

ЛЕНИНГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ А. А. ЖДАНОВА

---

О. М. АНШЕЛЕС

# НАЧАЛА КРИСТАЛЛОГРАФИИ

*Допущено Министерством высшего образования СССР  
в качестве учебника для геологических специальностей  
государственных университетов и высших  
технических учебных заведений*



ИЗДАТЕЛЬСТВО  
ЛЕНИНГРАДСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ОРДЕНА ЛЕНИНА УНИВЕРСИТЕТА  
ИМЕНИ А. А. ЖДАНОВА  
ЛЕНИНГРАД  
1 9 5 2



*Посвящаю свой труд  
светлой памяти  
великого учителя —  
ЕВГРАФА СТЕПАНОВИЧА  
ФЕДОРОВА*



*Е. С. ФЕДОРОВ*

## ПРЕДИСЛОВИЕ

За последние десятилетия мы являемся свидетелями крупнейшего прогресса в науке о кристаллах. Прогресс этот вызван переломом в кристаллографии, начавшимся еще в конце прошлого века и связанным с именем основателя современной кристаллографии — Евграфа Степановича Федорова. Именно Федоров перенес центр тяжести в нашей науке с описания внешней формы кристаллов на изучение их внутреннего строения и на отыскание связи между строением и свойствами кристаллов, в том числе связи между строением и их формой. На подготовленной Федоровым основе возникли и быстро развиваются на наших глазах рентгеноструктурный анализ кристаллов и современная кристаллохимия, уже теперь почти выделившаяся в самостоятельную дисциплину.

Однако развитие любой науки не только ведет к ее расчленению, но и к более тесному контакту с другими ближайшими науками. Это имело место и в данном случае. Структурный анализ кристаллов и кристаллохимия еще более сблизили кристаллографию с физикой и химией и содействуют развитию последних. Они способствуют изучению строения и свойств молекул, изучению и предвычислению физических свойств кристаллических тел.

Развитие кристаллографии и минералогии привело к разделению этих наук и вместе с тем создало между ними более тесную и более глубокую связь. Если до этого главным связующим звеном между указанными науками служило изучение внешней формы кристаллов, то теперь, в наше время, без структурной минералогии, находящейся в неразрывной связи со структурной кристаллографией, не может решаться большинство вопросов минералогии, в том числе и вопросы генетической минералогии.

Земная кора на 95% кристаллическая; поэтому не только минералогии, но и другим наукам, предметом изучения которых является земная кора, приходится иметь дело с кристаллическими телами. Можно предвидеть, что в ближайшее время наиболее крутой и плодотворный подъем в развитии всех геолого-минералогических наук будет происходить путем все более глубокого внедрения в них дисциплин кристаллографических.

Новейшие достижения физики и химии, основанием которых является изучение строения атома, оказывают влияние тем или иным путем на все естественно-исторические науки. В область геолого-ми-

нералогических наук эти достижения внедряются именно посредством кристаллографии. Уже теперь кристаллохимия (а тем самым и структурный анализ) является одной из основ важнейшей геологической дисциплины — геохимии, которая особенно большую роль играет в цикле геохимических дисциплин — в учении о полезных ископаемых, минералогии и петрографии.

Кристаллография по своему содержанию близка к наукам физическим и химическим, но наиболее разносторонне используется геолого-минералогическими дисциплинами, в среде которых она возникла и где чаще всего и развивается. Причина этому опять-таки, конечно, в том, что геолого-минералогические дисциплины имеют дело почти исключительно с телами кристаллическими. Рентгеноструктурный анализ широко используется до сих пор в отношении кристаллов — минералов. Кристаллохимия больше, чем в химии и физике, используется в геолого-минералогических дисциплинах.

В проблемах кристаллогенезиса, в разработке методов выращивания кристаллов для промышленности кристаллография тесно соприкасается с физической химией; но и здесь интересы геолого-минералогических наук более разносторонни. Если вопросы формы кристаллов в химии и физике не играют сколько-нибудь заметной роли, то в геолого-минералогических дисциплинах их решение имеет не только большое теоретическое, но и весьма существенное практическое значение. В связи с вопросом о зависимости формы кристаллов от их строения и внешних условий кристаллизации решается вопрос об условиях возникновения тех или иных минералов, в том числе полезных ископаемых, т. е. вопросы поискового характера.

Методы кристаллографического исследования вещества — гониометрические, кристаллооптические и рентгеновские (метод порошков) — самые точные и дающие наиболее четкие результаты — только начинают входить в обиход химии и физики; между тем никакое изучение горных пород и минералов, в частности полезных ископаемых, уже многие десятки лет не обходится без кристаллооптического и рентгеновского исследования, особенно первого из них. С началом применения иммерсионного метода к исследованию осадочных горных пород кристаллооптические методы стали незаменимы и в геологии как таковой. Достаточно сказать, что в настоящее время исследования при помощи поляризационного микроскопа играют весьма существенную, а часто и доминирующую роль в решении таких вопросов геологии, как корреляция осадочных образований, вопросов палеогеографии и пр.

Повторяем, в противоположность тому, как это нередко представляют, связь кристаллографии с геолого-минералогическими дисциплинами в отношении ее использования в настоящее время более разносторонняя, чем связь ее с химией и физикой.

Предлагаемый краткий начальный учебник кристаллографии рассчитан для студентов I—II курсов вузов и втузов любых специальностей, но главным образом — специальностей геолого-минералогических факультетов.

Учебник составлен целиком на основе учения о кристаллах Федорова. Это единственная, по нашему мнению, здоровая основа для современной кристаллографии.

По Федорову, каждый кристалл образован совокупностью материальных единиц, связанных друг с другом элементами симметрии

одной из выведенных им 230 пространственных групп симметрии или из нескольких таких совокупностей. Каждая совокупность представляет так называемую *правильную систему точек* Федорова. В настоящее время известно, что материальными единицами, образующими такие правильные системы точек, являются атомы, ионы или молекулы.

Во всякой правильной системе точек имеются группы точек, связанных друг с другом только трансляциями. Такие совокупности материальных точек образуют так называемые *пространственные решетки*. Другие элементы симметрии в правильных системах точек могут и отсутствовать, но трансляции имеются в расположении материальных единиц во всех кристаллах. Все кристаллы построены по закону пространственных решеток.

Закону пространственных решеток подчинены все основные свойства кристаллов, т. е. те свойства, которые присущи всем без исключения кристаллам. Этот закон является коренной, качественной особенностью кристаллов; он обусловлено особое кристаллическое состояние вещества, особая форма материи.

Неправильно считать, что закон пространственных решеток выводится только как частный случай федоровских правильных систем точек. Наоборот. Закон пространственных решеток является необходимой предпосылкой для установления наличия в строении кристаллов трансляций, для вывода закона симметрии кристаллов (как и вывода других геометрических законов кристаллографии), а следовательно, закон пространственных решеток является необходимой предпосылкой для вывода 32 видов симметрии кристаллов и 230 пространственных групп симметрии, а следовательно, — и для вывода правильных систем точек.

Федорову приходилось теоретически обосновывать эту необходимую для всего дальнейшего предпосылку. Вывод решетчатого строения кристаллов делался, исходя из закона однородности и анизотропности кристаллов (принимая, конечно, теорию атомного строения вещества).

Выход не может считаться вполне безупречным хотя бы потому, что понятие об однородности кристаллов становится достаточно определенным лишь в случае, если исходить из закона их решетчатого строения. Известно, кроме того, что существуют и некристаллические тела однородные и анизотропные. Уверенность в правильности закона решетчатого строения создавала подчиненность ему всех основных свойств кристаллов.

В наше время нет нужды теоретически выводить закон решетчатого строения кристаллов. Он доказан дифракцией рентгеновских лучей в кристаллах, тысячами рентгеноструктурных анализов кристаллов и вошел в повседневную научную практику как непреложный факт. Поэтому саму однородность и анизотропность, вместе с другими основными свойствами кристаллов, мы выводим как следствия закона решетчатого строения.

Строение кристалла является тем цементом, который естественно связывает все отделы кристаллографии в единое монолитное целое. Особенностью нашей науки, выделяющей ее из среды других естественно-исторических дисциплин и дающей ей право на самостоятельное существование, и является неразрывная связь чисто геометрических факторов с факторами энергетическими, теснейшее проникновение

друг в друга геометрических, физических и химических свойств кристалла.

Мы считали необходимым остановиться в самом начале более подробно, чем это принято в кратких учебниках, на основных свойствах кристаллов, дав предварительно определение понятию *основные свойства кристаллов*. Отсутствие определения создавало до сих пор в этом отношении нежелательный, по нашему мнению, разнобой. Мы сочли необходимым особо подчеркнуть качественную и специфические особенности кристаллов.

В данном кратком общем курсе кристаллографии охвачен преимущественно круг вопросов, связанных с законом пространственных решеток и «макросимметрией» кристаллов. Из специальных отделов, связанных с «тонкой структурой» кристаллов, большее место, чем другие, занимает глава по кристаллохимии как наиболее важная в настоящее время.

Глава по кристаллохимии целиком составлена В. А. Франк-Каменецким; за любезное согласие поместить ее в настоящем учебнике приношу ему свою благодарность.

За разнообразную помощь по составлению учебника приношу благодарность сотрудникам кафедры кристаллографии Ленинградского Государственного ордена Ленина университета им. А. А. Жданова.

Сентябрь 1951 г.

---



# Г Л А В А I

## КРИСТАЛЛЫ, ИХ ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА И СПЕЦИФИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ

---

...качественные изменения наступают не постепенно, а быстро, внезапно, в виде скачкообразного перехода от одного состояния к другому состоянию. наступают не случайно, а закономерно, наступают в результате накопления незаметных и постепенных количественных изменений.

*История Всесоюзной Коммунистической Партии (большевиков). Краткий курс, стр. 102.*

### § 1. Внешние особенности кристаллов

Кристаллография — наука о кристаллах. Но что такое сам кристалл? Прежде всего необходимо ответить на этот вопрос.

На рис. 1 изображены: *a* — кубик каменной, поваренной соли ( $\text{NaCl}$ ), *b* — шестигранная призма минерала берилла  $[(\text{SiO}_3)_6\text{Al}_2\text{Be}_3]$ , *c* — ромбоэдр минерала кальцита ( $\text{CaCO}_3$ ), *d* — кубооктаэдр квасцов  $[\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ . Все это кристаллы. Можно перечислить сотни и тысячи таких кристаллов, образовавшихся в земной коре или на земной поверхности, так называемых минералов, и «искусственных» кристаллов, получаемых в лабораториях или на заводах.

При взгляде на кристаллы, подобные изображенным на рис. 1, мы скажем, что *кристалл есть твердое тело, имеющее форму многогранника*. Такие многогранники ограничены плоскостями — *гранями*. Грани пересекаются по прямым линиям — *ребрам*. Точки пересечения ребер образуют *вершины*. Но сразу же не трудно прийти к заключению, что данное определение понятия *кристалл*<sup>1</sup> недостаточно точное и нестрогое.

