 412, 446
 Ход винтовой оси 281
 Холмики роста 219
 Хочкин Д. 42
 Хризотил-асбест $\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$ 444
 Хромофор 487
 Хрупкость 313, 470

Ц

- Цвет кристаллов 486
 Цемент 419
 Центры зарождения кристаллов 238
 Центр инверсии (точка симметрии) 20, 36, 54, 61, 77, 107, 113, 114, 131, 266, 267, 333, 346
 Цеолиты 223, 423, 451
 Цепи связи периодические 213
 Цепочки кремнекислородные 436, 437, 438
 Церуссит PbCO_3 407
 Цинкит ZnO 243, 245
 Цинковая обманка ZnS 39, 364
 Циркон $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$ 427

Ч

- Чернов А. А. 258
 Четверники 229
 Число координационное (КЧ) 305, 312, 313, 315, 317, 318, 328, 329
 Число степеней свободы 297
 Число формульных единиц (Z) 309, 357

Ш

- Шаскольская М. Б. 207

- Шафрановский И. И. 21, 262
 Шеелит CaWO_3 235, 246, 250, 321
 Шеннон Р. 397
 Шенфлис А. 37, 261
 Шеррер П. 508
 Шестерники 230
 Шихта 243
 Шкала твердости Мооса 466
 Шпинель MgAl_2O_4 204, 246, 391, 487
 Штриховка граней 194, 219
 Шубников А. В. 26, 43, 136, 194, 226

Щ

- Щетка кристаллов 225, 226

Э

- Эвдиалит 435
 Эгирин $\text{NaFe}^{3+}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ 437
 Эйлер Л. 95
 Эйнштейн А. 12
 Эквивалентность атомных позиций 263
 координатных направлений 129
 Электрокристаллизация 242
 Электронная плотность распределение 263
 Электронная проводимость 314
 Электронограф 519
 Электронография 519
 Электропроводность 212, 312, 313, 457, 462, 490
 Электропроводность удельная 461
 Электросопротивление металлов 211
 Элементарная ячейка (ячейка Браве) 269
 Элементарный угол поворота 49, 281
 Элементы
 благородно-газовые 313, 319, 339, 404, 494
 инертно-газовые 316
 Элементы симметрии 36, 49, 53, 77, 263, 265
 макросимметрии 36, 77, 263, 265

- Элементы симметрии II рода 53
Элементы симметрии трансляционные 37
Элементы сферического треугольника 97
Элемент симметрии 36, 49, 77, 263, 265
 двойнивающий 229
 обратный 87
 подрешеточный 302
 порождающий 88, 134, 284, 288, 293, 330, 334
 простой 55
 результатирующий 91
 сложный 55, 92
 трансляционный 37, 280, 332
 эквивалентный 59
Эли де Бомон 21
Эллипсоид
 вращения 19, 20, 475
 трехосный 19, 475
Эллис В. К. 258
Энантиоморфизм 136
Энергия кристалла свободная 324
 межмолекулярных сил 317
 притяжения 312
Энстатит $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ 437
Эпикур 28
Эпитаксия 43, 227
Эффект Мессбауэра 526
 пироэлектрический 490
 пьезоэлектрический 492
Эшер М. 294
- Я**
- Ячейка
 двухмерной решетки 264
 трехмерной решетки 264
Ячейка Браве 276
 ортогональная 277
 основная 271
 примитивная 271
 центрированная 271, 272, 274, 277

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Банн Ч.* Кристаллы. Их роль в природе и науке. — М.: Мир, 1970.
2. *Белов Н. В.* Структура ионных кристаллов и металлических фаз. — М.: Изд-во АН СССР, 1947.
3. *Белов Н. В.* Очерки по структурной кристаллографии и федоровским группам симметрии. — М.: Наука, 1986.
4. *Бокий Г. Б.* Введение в кристаллохимию. — М.: Изд-во МГУ, 1954.
5. *Бокий Г. Б.* Кристаллохимия. — М.: Наука, 1971.
6. *Вайнштейн Б. К.* Современная кристаллография. Т. 1. — М.: Наука, 1979.
7. *Васильев Д. М.* Физическая кристаллография. — М.: Metallurgy, 1972.
8. *Вейль Г.* Симметрия. — М.: Наука, 1968.
9. *Егоров-Тисменко Ю. К., Литвинская Г. П., Загальская Ю. Г.* Кристаллография. — М.: Изд-во МГУ, 1992.
10. *Егоров-Тисменко Ю. К., Литвинская Г. П.* Теория симметрии кристаллов. — М.: ГЕОС, 2000.
11. *Загальская Ю. Г., Литвинская Г. П., Егоров-Тисменко Ю. К.* Геометрическая кристаллография. — М.: Изд-во МГУ, 1986.
12. *Зоркий П. М.* О фундаментальных понятиях химии // СОЖ, 1996. — № 9. — С. 47–56.
13. *Ковба Л. М., Трунов В. К.* Рентгенофазовый анализ. — М.: Изд-во МГУ, 1976.
14. *Либау Ф.* Структурная химия силикатов. — М.: Мир, 1988.
15. *Попов Г. М., Шафрановский И. И.* Кристаллография. — М.: Высшая школа, 1972.
16. *Пуцаровский Д. Ю.* Рентгенография минералов. — М.: Геоинформ-марк, 2000.
17. *Сонин А. С.* Беседы по кристаллофизике. — М.: Атомиздат, 1976.
18. *Урусов В. С.* Теоретическая кристаллохимия. — М.: Изд-во МГУ, 1987.
19. *Урусов В. С.* Твердые растворы в мире минералов // СОЖ, 1996. — № 11. — С. 54–60.

20. Чернов А. А. и др. Современная кристаллография. Т. 3. — М.: Наука, 1980.
21. Чупрунов Е. В., Хохлов А. Ф., Фаддеев М. А. Кристаллография. — М.: Изд-во физико-математической литературы, 2000.
22. Шафрановский И. И. История кристаллографии в России. — М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1962.
23. Шафрановский И. И. Симметрия в природе. — Л.: Недра, 1968.
24. Шафрановский И. И., Плотников Л. М. Симметрия в геологии. — Л.: Недра, 1975.
25. Шубников А. В. Симметрия и антисимметрия конечных фигур. — М.: Изд-во АН СССР, 1951.
26. Шубников А. В., Концик В. А. Симметрия в науке и искусстве. 2-е изд. — М.: Наука, 1972.
27. International Tables for Crystallography. 3d rew. — Boston; London: Ed. V. A. Kluwer, 1992.
28. Shannon R. D., Prewitt C. T. Effective ionic radii in oxides and fluorides // Acta Cryst., 1969. — V. 25. — P. 925–946.

Дополнительная литература

1. Белов Н. В. Систематика плотнейших и плотных упаковок // ДАН, 1939. Т. XXIII. — С. 171–175.
2. Блатов В. А., Серезжин С. Н. Координационные числа атомов // СОЖ, 1999. — № 7. — С. 91–97.
3. Бокий Г. Б. Число физически различных форм кристаллов // Труды лаборатории кристаллографии АН СССР, 1940. — Вып. 2. — С. 13–37.
4. Вернадский В. И. Кристаллография. Избранные труды. — М.: Наука, 1988.
5. Галиулин Р. В. Голоэдрические разновидности простых форм кристаллов // Кристаллография, 1978. — Т. 23, вып. 6. — С. 1125–1133.
6. Жислин Г. М. Теорема Эйлера для многогранников // СОЖ, 1999. — № 6. — С. 116–122.
7. Кантор Б. З. Минерал рассказывает о себе. — М.: Недра, 1985.
8. Козлова О. Г. Рост и морфология кристаллов. 3-е изд. — М.: Изд-во МГУ, 1980.
9. Короновский Н. В. Магнитное поле геологического прошлого Земли // СОЖ, 1996. — № 6. — С. 65–73.
10. Костов И. Кристаллография. — М.: Мир, 1965.
11. Краснов Н. И., Петрова Т. Г. Генезис минеральных видов и агрегатов. — СПб.: Невский курьер, 1997.

12. *Литвинская Г. П., Загальская Ю. Г., Галиулин Р. В., Коваленко В. С.* О матричной записи кристаллических классов в репере Браве / Проблемы кристаллологии. — М.: Изд-во МГУ, 1971. — С. 284–288.
13. *Маликов А. В.* Симметрия Триединого — ключ к тайнам Вселенной и жизни / Творение. Эволюция. Минералы (Симметричный аспект). — М., 1993. — С. 4–51.
14. *Маэно Н.* Наука о льде. — М.: Мир, 1988.
15. *Поллинг Л.* Природа химической связи. — М.–Л.: Изд-во химической литературы, 1947.
16. *Стенон Н.* О твердом, естественно содержащемся в твердом. — М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1957.
17. *Урусов В. С.* Принцип минимума структурной диссимметризации и его нарушение резкими новыми минералами // ДАН, 2002. — Т. 386, № 3. — С. 379–383.
18. *Шаскольская М. П.* Кристаллы. — М.: Наука, 1985.
19. *Шафрановский И. И.* История кристаллографии. С древнейших времен до начала XIX столетия. — Л.: Наука, 1978.
20. *Шафрановский И. И.* Кристаллография. XIX век. — Л.: Наука, 1980.
21. *Escher M. C.* The graphic work. — L.: Oldbourne press, 1961.
22. *Goldschmidt V.* Atlas der Kristallformen (9 volumes). — Heidelberg: Universitätsverlag GmbH, 1913–1923.
23. *Heesch H.* Über die vierdimensionalen Gruppen des dreidimensionalen Raumes // Z. Krist., 1930. — Bd. 73. — S. 325–345.