Кристаллы, конечно, не жидкости и не газы: они твердые тела, иначе они не могли бы сохранять форму многогранников. *Кристаллические горные породы*, образующие твердую земную кору, — все эти граниты, диабазы, гнейсы, известняки, песчаники, кварциты и проч., — достаточно тверды. Но, с другой стороны, имеются и очень мягкие кристаллы, как,

---

<sup>1</sup> Кристаллом (кристаллос) древние греки называли лед (Гомер, Илиада). В дальнейшем кристаллами стали называть прозрачные кристаллы кварца (горный хрусталь), которые считались окаменевшим льдом, а затем и все другие тела, имеющие природную форму многогранников.

например, кристаллы талька или еще более мягкие кристаллы воска. Твердыми бывают и некристаллические тела, например, стекло. К тому же понятие *твердость* нельзя считать достаточно определенным, и твердость одного и того же тела, установленная различными методами, оказывается неодинаковой. Между тем кристаллография — самая строгая и точная наука из всех наук о природе, и она не допускает неточности или отсутствия строгости в понятиях и терминах, которыми пользуется, тем более лежащих в ее основе.

Кристалл имеет форму многогранника, — говорит приведенное нами предварительное, нестрогое и неточное определение кристал-

ла. Совершенно ясно, что здесь имеется в виду не искусственно созданная человеческими руками форма. В природе существуют твердые некристаллические тела, например стекло, и многогранник, выточенный из куска стекла, не станет кристаллом. Форма кристаллического многогранника естественная, природная его форма. Эта естественная форма и бросается прежде всего в глаза наблюдателю и, кстати сказать, казалась в прежние времена явлением крайне загадочным и даже мистическим.

Но уже в XVIII в. появились предположения (например у М. В. Ломоносова), что кристалл приобретает форму многогранника под влиянием каких-то внутренних причин. Ограничение кристалла указывает лишь на наличие этих причин. Если мы обломаем огранный

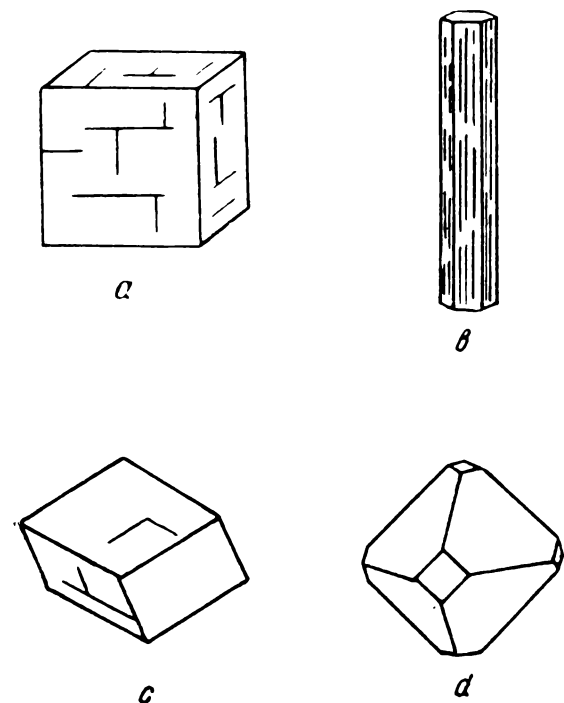


Рис. 1. Кристалл каменной соли (а), берилла (b), кальцита (с) и квасцов (d).

кристалл частично или со всех сторон, выточим даже из него шарик, то он все же сохранит все свои внутренние свойства. В том числе сохранятся и причины, заставляющие кристаллы принимать форму многогранника.

Такие обломанные и окатанные кристаллы кварца и других минералов в виде песчинок и галек массами залегают на дне и берегах водоемов — рек, озер, морей — или образуют осадочные горные породы, как песчаники, известняки и проч.

При образовании кристаллической горной породы из расплавленной магмы (граниты, диориты и проч.) кристаллы различных минералов, возникшие и растущие в магме, соприкасаясь и тесня друг друга, не позволяют каждому из них получить форму многогранника, и кристаллические зерна приобретают округлую или неправильную форму (рис. 2). Огранные кристаллы являются исключением. Из таких же кристаллических зерен состоят куски любого металла. Чаше

всего зерна эти очень мелкие и их можно видеть лишь с помощью лупы или микроскопа (рис. 3).<sup>1</sup>

Но если мы неправильной формы кристаллическое зерно или обточенный в шарик кристалл поместим в определенные условия, в которых кристалл может свободно расти, то он примет присущую ему форму многогранника. Таким образом, главное значение имеют те внутренние факторы, которые являются источником как способности кристаллов самоограняться, так и ряда других важнейших его свойств. Внешняя форма многогранника указывает лишь на наличие в кристаллах более существенных внутренних особенностей.

Внутренние же факторы связаны с некоторой внутренней, коренной, качественной особенностью кристаллов, от которой зависит и их спо-

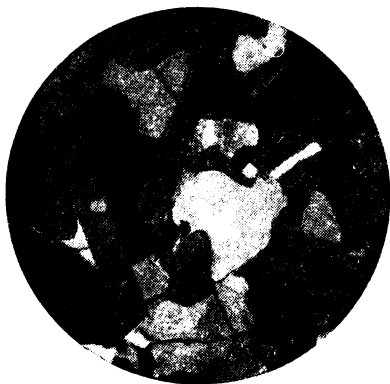


Рис. 2. Округлые и неправильные зерна кристаллов гранита.

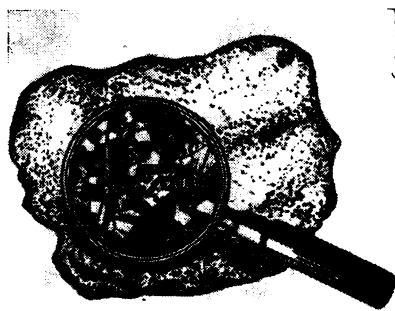


Рис. 3. Под лупой видно, что кусок металла состоит из кристаллов.

собность самоограняться и все другие наиболее характерные их свойства. Этой качественной особенностью является закономерность в строении кристаллов, выражаемая *законом решетчатого строения*. С него мы и начнем изучение кристаллов.

## § 2. Закон решетчатого строения кристаллов

Структура же, конечно, есть столь коренная, данному веществу свойственная и его характеризующая, вещь, что едва ли что-либо другое, касающееся вещества, по своему значению может сравниться с нею.

Е. С. Федоров. *Курс кристаллографии*, 1901, стр. 129.

На рис. 4 представлены примеры строения кристаллов: *a* — меди ( $\text{Cu}$ ), *b* — хлористого цезия ( $\text{CsCl}$ ), *c* — хлористого натрия ( $\text{NaCl}$ ) и *d* — кальция ( $\text{CaCO}_3$ ). Нетрудно усмотреть правильность в расположении частиц, строящих эти кристаллы.

Необходимо лишь иметь в виду, что на приведенных схематических рисунках представлены ничтожно малые участки кристаллов. Так,

<sup>1</sup> Из книги: М. П. Шапсольская. Кристаллы, 1944.

например, ребро изображенного кубика NaCl (рис. 4, с) равняется  $5.628 \text{ \AA}$ ,<sup>1</sup> так что в кристаллике диаметром лишь в 1 мм число таких кубиков составляет свыше  $10^{18}$ . Кроме того, размеры различных атомов и ионов в действительности неодинаковы, и они почти вплотную прилегают друг к другу. Более правильно строение кристалла передается моделью строения кристаллов хлористого натрия, изображенной на рис. 5, где большие шарики — ионы хлора, меньшие — ионы натрия. Связь между

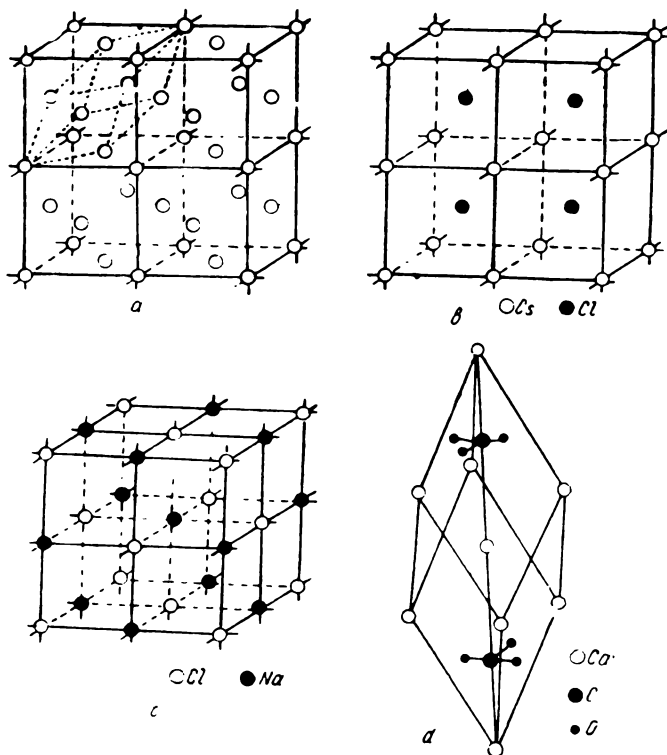


Рис. 4. Строение меди (а), хлористого цезия (б), хлористого натрия (в), кальцита (д).

частицами в кристалле осуществляется силами электрической природы (глава VIII). Строение кристаллов определяется в настоящее время при помощи рентгеновых лучей (гл. VII).

Примеры строения кристаллов (рис. 4) демонстрируют наиболее характерную особенность в расположении частиц в кристаллах, а именно *периодическую повторяемость одинаковых частиц*.

Одинаковые частицы в кристалле (атомы, ионы, молекулы) расположены рядами, при этом в каждом данном ряде, как и в рядах, ему параллельных, расстояние между частицами и их ориентировка одинаковы. В этом и заключается закономерность строения кристаллов.

Указанная закономерность выражается обычно так называемой *пространственной решеткой*. (Название дано в отличие от плоской дифракционной решетки).

<sup>1</sup> Напоминаем, что ангстрем, обозначаемый  $\text{\AA}$ , равен  $10^{-8}$  см.

В любой кристаллической структуре можно выделить множество одинаковых, параллельно расположенных частиц и так их мысленно соединить, что получим некоторую систему параллелепипедов, в вершинах (узлах) которых располагаются все одинаковые частицы (рис. 6). В такой системе все параллелепипеды равны друг другу и параллельно

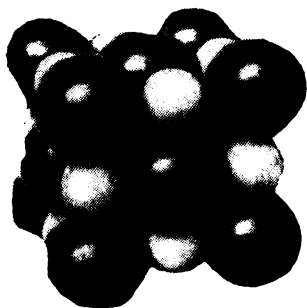


Рис. 5. Сферы действия ионов хлора и натрия в кристаллах соприкасаются.