Приложение

ПЛАН ОПИСАНИЯ МОДЕЛЕЙ КРИСТАЛЛОВ

1. Определить симметрию кристалла:
 - ◆ *категорию*: высшую, среднюю или низшую (привести характеристику эквивалентности координатных направлений a, b, c);
 - ◆ *синголию*: кубическую, гексагональную (тригональную подсинголию), тетрагональную, ромбическую, моноклинную или триклинную (дать характеристику угловых величин α, β, γ между координатными направлениями).
2. Записать *класс (группу) симметрии* в символах Браве, Шенфлиса и Германна–Могена (в международной символике).
3. Вычертить стереографическую проекцию класса симметрии и обозначить на ней направления выбранных координатных осей X, Y и Z .
4. На стереографическую проекцию класса симметрии нанести *гномостереографические проекции граней* кристалла, обозначив грани каждой простой формы одинаковыми цифрами.
5. Дать *характеристику простым формам* кристалла:
 - ◆ количество граней;
 - ◆ частная или общая простая форма;
 - ◆ закрытая или открытая простая форма.
6. *Проиндексировать грани* каждой простой формы (т. е. определить индексы h, k, l).
7. Привести *название каждой простой формы*, участвующей в огранке кристалла.
8. *Назвать класс симметрии* (по общей простой форме).

ПЛАН ОПИСАНИЯ МОДЕЛЕЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

1. *Выделить* в модели кристаллической структуры *ячейку Браве* (элементарную ячейку).
2. *Определить синголию* и записать константы элементарной ячейки: параметры a, b, c и угловые характеристики α, β, γ .
3. *Определить тип решетки Браве*: примитивный — P , боко- или базоцентрированный — A, B или C , объемноцентрированный — I , гранецентрированный — F или ромбоэдрический (дважды объемноцентрированный) — R .

4. Сосчитать, сколько атомов различных типов приходится на одну элементарную ячейку. Определить (или подтвердить) тип формулы соединения.

5. Рассчитать число формульных единиц Z .

6. Определить координационные числа (КЧ) атомов каждого сорта. Проверить формулу соединения по взаимной координации атомов.

7. Назвать координационные многогранники (КМ) — координационные полиэдры (КП).

8. Привести словесное описание структуры; если возможно, то описание дать в терминах плотнейших упаковок (указать слойность упаковки и мотив заполнения в ней тех или иных пустот).

9. Выделив координационные многогранники вокруг атомов, указать характер их сочленения.

10. По приведенному описанию нарисовать кристаллическую структуру в плане, выделив контуры элементарной ячейки и обозначив высоты (координаты z) всех атомов.

РЕКОМЕНДУЕМЫЙ НАБОР КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Cu (Ау, Аg, Pt), Mg, α -, β -, γ -Fe, C (α -, β -графит), BN (борнитрид), C (алмаз, лонсдейлит), модификации ZnS (сфалерит, вюрцит), CsCl, NaCl (галит) = MgO (периклаз) = PbS (галенит), NiAs (никелин) = FeS (ширротин), CaF₂ (флюорит), Li₂O, модификации TiO₂ (рутил, брукит, анатаз), модификации CaCO₃ (кальцит, арагонит), модификации FeS₂ (пирит, марказит), MoS₂ (молибденит), CO₂, модификации CdI₂ = Mg(OH)₂ (брусит), Cu₂O (куприт), CaTiO₃ (перовскит).

Силикаты: (Mg, Fe)₂[SiO₄] (оливин), Ca₃Al₂[SiO₄] (гранат), Zr [SiO₄] (циркон), Al₂[SiO₄](F, OH)₂ (топаз), Zn₄[SiO₄](OH)₂·2H₂O (каламин = гемиморфит), BaTi[Si₃O₉] (бенитоит), Be₃Al₂[Si₆O₁₈] (берилл), Cu₆[Si₆O₁₈]·6H₂O (диоптаз), MgCa[Si₂O₆] (диопсид), Ca₃[Si₃O₉] (воластонит), Ca₂Mg₅[Si₄O₁₁]₂(OH)₂ (тремолит), Al₂[Si₂O₅](OH)₄ (каолинит), Mg₃[Si₂O₅](OH)₄ (серпентин), Al₂[Si₄O₁₀](OH)₂ (пирофиллит), Mg₃[Si₄O₁₀](OH)₂ (тальк), KAl₂[Si₃AlO₁₀](OH)₂ (мусковит), K(Mg, Fe)₃[Si₃AlO₁₀](OH)₂ (биотит), CaAl₂[Si₂Al₂O₁₀](OH)₂ (маргарит), KMg₃[Si₄O₁₀](OH)₂ (флогопит), модификации SiO₂ (α -, β -кварц, тридимит, кристобалит), K[Si₃AlO₈] (ортоклаз), H₂O (лед).

Ю. К. ЕГОРОВ-ТИСМЕНКО

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ И КРИСТАЛЛОХИМИЯ

В учебнике в краткой и доступной форме изложены современные представления основ классической кристаллографии, кристаллохимии, кристаллофизики: симметрия, морфология и структуры кристаллов, физические свойства и связь со строением кристаллов, основы учения о росте, особенностях реальных кристаллов, а также методы исследования кристаллов. Учебник содержит задачи и упражнения, охватывающие широкий круг вопросов кристаллографии. Отвечает государственным образовательным стандартам.

Для студентов геологических специальностей университетов и других высших учебных заведений, осваивающих как краткий, так и расширенный курс «Кристаллография и кристаллохимия».

ISBN 5-98227-095-4



9 785982 270955