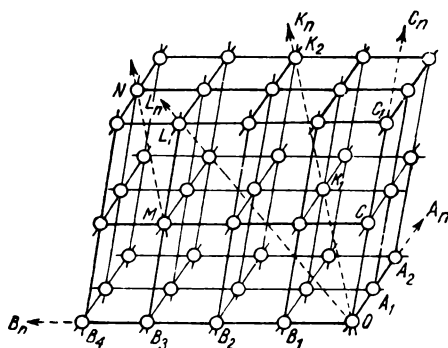


Рис. 6. Пространственная решетка.

расположены. Каждая пара смежных параллелепипедов имеет одну общую грань и все параллелепипеды целиком, без промежутков, заполняют пространство. Такая система называется *параллелепипедальной системой* или *пространственной решеткой*. Отдельные параллелепипеды таких систем изображены на рис. 7. Рис. 7, а представляет самый общий случай параллелепипедов, отвечающий параллелепипедальной системе рис. 6. Другие типы параллелепипедов являются частными случаями. Наиболее частную форму параллелепипедов представляет собой куб (рис. 7, h). Он самый симметричный из всех параллелепипедов.

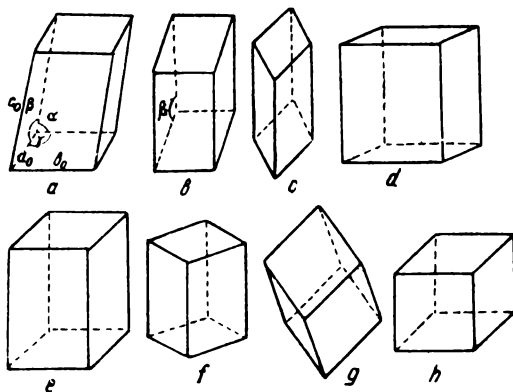


Рис. 7. Прimitives параллелепипеды пространственной решетки.

Параллелепипедом вообще называется такой шестигранник, в котором каждая грань имеет парную, ей равную и параллельную, грань; из двенадцати ребер каждые четыре ребра параллелепипеда также равны и параллельны друг другу. Грани параллелепипедов представляют собой в общем случае параллелограммы, в частных случаях — ромбы, прямоугольники и квадраты.

Форма и величина параллелепипеда определяются углами между тремя непараллельными друг другу ребрами, пересекающимися в одной точке (углы  $\alpha, \beta, \gamma$ , рис. 7, а) и длиной этих ребер ( $a_0, b_0, c_0$ ). В общем

случае эти углы косые и ребра не равны друг другу. В частных случаях один, два или все три угла могут быть прямыми и два или даже все три ребра равными друг другу.

В кубе (рис. 7, *h*) все три угла прямые и все ребра равны друг другу.

Необходимо все же иметь в виду, что обычно в кристаллах мы имеем дело не с одной решеткой, а с двумя, а еще чаще с несколькими решетками, определенным образом вставленными друг в друга. Это сложные решетки. Так, в структуре кристаллов хлористого цезия (CsCl, рис. 4, *b*) — две вставленные друг в друга простые кубические решетки, а именно решетка, образованная ионами цезия, и решетка, образованная ионами хлора. Вершины каждого кубика одной находятся в центрах кубиков другой. Эту сложную решетку можно представить в виде одной простой решетки. Взяв точки, отвечающие центрам тяжести соответственных пар ионов цезия и хлора, получим в точности такую же решетку, как и для отдельных ионов цезия и хлора. Полученная решетка аналогична представленной на рис. 6. (Разница лишь в форме примитивных параллелепипедов).

Рис. 4, *a* изображает строение кристаллов меди. Несмотря на то, что здесь только один сорт атомов, кристаллическая решетка все же сложная; она представляет собой четыре одинаковые простые кубические решетки, вставленные одна в другую так, что вершины кубиков одной приходятся в центрах граней других. Но и эту сложную решетку можно представить в виде простой решетки, в которой атомы расположились бы только в вершинах параллелепипедов. (Такие параллелепипеды называются также примитивными). Для этого атомы соединяются так, как указано прерывистой линией в верхнем левом кубике на рис. 4, *a*. Примитивным параллелепипедом в данном случае будет ромбоэдр, подобный изображенному на рис. 7, *g*.

На фиг. 4, *c* изображено строение каменной соли (NaCl). Ионы натрия и ионы хлора в отдельности образуют такие же две решетки, как решетка меди (центрогранные кубы). Они вставлены одна в другую так, что ионы натрия занимают середину ребер кубиков в хлорной решетке и наоборот. Если взять центры тяжести соответственных пар ионов натрия и хлора, получим решетку, подобную решетке меди. Последняя же, как видели, может быть представлена в виде простой решетки.

Для вывода общих всем кристаллам основных свойств необходимо и достаточно представление об этой простейшей форме строения кристаллов.

**Закономерность в строении кристаллов и выражается их решетчатым строением.** Эта закономерность присуща всем без исключения кристаллам, и ею не обладают никакие другие тела природы.

Для газообразного и жидкого состояния тел наиболее характерным является беспорядочное, хаотическое расположение частиц. Кроме газов и жидкостей, существуют другие тела, для которых также характерно беспорядочное расположение частиц. Это так называемые **твердые аморфные тела**,<sup>1</sup> к ним принадлежат стекла, сургуч, вар и проч.

Далее (стр. 15) мы укажем примеры тел с некоторым упорядочен-

<sup>1</sup> *Аморфос* (греч.) — аморфный, бесформенный, не способный давать формы, т. е. не способный самоограничаться.

ным расположением частиц. Но эта упорядоченность не имеет отношения к закономерности, выражающейся пространственными решетками.

Твердые аморфные тела образуются в условиях быстрого охлаждения жидкости или быстрого пересыщения раствора. При этих условиях подвижность частиц резко уменьшается, прежде чем они успевают расположиться в кристаллическую решетку.

Аморфное состояние тел все же не является устойчивым, и с течением времени аморфные твердые тела кристаллизуются. Например стекло (как природное вулканическое стекло, так и искусственное) в конце концов «закристаллизовывается», образуя агрегаты мелких кристаллов. Увеличение подвижности частиц нагреванием ускоряет кристаллизацию.

Между телами кристаллическими и некристаллическими нет тел с каким-либо промежуточным, переходным строением: переход тел некристаллических в кристаллические происходит скачкообразно, с полной перегруппировкой частиц, с резким, скачкообразным, изменением всех физических свойств (так же, как при переходе из одного кристаллического строения в другое кристаллическое же; см. полиморфизм, стр. 242).

При понижении температуры жидкости обычно в различных ее точках появляются субмикроскопические кристаллики. Исследования жидкостей рентгеновыми лучами указывают, что расположение этих кристалликов в жидкости беспорядочное. Кристаллические зародыши вновь расплавляются и вновь появляются, пока — при дальнейшем понижении температуры — «выжившие» зародыши, вырастая, не образуют агрегаты кристаллов, беспорядочно ориентированных относительно друг друга. Для получения одиночного кристалла в данном объеме жидкости необходимо создание специфических условий кристаллизации.

Эти факты говорят против того, что жидкости вблизи температуры кристаллизации имеют строение, приближающееся к кристаллическому, т. е. к строению одиночного кристалла. Против этого говорит также и то, что кристаллизация всегда сопровождается перемешиванием жидкости, особенно интенсивным вблизи растущего кристалла. В последнее время при выращивании крупных однородных кристаллов из пересыщенных растворов прибегают к искусственному энергичному перемешиванию раствора.

Иногда считают, что переходными по строению между кристаллами и аморфными телами являются так называемые *жидкие кристаллы*. На них необходимо остановиться несколько подробнее.

«Жидкими кристаллами» называются капли некоторых сложных органических соединений, для которых особенно характерна удлиненная или даже нитевидная форма молекул. Сами капли имеют форму, близкую к сферической, или они несколько удлинены и часто изогнуты. Капли эти оптически анизотропны, как большинство кристаллов, почему и получили название «жидких кристаллов», хотя многие кристаллы свойством оптической анизотропии и не обладают.

Внутреннее строение «жидких кристаллов» двояко: 1) удлиненные молекулы располагаются относительно друг друга более или менее параллельно своему удлинению, при беспорядочном расположении центров тяжести молекул и при отсутствии ориентировки в других направлениях; 2) молекулы образуют параллельные слои при беспорядочном расположении молекул в каждом слое.

«Жидкокристаллическое» состояние не может считаться переходным между жидким и кристаллическим состояниями хотя бы потому, что «жидкие кристаллы» могут образовывать лишь сравнительно небольшое число сложных органических соединений. Главное же то, что в «жидких кристаллах» как первого, так и второго типа центры тяжести молекул расположены беспорядочно, в противоположность тому, что имеется в кристаллических решетках. В «жидких кристаллах» нет хотя бы частично выраженных особенностей, которые наиболее характерны для кристаллических решеток. Центры тяжести молекул в «жидких кристаллах» как первого, так и второго типа не образуют ни рядов с равными промежутками в каждом ряде и в параллельных рядах, ни параллелограмматических сеток. Имеется лишь некоторая

внешняя аналогия. При переходе из «жидкокристаллического» состояния в кристаллическое происходит полная перегруппировка молекул.<sup>1</sup>

Промежуточными между кристаллами и аморфными телами можно считать лишь тела с различной степенью измельчения кристаллов: грубокристаллические тела, тонкокристаллические, грубодисперсные, тонкодисперсные, молекулярные (атомные).

*Дисперсными* называются тела с диаметром отдельных частиц порядка микрона<sup>2</sup> и меньше.

Дисперсные частицы (кристаллические или аморфные), взвешенные в жидкости, дают то, что называется *коллоидами* или *коллоидными растворами*. Коллоиды обладают особыми свойствами в связи с большой поверхностью частиц сравнительно с их объемом и вследствие этого — большой поверхностной энергией.

Коллоидные растворы, наряду с обычными растворами, играют большую роль в жизнедеятельности живых организмов — растений и животных.

Теория решетчатого строения кристаллов создана в середине прошлого века Бравэ, но зачатки ее мы находим еще в XVII в. (Гюйгенс) и в середине XVIII в. (М. В. Ломоносов). С исчерпывающей полнотой математическая разработка теории завершена в конце прошлого века нашим великим кристаллографом Е. С. Федоровым (1853—1919).<sup>3</sup> Главным образом, Федоровым в основу кристаллографии положено решетчатое строение кристаллов и преимущественно им же создана современная кристаллография как строгая и точная наука. Но сама теория строения базировалась не на экспериментальных данных определения такого строения, а на выводах из изучения физических свойств кристаллов — твердости, однородности и анизотропности.

Правильность теории решетчатого строения кристаллов подтверждалась тем, что многие физические свойства и все геометрические законы кристаллографии выводились как ее следствия, хотя почти все они были установлены ранее эмпирическим путем, т. е. наблюдением и опытом. Непосредственного экспериментального подтверждения эта теория все же еще не имела.

Знаменательное в науке событие — экспериментальное подтверждение теории — произошло в 1912 г., т. е. вскоре после завершения разработки теории Федоровым. Физик Лауэ открыл явление дифракции рентгеновых лучей, проходящих через кристалл. Этим блестящим опытом была неизбежно доказана правильность теории решетчатого строения кристаллов. Явилась возможность, с одной стороны, исследовать при помощи кристаллов природу рентгеновых лучей (в частности определять длину их волны), а с другой стороны, явилась возможность исследовать строение кристаллов рентгеновыми лучами. В следующем же, 1913 г. появилась классическая работа отца и сына

<sup>1</sup> Термин «жидкие кристаллы», введенный (Леманном) и вкоренившийся в науку с 1889 г., явно неудачен. Ни одной из изложенных далее специфических особенностей кристаллов «жидкие кристаллы» не обладают (оптическая анизотропность — не специфическое свойство кристаллов, см. стр. 28). Большинство свойств «жидких кристаллов» тождественно со свойствами жидкостей, а потому правильнее назвать их «оптически анизотропными жидкостями». Неправильный термин до сих пор ведет зачастую к ряду недоразумений, к неправильным сопоставлениям и выводам, особенно среди неспециалистов (например нередко у биологов).

<sup>2</sup> Напомним, что *микрон*  $\mu$  — тысячная доля миллиметра,  $10^{-4}$  см.

<sup>3</sup> Несколько позже это выполнил немецкий математик А. Шенфлис.



Брэггов по анализу строения кристаллов ряда веществ с помощью рентгеновых лучей. С тех пор изучены строения кристаллов очень многих веществ. Теория решетчатого строения кристаллов глубоко вкоренилась в научную практику, в технику и промышленность. Решетчатое строение кристаллов стало непререкаемым фактом, объективной истиной. Теория превратилась в закон *решетчатого строения*.

Создание теории решетчатого строения кристаллов и экспериментальное подтверждение правильности этой теории оказалось поворотным этапом в развитии кристаллографии.

### § 3. Пространственная решетка

Основной закон кристаллографии, на котором предстоит построить все дальнейшие выводы, состоит в том, что все частицы кристаллического вещества тождественны и расположены в параллельном положении...

...Пространственная решетка есть не что иное, как совокупность точек, составляющих вершины системы выполняющих пространство, равных и параллельно расположенных параллелепипедов.

Е. С. Федоров. *Курс кристаллографии*, 1897, стр. 43—44.

Рассмотрим некоторые свойства пространственной решетки, которые понадобятся нам в дальнейшем.

Для удобства изучения внутреннего строения кристаллов пространственные решетки представляются бесконечной протяженности во всех направлениях.

Все точки пространственной решетки одинаковы, и все они расположены относительно какой-нибудь одной из них так же, как и относительно любой другой. Поэтому точки пространственной решетки часто называют также соответственными точками, как мы и будем их в дальнейшем называть.

Все соответственные точки пространственной решетки располагаются на прямых линиях. *Совокупность соответственных точек, лежащих на одной прямой, называется рядом пространственной решетки.*

На рис. 6 сплошными линиями проведены ряды  $OA_n$ ,  $OB_n$  и  $OC_n$  и им параллельные; прерывистыми — ряды  $OK_n$ ,  $OL_n$  и  $MN$ .

Таких рядов можно провести бесконечное множество.

*Прямая, проходящая через каждые две соответственные точки, дает ряд пространственной решетки.*

Каждый данный ряд пространственной решетки имеет серию рядов, ему параллельных. *Через каждую соответственную точку проходит ряд, параллельный данному.* Например, через точки  $B_1$ ,  $B_2$  и т. д. проходят ряды, параллельные ряду  $OC_n$ , через точку  $M$  проходит ряд  $MN$ , параллельный ряду  $OK_n$ , и т. д.

*Расстояние между ближайшими друг другу соответственными точками в каждом ряде называется промежутком данного ряда.*  $OA_1$  — промежуток ряда  $OA_n$ ,  $OB_1$  — ряда  $OB_n$ ,  $OK_1$  — ряда  $OK_n$  и т. д.

Легко убедиться, что все промежутки каждого данного ряда одинаковы.

Промежутки в непараллельных рядах в общем случае не равны (они равны только в симметричных рядах). Например, промежутки  $OA_1$ ,  $OB_1$ ,  $OC_1$ ,  $OK_1$ ,  $OL_1$  не равны друг другу.

*Промежутки рядов во всех параллельных рядах равны;* например,  $OK_1 = MN$ .

Соответственные точки пространственной решетки располагаются не только по прямым линиям, но и по плоскостям, например по плоскостям, проходящим через ряды  $OA_n$  и  $OB_n$ ,  $OA_n$  и  $OC_n$ ,  $OC_n$  и  $OK_n$ , и т. д. Таких плоскостей можно провести в пространственной решетке бесконечное множество.

*Плоскость, проходящая через соответственные точки пространственной решетки, называется плоской сеткой.*

Каждая плоская сетка может быть разбита двумя сериями параллельных рядов на систему равных и параллельно ориентированных параллелограммов. Поэтому плоские сетки часто называются *параллелограмматическими сетками*. В частных случаях параллелограммы

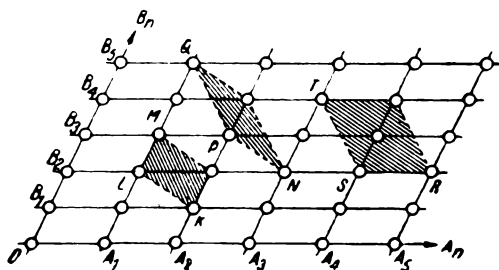


Рис. 8. Плоская сетка пространственной решетки.

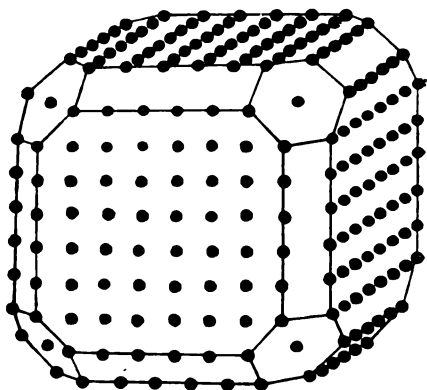


Рис. 9. Грани кристалла — плоские сетки пространственной решетки, ребра — ряды пространственной решетки.

могут быть представлены ромбами, прямоугольниками и квадратами. Каждая пара смежных параллелограммов в плоской сетке имеет одну общую сторону. Соответственные точки расположены в вершинах параллелограммов — в узлах сетки.

Плоская сетка определяется тремя ее соответственными точками, не лежащими на одной прямой. Так, имея соответственные точки  $A_1$ ,  $O$  и  $B_1$  (рис. 8), проводим ряды  $OA_n$  и  $OB_n$ , откладываем на них промежутки, соответственно равные  $OA_1$  и  $OB_1$ , и через полученные новые точки проводим ряды, параллельные  $OA_n$  и  $OB_n$ . На пересечении рядов получаем другие соответственные точки данной плоской сетки.

Подобными же построениями получим из точек  $K$ ,  $L$  и  $M$  или из точек  $N$ ,  $P$  и  $Q$  ту же самую плоскую сетку (соответствующие параллелограммы на рис. 8 заштрихованы). Из точек  $R$ ,  $S$  и  $T$  получим сетку с половинным числом соответственных точек.

Густота расположения в сетке соответственных точек зависит от расстояний между соответственными точками в каждой плоской сетке.

*Количество соответственных точек, приходящихся на единицу площади плоской сетки, называется ретикулярной<sup>1</sup> плотностью данной плоской сетки.*

В непараллельных плоских сетках ретикулярные плотности различны (если сетки не симметричны), в параллельных — одинаковы.

В ограниченных кристаллах гранями являются плоские сетки, а ребрами — ряды пространственных решеток (рис. 9). Далее, в главе о росте кристаллов (стр. 40), мы узнаем, что гранями кристаллов могут быть только плоские сетки с большой ретикулярной плотностью.

#### § 4. Понятие об основных свойствах и специфических особенностях кристаллов

Чтобы познавать отдельные стороны (частности), мы вынуждены вырывать их из их естественной или исторической связи и исследовать каждую в отдельности по ее свойствам, по ее особым причинам и следствиям и т. д. В этом состоит прежде всего задача естествознания и исторического исследования.

Ф. Энгельс. *Анти-Дюринг*, 1948, стр. 20—21.

Свойства кристаллов, как и других тел, зависят прежде всего от их химического состава, т. е. от свойств материальных частиц (атомов, ионов, молекул), из которых тело построено. Но свойства не остаются неизменными и при одном и том же составе тела. Они меняются при изменении внешних условий то постепенно, то скачкообразно.

При переходе тела одного и того же состава из жидкого состояния или из любого другого состояния в кристаллическое его свойства меняются скачкообразно. Это скачкообразное изменение свойств всегда без исключения связано с изменением строения тела. Кристаллам присуща особая закономерность в расположении частиц относительно друг друга, особое строение, которое носит название *кристаллического или решетчатого строения*.

То или другое кристаллическое строение зависит от состава тела. Но при изменении внешних условий меняются свойства единиц, строящих тело, прежде всего их энергия. Это может повести к образованию при том же составе новой кристаллической структуры. Образование новой кристаллической структуры сопровождается скачкообразным изменением свойств.

Все изложенное позволяет говорить, что *свойства кристаллов при данных внешних условиях определяются двумя внутренними факторами — составом и строением*.

Подобно тому, как имеются свойства, присущие всем жидкостям, какого бы они ни были состава (например, принимать форму сосуда) или всем газам (например, рассеиваться), так и у кристаллов имеются свойства, общие для кристаллов любого состава. Все эти свойства связаны с рассмотренной общей закономерностью строения кристаллов (если не считать таких свойств, которые присущи вообще всем материальным телам, как вес, протяженность и проч.; наличие последних свойств не зависит от строения).

<sup>1</sup> Ретикуля (лат.) — сетка.

*Общие для всех кристаллов свойства — физические, физико-химические и геометрические, зависящие только от общей закономерности их строения, называются основными свойствами кристаллов.*

К основным свойствам кристаллов принадлежат подробно рассмотренные в нижеследующих параграфах: *минимальная внутренняя энергия, статичность, однородность, анизотропность, способность самоограничаться, симметрия и свойства, выраженные геометрическими законами кристаллографии.*

Многие свойства, с которыми мы познакомим в гл. IX, зависят не от общей закономерности структуры кристаллов, выражаемой законом решетчатого строения, а от деталей этой структуры, различных для разных кристаллов. Подобные свойства (способность раскалываться по определенным плоскостям, способность заряжаться разноименным электричеством на концах при сжатии и растяжении или при изменении температуры и проч.), зависящие от различных деталей строения, не являются общими для всех кристаллов и по данному выше определению не могут быть причислены к основным свойствам кристаллов.

Среди основных свойств кристаллов необходимо выделить такие свойства, которые не только присущи всем кристаллам без исключения, но которыми сверх того не обладают никакие другие тела кроме кристаллов. Эти специфические особенности кристаллов наиболее для них характерны. Как увидим из дальнейшего, из перечисленных свойств к таким специфическим особенностям не принадлежат лишь анизотропность и симметрия.

Анизотропность и симметрия играют очень существенную роль в науке о кристаллах, но ни та ни другая не является их самым характерным свойством, как это иногда думают. Кроме кристаллов в природе имеются многочисленные другие тела, обладающие этими свойствами.

К специфическим особенностям кристаллов относится и общая закономерность их строения, но кристаллическое строение является, как указывалось, качественной особенностью кристаллов, которая определяет все основные их свойства.

## § 5. Минимальная внутренняя энергия

Отдельные молекулы какого-либо тела в газообразном состоянии обладают гораздо большей энергией, чем в жидком, а в жидком состоянии — опять-таки большей, чем в твердом.

Ф. Энгельс. *Анти-Дюринг*, 1948, стр. 61.

При охлаждении жидкости ее температура постепенно понижается до того момента, когда начнется переход тела из жидкого состояния в кристаллическое. В этот момент понижение температуры прекращается, пока вся жидкость не закристаллизуется. Перегруппировка беспорядочно расположенных частиц и соединение их во взаимно ориентированное положение с образованием кристаллических решеток

сопровождается выделением тепла. Этим и объясняется остановка в понижении температуры.

То же самое наблюдается и при кристаллизации из растворов и из парообразного состояния.<sup>1</sup>

Наоборот, при нагревании кристаллического тела его температура плавно повышается до начала перехода в жидкое состояние. В этот момент повышение температуры прекращается, пока все тело не расплавится (при температуре  $T$  на кривой нагревания, рис. 10).

Теплота нагревания тела уходит при плавлении на разрушение кристаллической решетки. Увеличение амплитуды тепловых колебаний частиц приводит к их взаимному расталкиванию, к перемещению их относительно друг друга и в конечном итоге — к беспорядочному расположению частиц, свойственному жидкости. Тепло, выделяемое при кристаллизации и поглощаемое при переходе тела из кристаллического состояния в жидкое, называется обычно *скрытой теплотой плавления*. Она присуща только кристаллическим телам. Твердые аморфные тела не обладают скрытой теплотой плавления. При повышении температуры подвижность частиц твердых аморфных тел увеличивается и они постепенно переходят в типичное жидкое состояние, без прерыва в поднятии температуры. При охлаждении также не наблюдается остановки в понижении температуры.

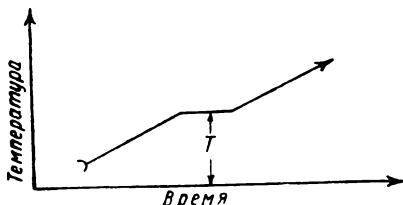


Рис. 10. Кривая нагревания кристаллического тела.  $T$  — температура плавления.

Опыт показывает, что при переходе тела из любого состояния в кристаллическое — из газообразного, жидкого (в том числе и «жидкокристаллического»), твердого аморфного — оно теряет некоторое количество энергии. Теоретические (электростатические) расчеты также показывают, что образование кристаллических решеток должно сопровождаться выделением энергии. Отсюда вытекает, что *кристаллам присуща минимальная внутренняя энергия* сравнительно с внутренней энергией тех же веществ в других агрегатных состояниях при данных термодинамических условиях.

Неустойчивость (метастабильность) твердых аморфных тел, переохлажденных жидкостей, пересыщенных растворов и переход их с течением времени в кристаллическое состояние и объясняется наибольшей устойчивостью последнего в связи с минимальной внутренней энергией.

Впрочем, переохлажденные жидкости и пересыщенные растворы могут иногда сохраняться годами в данном неустойчивом состоянии. Твердое тело — янтарь (ископаемая смола) сохраняется в аморфном состоянии с каменноугольного периода, т. е. сотни миллионов лет. Повидимому, это объясняется сложностью и химической неоднородностью данного тела.

<sup>1</sup> Исключения очень редки, и они кажущиеся. Кристаллизация иногда сопровождается химической реакцией. Если эта реакция эндотермическая (с поглощением тепла) и если при этом поглощенная теплота превышает ту, которая выделяется при кристаллизации, то будем иметь как суммарный эффект не выделение, а поглощение тепла.

## § 6. Статичность кристаллов<sup>1</sup>

При таянии льда прекращается тесная, крепкая связь отдельных молекул между собой, превращаясь в свободное расположение соприкасающихся частиц...

Мостом от статического к динамическому является и здесь толчок извне — охлаждение или нагревание.

Ф. Энгельс. *Анти-Дюринг*, стр. 61—62.

Решетчатое строение кристаллов неразрывно связано с относительной устойчивостью положения частиц, строящих кристалл.

Для газов характерно прямолинейное поступательное движение частиц, направление которого меняется лишь при столкновении частиц друг с другом. Отсюда свойство газов рассеиваться, стремление занять возможно больший объем.

Частицы жидкостей тесно связаны и при движении не удаляются друг от друга. Для жидкостей характерно двоякое движение частиц: колебательное движение и вместе с тем перемещения частиц относительно друг друга. Более или менее кратковременное (в зависимости от вязкости жидкости) колебательное движение каждой частицы около положения равновесия сменяется перемещением ее в новое окружение. Перемещением частиц относительно друг друга объясняются характерные для жидкости свойства: текучесть, способность принимать форму сосуда под влиянием силы тяжести, стремление принять сферическую форму при малом объеме жидкости или при помещении ее в другую жидкость того же удельного веса и с ней не смешивающейся. (О пластичности кристаллов, которую иногда неправильно уподобляют текучести жидкости, см. стр. 250).

В кристаллической решетке частицы прочнее связаны друг с другом и в большинстве случаев более сближены. То и другое препятствует самопроизвольному перемещению частиц относительно друг друга, особенно перемещению в массовом порядке, как в газах и жидкостях.

*В кристаллической решетке имеют место почти исключительно лишь колебательные движения частиц (вибрация).*

Отдельные перемещения частиц имеются все же и в кристаллах, особенно в кристаллах несовершенных, с искаженными решетками или с пустотами. В последнем случае при наличии узлов решетки, не занятых частицами, так называемых *дырок*, частицы могут перескакивать в данные узлы с соседних узлов. В общем же эти перемещения внутри кристалла ведут, хотя и очень медленно, к более тесной связи между частицами, к более совершенному строению кристалла. При высокой температуре этот процесс ускоряется.

Все эти перемещения частиц в кристалле являются единичными случаями сравнительно с общей массой частиц, испытывающих лишь колебательные движения около узлов кристаллической решетки.

<sup>1</sup> Насколько нам известно, на весьма характерное для кристаллических тел свойство статичности (относительной, конечно) впервые указал Энгельс (*Анти-Дюринг*, стр. 61—62).

В этом коренное отличие от жидкостей, где подобные перемещения имеют массовый характер.

Лишь при температуре перехода тела из кристаллического состояния в жидкое (или газообразное) состояние происходит массовый отрыв частиц от поверхности кристалла, массовые перемещения частиц внутри его и, в конечном итоге, полное разрушение кристаллической решетки.

Имеются и другие не менее существенные отличия кристаллов от жидкостей в отношении движения их частиц.

Более тесная связь между частицами в кристалле, тем паче связь не равнозначная во всех направлениях, ведет к более упорядоченным и согласованным колебательным движениям частиц.

Качественно особенно существенным отличием является то, что в присутствии незанятых частицами узлов кристаллических решеток и при наличии перескоков частиц сами узлы все же сохраняют свое положение, и решетка в целом остается неизменной. Это позволяет говорить о *статичности* (устойчивости, жесткости, твердости) *кристаллической решетки*.

Итак, несмотря на наличие колебательных движений частиц, *кристаллические решетки являются статичными системами в отношении неизменности положения их узлов*.

Статичность кристаллов в указанном смысле является весьма характерной и важной их особенностью. Без статичности кристаллы не могли бы обладать формой многогранников, геометрическими свойствами, выраженными законом постоянства углов, законом целых чисел, симметрией и проч.

*Статичность — специфическая особенность кристаллов*. Другие тела этим свойством не обладают.<sup>1</sup> У твердых аморфных тел лишь кажущаяся статичность.

Подвижность частиц твердых аморфных тел может быть очень мала вследствие большой их вязкости. Но в твердых аморфных телах, как и в типичных жидкостях, частицы все же непрерывно перемещаются относительно друг друга. Только этим можно объяснить то, что твердые аморфные тела дают остаточные деформации при длительном воздействии весьма малых внешних сил.

Кроме того, с течением времени твердые аморфные тела переходят в кристаллические. Но перегруппировка частиц из беспорядочного расположения в кристаллическую решетку возможна, опять-таки, при взаимном перемещении частиц и с изменением их ориентировки. Повышение температуры уменьшает вязкость, увеличивает подвижность частиц твердого аморфного тела и тем самым ускоряет его переход в кристаллическое состояние.

На основании одинакового строения твердых аморфных тел и жидкостей и одинакового характера движения твердые аморфные тела часто называются *жидкостями с очень большим внутренним трением*. А в связи с тем, что твердое аморфное состояние является неустойчивым и рано или поздно тело переходит в кристаллическое состояние, аморфные тела также называют *переохлажденными жидкостями*.

*Кристаллы же, в отличие от твердых аморфных тел, называются истинно твердыми телами*.

---

<sup>1</sup> Всюду мы сравниваем свойства тел, являющихся агрегатами атомов, ионов, молекул. Строение отдельных молекул также является статичным. Другими специфическими особенностями кристаллов молекулы не обладают.

## § 7. Однородность кристаллов

Кристаллическое вещество ни в коей мере не является непрерывным; оно прерывного строения, т. е. представляет агрегат из в высшей степени мелких частиц. Результат наблюдений указывает вместе с тем на то, что кристаллически однородное вещество состоит из равных и одинаково ориентированных (т. е. полностью расположенных в параллельных положениях) частиц, которые, взятые вместе, нацело заполняют пространство.

Е. С. Федоров. *Симметрия и структура кристаллов*. Изд. Акад. Наук СССР, 1949, стр. 402.

*Однородным называется такое тело, которое во всех своих частях обладает одинаковыми свойствами.*

Вырежем, например (рис. 11), из различных участков куска стекла одинаковые маленькие кусочки в виде кубиков, шариков, цилиндров и проч. Кусок стекла будет телом однородным, если все взятые части обладают одним и тем же показателем преломления, одним и тем же коэффициентом теплового расширения, одинаковой теплопроводностью, удельным весом и проч., — если, одним словом, все свойства их будут одинаковы.

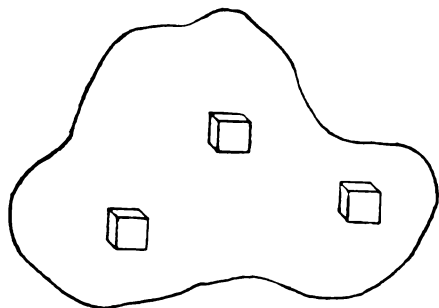


Рис. 11. Одинаковые кубики, вырезанные из куска однородного стекла, обладают одинаковыми свойствами.

но все тело неоднородно, так как оно состоит из зерен различных минералов, различной формы и ориентировки. Все это легко обнаружить в тонком шлифе под микроскопом.

Если же мы вырежем из различных мест указанной горной породы кубики с ребром хотя бы в 1 мм, то в каждом кубике будет содержаться миллион зерен и в отношении ряда свойств эти кубики будут давать одинаковый суммарный эффект — одинаковый удельный вес, коэффициент теплового расширения, теплопроводность и проч. Это неоднородное тело мы должны будем признать однородным.

Всякое тело мы будем принимать то однородным, то неоднородным, в зависимости от того, насколько грубы или тонки применяемые методы исследования, исследуем ли мы его, например, невооруженным глазом или под лупой, или под микроскопом.

Нередко дается другое определение: *однородными называются тела, обладающие одинаковыми свойствами во всех своих точках.*

Исходя из этого определения, мы должны признать при современном состоянии науки принципиальную невозможность существования однородных тел в природе. Свойства тела внутри атома, иона или молекулы будут иными, чем между ними. Кроме того и сами атомы (или ионы) являются весьма сложными и неоднородными системами.

Необходимо все же различать материальные тела с равномерным и неравномерным распределением частиц (атомов, ионов, молекул), из которых тело складывается. Условно принимая эти частицы за целые, как бы сплошные, единицы, в настоящее время принято говорить о *прерывной однородности* или *прерывной непрерывности*.

Данное определение однородности едва ли можно считать достаточно строгим. В нем не указывается, какие части тела по размеру должно брать, чтобы решать по их свойствам об однородности всего тела.

Возьмем, например, тонкозернистую горную породу с диаметром зерен около 0.01 мм. Пусть каждое зерно однородно,



Исходя из сказанного, *однородным* может быть названо тело с *равномерным распределением* *слагающих его частиц*.

В жидкостях и газах, в связи с хаотическим расположением частиц относительно друг друга, одинаковое их расположение в различных участках получится лишь как среднее, выведенное из многократных определений положения частиц в различные моменты времени (статистическая однородность).

Благодаря решетчатому строению и статичности кристаллов их однородность имеет иной характер. Этой однородности, которая часто называется *кристаллической однородностью* и неразрывно связана с анизотропностью, дается следующее определение:

*Однородностью кристалла называется такое распределение его частиц, при котором все частицы расположены относительно одной из них так же, как и относительно любой другой.*<sup>1</sup>

Когда говорят об однородности кристаллов, имеют в виду внутренние их части. Как показали тонкие исследования, на поверхности кристаллов частицы имеют несколько более тесное расположение, чем внутри. Это вызывается поверхностным натяжением.

Однородность вытекает из решетчатого строения кристаллов, как неизбежное следствие. Необходимо, однако, иметь в виду, что кристаллы очень часто содержат посторонние загрязнения и включения, абсорбированные при росте кристаллов или перекрытые нарастающими на грани слоями. Последние перекрывают часто и сам раствор, в котором растет кристалл, что создает в нем мутные пятна и прослойки. Кроме того, посторонние включения часто искажают кристаллическую решетку. Имеет также место неполная параллельность нарастающих друг на друга слоев. Все это создает отклонения от однородности, вызывает несовершенства кристаллов.

Несовершенства кристаллов в значительной мере зависят от условий кристаллизации. Среди минералов, растущих в сложных природных условиях, сравнительно редко встречаются кристаллы, особенно крупные, с бездефектным строением, прозрачные и без включений. В лабораторных или заводских условиях соответствующими методами кристаллизации удается в значительной мере устранить причины, вызывающие неоднородность, и выращивать необходимые в технике крупные однородные кристаллы.

При изучении основных свойств имеют в виду так называемые *идеальные* кристаллы, с совершенным, бездефектным строением. Чрезвычайно важно, конечно, изучение различных форм отклонений от совершенства *реальных* кристаллов, но плодотворное изучение этих отклонений возможно лишь после ознакомления с основными свойствами идеальных кристаллов.

Та или другая неоднородность реальных кристаллов не является характерным свойством кристаллов вообще. Она не связана с самим их существованием, в противоположность, например, неоднородности живых организмов. Существование живых организмов, даже одноклеточных, неразрывно связано с крайней степенью неоднородности их организации.

*Кристаллическая однородность — специфическое свойство кристаллов.*

В твердых аморфных телах («переохлажденных жидкостях») частицы расположены хаотически и перемещаются относительно друг друга так же, как и в жид-

<sup>1</sup> Колебательные движения около узлов решеток не принимаются во внимание. Под частицами в молекулярных решетках принимаются молекулы, в атомных и ионных — соответственные точки простых решеток, полученных объединением в одну из двух или нескольких вставленных друг в друга решеток (стр. 14).

жестких. Поэтому однородность этих тел тоже является статистической однородностью. Коллоиды, представляющие собой смесь жидкости с твердыми дисперсными частицами (стр. 16), — тела неоднородные.

## § 8. Анизотропность кристаллов

При малейшем изменении в направлении кристалла, а следовательно, в отклонении частичек от параллельного положения, изменяются и физические свойства, между тем как во всяком данном одном направлении все свойства оказываются совершенно одинаковыми.

Е. С. Федоров. Курс кристаллографии, 1897, стр. 39.

Тела бывают *изотропные*<sup>1</sup> и *анизотропные*.<sup>2</sup> *Изотропным* называется такое тело, все свойства которого одинаковы во всех направлениях. (Под одинаковым свойством следует понимать одинаковую величину какого-нибудь одного свойства).

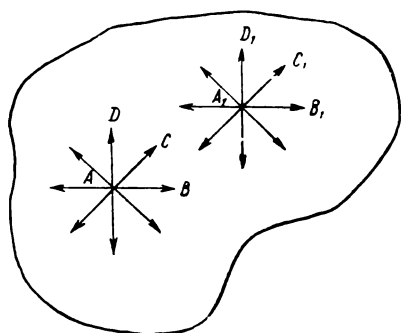


Рис. 12. Изотропное тело. Свойства тела одинаковы во всех направлениях.

Если, например, коэффициент теплопроводности изотропного тела (рис. 12) в направлении  $AB$  мы выразим *вектором*<sup>3</sup>  $AB$ , то таким же вектором будет выражаться коэффициент теплопроводности и в направлениях  $AC, AD$  и т. д. ( $AB = AC = AD$ ). Если тело однородное, то в любой другой точке (в любом другом участке) теплопроводность будет та же ( $AB = A_1B_1$ ).

Все тела, в которых частицы расположены беспорядочно, являются, естественно, изотропными. К таким, как правило, принадлежат газы, жидкости и твердые аморфные тела.

Кристаллы в силу своего строения не могут быть изотропными, т. е. равносвойственными в различных направлениях. Частицы в кристаллах расположены в узлах пространственных решеток. Расстояния между частицами равны только в параллельных рядах пространственной решетки. В непараллельных рядах промежутки рядов не равны. Поэтому в непараллельных направлениях свойства кристаллов неодинаковы. Кристаллы — тела *анизотропные (векториальные)*, неравносвойственные в различных направлениях.

*Анизотропными (векториальными) называются такие тела, свойства которых неодинаковы в непараллельных направлениях.*

Если, например, коэффициент теплопроводности в кристалле в направлении  $AB$  выражается *вектором*  $AB$  (рис. 13), то в других направлениях тот же коэффициент будет выражаться *векторами*  $AC, AD$  и т. д., причем  $AB \neq AC \neq AD$ . (Только в симметричных направлениях свойства будут одинаковы, так как в симметричных направле-

<sup>1</sup> *Изотропос* (греч.) — изотропный, равносвойственный.

<sup>2</sup> *Анизотропос* (греч.) — неравносвойственный.

<sup>3</sup> *Вектор* (лат.) — отрезок прямой, выражающий величину данного свойства в данном направлении.

ниях промежутки рядов пространственной решетки равны, хотя они и непараллельны).

В других участках кристалла ввиду его однородности коэффициент теплопроводности будет выражаться в параллельных направлениях равными векторами. (На рис. 13  $AB = A_1B_1$ ,  $AC = A_1C_1$ ,  $AD = A_1D_1$  и т. д.).

Анизотропность кристаллов рассматривается подробнее в главе IX — физические свойства кристаллов. Здесь же дадим еще несколько примеров.

Если вырезанный из кристалла шарик  $a$  (рис. 14) нагреть или охладить, он превращается в эллипсоид  $b$ . Это показывает, что коэффициент теплового расширения кристаллов различен в различных направлениях.

Скорость света, а следовательно, и показатели преломления кристаллов в различных направлениях не одинаковы. Это — так называемая оптическая анизотропия.

Анизотропность в отношении всех указанных выше свойств присуща не всем кристаллам. Так, кристаллы с высокой симметрией (кубической сингонии) в отношении этих свойств изотропны.

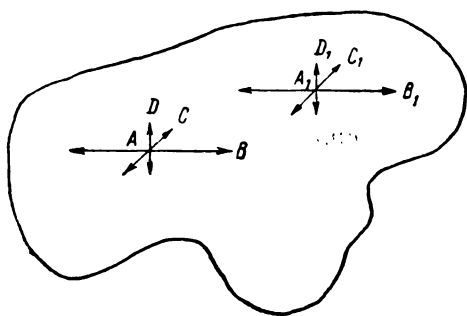


Рис. 13. Анизотропное тело. Свойства тела одинаковы в параллельных направлениях, не одинаковы в различных направлениях.

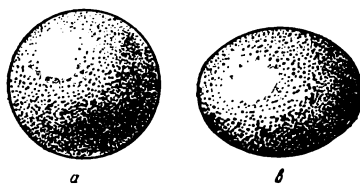


Рис. 14. Шарик ( $a$ ), выточенный из кристалла, при нагревании или охлаждении становится эллипсоидом ( $b$ ).

Все без исключения кристаллы анизотропны в отношении скорости роста. С этим связана способность кристаллов самоограняться.

Все кристаллы также анизотропны в отношении сил сцепления. Это сказывается на коэффициенте растяжения и сжатия, которые у всех кристаллов изменяются с изменением направления.

Особенно наглядно проявляются неодинаковые силы сцепления в различных направлениях в способности многих кристаллов раскалываться по определенным плоскостям, параллельным определенным плоским сеткам кристаллической решетки. *Способность кристаллов раскалываться по определенным плоскостям называется спайностью.* Поверхности раскола часто оказываются ровными и блестящими. Прекрасными примерами могут служить кристаллы каменной соли ( $\text{NaCl}$ , рис. 4,  $c$ ), которые при ударе раскалываются по плоскостям, параллельным плоским сеткам, отвечающим граням куба; кристаллы кальцита ( $\text{CaCO}_3$ , рис. 4,  $d$ ) со спайностью, параллельной граням ромбоэдра; кристаллы слюды (мусковит  $\text{K}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{22} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и др.), раскалывающиеся (расщепляющиеся) по плоскостям, параллельным пинакoiду; алмаз ( $\text{C}$ ) со спайностью, параллельной граням октаэдра,<sup>1</sup> и т. д.

<sup>1</sup> Со всеми перечисленными здесь формами кристаллов (куб, ромбоэдр и проч.) учащийся познакомится в главе о формах (гл. V).

Спайность зависит от определенных особенностей кристаллической решетки и присуща далеко не всем кристаллам.

Как мы видели, по отношению ко многим свойствам кристаллы являются изотропными, но в силу решетчатого строения все кристаллы в том или другом отношении анизотропны. Свойство анизотропии присуще всем без исключения кристаллам, но не только кристаллам, и потому анизотропия — не специфическое их свойство.

Анизотропными могут быть жидкости и твердые тела. Так, например, оптически анизотропны растворы веществ с сильно удлиненными молекулами в тех случаях, когда оси удлинения этих молекул располагаются более или менее параллельно друг другу (в струях этого раствора, при вращательном его движении и проч.). Оптически анизотропны так называемые «жидкие кристаллы» (см. стр. 15). Среди твердых аморфных тел оптически анизотропным является, например, стекло, находящееся в электрическом поле или односторонне сжатое, либо растянутое. Стекло и другие твердые аморфные тела анизотропны при возникновении в них напряжений вследствие неполной их однородности.

Анизотропность вообще широко распространена в телах неоднородных. Примером могут служить разнообразные слоистые и сланцеватые горные породы, легко раскалывающиеся по плоскостям слоистости и сланцеватости. Еще шире анизотропность проявляется в царстве растений и животных. Так, например, в связи с удлинением волокон древесины в направлении оси ствола дерева куски дерева легко раскалываются по направлению этой оси.

## § 9. Другие основные свойства кристаллов

Кроме рассмотренных минимальной внутренней энергии, статичности, однородности и анизотропности к основным свойствам кристаллов относятся еще их способность самоограняться, симметрия и свойства, выраженные геометрическими законами кристаллографии. Все они вытекают как следствия из закона решетчатого строения.

Способность кристаллов самоограняться, т. е. покрываться при свободном росте плоскими гранями и прямыми ребрами, неразрывно связана с решетчатым строением кристаллов. Эта связь будет рассмотрена в гл. II (стр. 43). Способность самоограняться при своем росте и при отсутствии внешних препятствий присуща всем без исключения кристаллам и притом среди однородных тел — только кристаллам.

*Способность самоограняться — специфическая особенность кристаллов.*

Существуют другие природные тела, имеющие форму многогранника, как, например, «отдельности» некоторых горных пород (базальтическая отдельность в виде шестигранных призм, параллелепipedальная отдельность гранитов и проч.). Но они возникают уже после образования этих горных пород.

Многогранную форму, близкую к шаровой, имеют так называемый «гороховый камень», а также семена некоторых растений. Но в этих телах многогранность возникает не при свободном росте, а в результате соприкосновения и давления их друг на друга; к тому же все они, в противоположность кристаллам, неоднородны.

Симметрия кристаллов рассматривается в гл. IV (стр. 65). Мы увидим, что симметрия кристаллов есть не что иное, как симмет-

рия их строения. А так как строение кристаллов выражается пространственной решеткой, а последняя всегда симметрична, то и *все кристаллы — тела симметричные*.

В природе существуют, кроме кристаллов, многочисленные другие симметричные тела. Особенно широко распространена и разнообразна симметрия в мире растений и животных. Поэтому симметрия и анизотропность не являются самыми характерными свойствами кристаллов. Симметрия, наряду с анизотропностью, *не является специфической особенностью кристаллов*.

Имеется все же очень существенная особенность в симметрии кристаллов, которая выражается одним из геометрических законов кристаллографии а именно, законом симметрии (стр. 87).

Свойства кристаллов, выраженные геометрическими законами кристаллографии — закон постоянства углов, закон симметрии кристаллов, закон целых чисел, закон зон (или поясов), излагаются в соответствующих главах.

Геометрическим законам кристаллографии подчинены все без исключения кристаллы и притом только кристаллы. *Они также выражают специфические особенности кристаллов*.

## § 10. Определение понятия „кристалл“

Всякое строго-научное изучение предметов требует прежде всего совершенно строгого определения основных понятий.

Е. С. Федоров. *Курс кристаллографии*, 1897, стр. 2.

Для научного познания какой-либо группы предметов или явлений необходимо прежде всего достаточно четко обособить их, выделить данные объекты познания из среды всех других и дать им четкое определение.

Для этого необходимо указать специфические особенности данной группы объектов изучения.

Мы рассмотрели в предыдущих параграфах основные свойства кристаллов — объектов изучения нашей науки — и указали, какие из них являются специфическими особенностями кристаллов. Эти особенности с достаточной четкостью выделяют кристаллические тела из всего многообразия форм существования материи. Теперь мы имеем возможность заменить предварительное и неточное определение понятия «кристалл», данное на стр. 9, окончательным и точным. Для этого можно в определении указать все известные специфические особенности кристаллов: решетчатое строение, минимальная внутренняя энергия, статичность, кристаллическая однородность, способность самоограничаться и геометрические свойства, выражаемые геометрическими законами кристаллографии. Но все эти особенности неразрывно связаны со строением кристаллов. Поэтому для определения понятия «кристалл» необходимо и достаточно указать лишь главную специфическую особенность кристаллов, их качество, а именно, их закономерное строение, выражаемое законом пространственных решеток.

*Кристаллами называются тела с такой закономерностью строения, при которой слагающие их частицы (атомы, ионы, молекулы) располагаются по закону пространственных решеток.*

## § 11. Содержание кристаллографии и ее связь с другими науками

Эта наука, теоретическая кристаллография, есть наука не описательная... но математическая; она дает отдельные выводы не из мимолетных наблюдений, а как заключения, основанные на незыблемом основании.

Е. С. Федоров. *Курс кристаллографии*, 1897, стр. 42.

Кристаллография — наука о кристаллах — наряду с такими науками, как физика, химия, геология, минералогия, биология и прочие, является одним из отделов естествознания, т. е. отделом науки о веществе, о материи во всех ее формах и проявлениях, науки о природе.

Название нашей науки — *кристаллография*<sup>1</sup> — не вполне отвечает современному ее содержанию. До конца прошлого века кристаллография являлась действительно почти только описательной наукой; главным ее содержанием было изучение и описание внешней формы кристаллов. Со времен Федорова центр тяжести науки переместился. Основным содержанием современной кристаллографии является изучение внутреннего строения кристаллов и связи строения со свойствами кристаллов, в том числе и внешней формой, а также связи между химическим составом и строением.

При современном развитии нашей науки более правильным было бы называть ее *кристаллогией*.

Кристаллография не единственная наука, изучающая кристаллические тела. Петрография, металловедение и ряд других наук также изучают кристаллические тела, но предметом этих наук являются преимущественно тела *поликристаллические*.<sup>2</sup> Одной из отличительных особенностей кристаллографии является конечная ее цель — вывод свойств отдельных кристаллов — *монокристаллов*.<sup>3</sup> Из поликристаллических тел кристаллография занимается только закономерными сростками кристаллов. Но монокристаллы, как естественные минералы, так и искусственные, получаемые в лабораториях, кристаллография изучает во всем многообразии их свойств — геометрических, физических и физико-химических.

Кристаллография делится на следующие три главнейших отдела: 1) *геометрическая кристаллография*, 2) *физическая кристаллография* и 3) *химическая кристаллография*.

Геометрическая кристаллография включает в себя теоретическое учение о геометрических свойствах кристаллов, как конечных фигур — многогранников, так и бесконечной кристаллической среды. Наибольшее значение в этом отделе имеет общая геометрическая теория строения кристаллов, лежащая в основе изучения всех других свойств кристаллов — геометрических, физических и химических.

Очень большую роль в геометрической кристаллографии играет теория симметрии. От симметрии строения кристаллов зависит симметрия их физических свойств.

<sup>1</sup> Кристаллография — дословно описание кристаллов.

<sup>2</sup> *Полюс* (греч.) — многий. Поликристаллическое тело — агрегат многих кристаллов.

<sup>3</sup> *Монос* (греч.) — один.

В данный отдел входят также изучение геометрических законов кристаллографии и учение о внешних формах кристаллов. Учение о символах граней и ребер (плоских сеток и рядов пространственной решетки), основанное на законе целых чисел, играет первостепенную роль, особенно при определении строения кристаллов.

Геометрическая кристаллография естественно тесно связана с геометрией и некоторыми другими отделами математики. Как и геометрия, геометрическая кристаллография является стройной и предельно строгой наукой. В этом отделе особенно резко проявляется присущий теоретической кристаллографии дедуктивный метод исследования, введенный в наиболее последовательном виде великим русским кристаллографом Е. С. Федоровым. С начала до конца мы имеем здесь последовательные предельно строгие и точные геометрические построения. Все выводы вытекают из единого источника — закона решетчатого строения кристаллов. Добавляются лишь вспомогательные геометрические теоремы о сложении элементов симметрии. Все выводы геометрической кристаллографии в той же мере непоколебимы и непререкаемы, как и положения геометрии. Если бы обнаружилось противоречие между выводами и опытом или наблюдениями, это указывало бы лишь на необходимость проверки самих опытов и наблюдений. Можно быть уверенным, что при тщательной проверке найдется ошибка либо в самих наблюдениях, либо в последующих умозаключениях.

В геометрическую кристаллографию входят также экспериментальные методы исследования геометрических свойств кристаллов еще не изученных в этом отношении веществ. Сюда относятся *гониометрия* — метод изучения геометрических свойств кристаллических многогранников и *рентгенометрический анализ строения кристаллов*. Оба метода, особенно последний, являются в значительной мере и физическими методами. Вместе с тем оба метода основываются на непререкаемых выводах теоретической геометрической кристаллографии.

Физическая кристаллография занимается изучением физических свойств кристаллов и связи между геометрическими и физическими свойствами.

Свойства, общие всем кристаллам, выводятся из общей закономерности их строения. С начала текущего века ведется успешная работа по выводу, предвычислению физических свойств кристаллов каждого данного вещества, исходя из состава и полного или, как говорят, «тонкого» их строения. Но все же до сих пор про этот отдел кристаллографии (так же, как и про химическую кристаллографию) можно сказать то, что говорил еще Е. С. Федоров: «Так как понимание законов явлений, относящихся к многочисленным свойствам этого рода, далеко не достигло той степени совершенства и гармонии, как это имеет место по отношению к свойствам геометрическим, то и изложение самого предмета не может быть строго дедуктивного характера, по необходимости для большинства физических свойств на первом плане приходится ставить опытные данные».

В данном отделе кристаллография наиболее тесно связана и переплетается с соответствующими отделами физики. Никакой достаточно отчетливой границы между физической кристаллографией и физикой твердого тела в данном отделе провести нельзя. Физическая кристаллография все же предпочтительно рассматривает те стороны физиче-

ских явлений в кристаллах, в объяснении которых преобладают геометрические предпосылки над чисто физическими.

Большое место в отделе физической кристаллографии занимает кристаллооптическая методика, широко применяемая для анализа отдельных минералов и горных пород. За последнее время кристаллооптический анализ стал внедряться в физику и в лабораторную практику химической промышленности (кристаллооптический метод Федорова, иммерсионный метод в связи с микрохимическим анализом и проч.).

Физико-химическая кристаллография включает в себя теоретические и экспериментальные работы по вопросам *кристаллогенезиса*, т. е. вопросам возникновения и роста кристаллов. Здесь изучается влияние внутреннего строения и внешних условий кристаллизации на скорость роста кристаллов и отдельных граней. Решение этих вопросов имеет двоякое значение. С одной стороны, в связи с этим ведется разработка методов выращивания крупных однородных кристаллов, необходимых технике и промышленности. С другой стороны, выяснение зависимости формы кристаллов от их строения и внешних условий оказывает значительную помощь в выяснении генезиса минералов того или другого месторождения, в том числе рудных минералов.

За последнее время быстро развивается чрезвычайно важности раздел химической кристаллографии, получивший название *кристаллохимии*. Кристаллохимия занимается изучением связи химического состава кристаллов с их строением. Дисциплина эта лежит в основе *геохимии* — науки о распределении элементов в земной коре, в частности, о месторождениях полезных ископаемых.

С кристаллохимией тесно связаны вопросы *полиморфизма*, *изоморфизма* и *твердых растворов*, имеющих очень существенное значение в минералогии и металловедении.

Как это видно из содержания химической кристаллографии, вопросы, которые рассматриваются в ней, являются общими как для кристаллографии, так и для химии, особенно физической химии.

Деление кристаллографии на отделы в значительной мере является искусственным и вызывается преимущественно удобствами изложения. Все части кристаллографии неразрывно связаны друг с другом единым цементом — теорией строения кристаллов.

---



## ВОЗНИКНОВЕНИЕ, РОСТ И РАСТВОРЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ

... диалектический метод требует, чтобы явления рассматривались не только с точки зрения их взаимной связи и обусловленности, но и с точки зрения их движения, их изменения, их развития, с точки зрения их возникновения и отмирания.

*История Всесоюзной Коммунистической партии (большевиков). Краткий курс, стр. 101.*

### § 1. Пути образования кристаллических тел

Кристаллические тела образуются из жидких, газообразных и твердых аморфных тел. Переход из жидкого состояния в кристаллическое происходит двояким путем: из расплава и из растворов. Примером образования кристаллических тел из расплава может служить кристаллизация воды с образованием льда при температурах ниже  $0^{\circ}$ , переход в кристаллическое состояние расплавленных металлов и проч. Образование кристаллических горных пород (гранитов, диоритов, диабазов и проч.) при застывании огненножидкой магмы должно рассматриваться как кристаллизация из расплава и одновременно из раствора одних минералов в расплаве других.

*Кристаллизация расплава возможна лишь при температуре ниже температуры плавления данного вещества, т. е. в переохлажденной жидкости.* При более высокой температуре возникший кристалл снова расплавился бы.

*Раствором твердого тела в жидкости называется однородная жидкая смесь твердого тела с жидкостью.*

Растворы бывают *насыщенные, ненасыщенные и пересыщенные.*

Если в данный объем растворителя прибавлять все новые и новые порции растворяемого твердого вещества и тщательно перемешивать, вещество будет как бы исчезать в растворителе. Оно само будет переходить в жидкое состояние и смешиваться с растворителем. В этом и заключается процесс растворения твердого тела в жидком. Но это растворение происходит только до известного предела. Некоторая новая порция твердого вещества, прибавленная в тот же объем растворителя, уже не растворяется при данных условиях (при данных температуре и давлении).

*Раствор, в котором новые порции растворяемого вещества уже не растворяются при данных условиях в данном объеме растворителя, называется насыщенным раствором.*

Количество вещества, необходимое для насыщения 100 частей растворителя, называется *растворимостью* данного вещества.<sup>1</sup> Из прилагаемой таблички видим, что растворимость различных веществ при одной и той же температуре не одинакова и что растворимость одного и того же вещества меняется с изменением температуры. В большинстве случаев растворимость твердых тел в жидкостях с повышением температуры повышается. (Давление почти не оказывает влияния на растворимость твердых тел в жидкостях).

*Растворимость солей (в граммах на 100 см<sup>3</sup> воды)*

Температура, °C	Алюмокалиевые квасцы $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	Медный купорос $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	Сернокислый магний (семиводный) $MgSO_4 \cdot 7H_2O$
0	3.90	31.61	76.9
10	9.52	36.95	96.5
20	15.13	42.31	119.5
30	22.01	48.81	146.3
40	30.92	56.90	179.5

*Раствор, в котором данное вещество при данных условиях способно еще растворяться, называется ненасыщенным.*

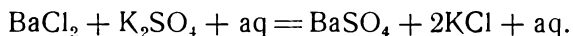
*Пересыщенным называется раствор, содержащий избыток растворенного вещества сравнительно с насыщенным.*

Пересыщенный раствор нельзя получить простым прибавлением к насыщенному раствору новой порции данного вещества. Эта новая порция не растворится. Пересыщенные растворы твердых тел в жидкостях получают при следующих условиях: 1) при понижении температуры насыщенных растворов, 2) при испарении насыщенных растворов (температура неизменна) и 3) при некоторых химических реакциях.

1. Получение пересыщенного раствора понижением температуры. Приготовим, например, насыщенный раствор алюмокалиевых квасцов при 40°. Как видим из таблички, для этого необходимо растворить при данной температуре 30.92 г квасцов на каждые 100 см<sup>3</sup> воды. Затем понизим температуру до 20°. При этой температуре насыщенный раствор содержит лишь 15.13 г данного вещества на каждые 100 см<sup>3</sup>. В растворе образуется избыток в 15.79 г вещества на каждые 100 см<sup>3</sup> воды. Этот избыток некоторое время может сохраняться в растворенном состоянии, образуя пересыщенный раствор.

2. Испарение насыщенного раствора при неизменной температуре. При испарении из раствора удаляется почти исключительно растворитель; растворенное твердое вещество испаряется в ничтожно малых количествах, и его испарение практически можно не принимать во внимание. Таким образом, при испарении увеличивается число частиц растворенного вещества на единицу объема раствора и раствор из насыщенного становится пересыщенным.

3. Пересыщенные растворы при химических реакциях. Имеем, например, насыщенные растворы хорошо растворимых солей  $BaCl_2$  и  $K_2SO_4$ . Если смешать эти растворы, выпадает кристаллический осадок соли  $BaSO_4$  по формуле:



<sup>1</sup> Количество вещества берется либо весовое, либо объемное и может исчисляться не по отношению к чистому растворителю, но по отношению к раствору.

Кристаллический осадок получается вследствие весьма малой растворимости  $\text{BaSO}_4$  и образования этой солью пересыщенного раствора.

Возникновение и рост кристаллов возможны лишь за счет избытка в растворе растворенного вещества. Таким образом, *кристаллизация возможна лишь в пересыщенном растворе*.

В ненасыщенном растворе возможно только растворение кристаллов. В насыщенном растворе кристаллы не растут и не растворяются.

В природе широко распространено отложение кристаллических осадков всевозможных солей из пересыщенных растворов, например в водных бассейнах Прикаспийской области (Кара-Богаз-Гол, оз. Эльтон, Баскунчак и др.). Того же происхождения громадные залежи каменной соли ( $\text{NaCl}$ ) Илетской Защиты, Соликамских калийных солей и проч.

Как в лабораторной практике и на заводах, так и в природе широко распространено образование кристаллов из *газообразного (парообразного) состояния*. Например, нашатырь ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) или иод, помещенные в небольшом количестве на дне пробирки, при нагревании возгоняются, и пары этих веществ осаждаются на холодных стенках пробирки в виде небольших кристалликов. Еще лучше получать такой кристаллический налет на стеклянной пластинке, помещенной над подогреваемой чашечкой с небольшим количеством иода.

В заводском масштабе из газообразного состояния получают кристаллический магний, карборунд и проч.

В природе из парообразного состояния образуется снег. Каждая снежинка представляет собой одиночный кристалл, хотя обычно не ограниченный кристалл, а так называемый «кристаллический скелет». (рис. 156. О скелетных формах кристаллов см. стр. 136).

Многочисленные случаи перехода из газообразного в кристаллическое состояние имеют место при вулканических процессах. Так, например, путем возгонки и осаждения на стенках кратеров вулканов и в трещинах получают кристаллические налеты хлористого натрия ( $\text{NaCl}$ ), нашатыря ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), иода ( $\text{I}$ ), серы ( $\text{S}$ ), хлорного железа ( $\text{FeCl}_3$ ) и проч.

Примером перехода тела из *твердого аморфного состояния в кристаллическое* могут служить искусственные стекла и природное вулканическое стекло, получающееся при быстром застывании огненножидкой магмы, излившейся на поверхность земли. Искусственное стекло, например оконное стекло, со временем становится мутным, рассеивающим свет вследствие образования в нем мельчайших кристалликов. Вулканическое стекло в течение тысячелетий также превращается в агрегат кристаллов различных минералов.

Переход тел из газообразного, жидкого и твердого аморфного состояния в кристаллическое сопровождается выделением энергии (о чем уже говорилось на стр. 20). При данных термодинамических условиях все тела стремятся перейти в такое состояние, которое отвечает минимальной энергии.

С тем же общим принципом связан переход тонкозернистых поликристаллических тел в более крупнокристаллические тела. Например, тонкокристаллический порошок какого-либо вещества, находясь некоторое время в насыщенном растворе того же вещества, укрупняется. Укрупнение происходит благодаря росту кристалликов большей величины за счет более мелких. Процесс этот называется «пожи-

ранием» мелких кристаллов крупными. При укрупнении уменьшается общая поверхность зерен относительно их общего объема и тем самым уменьшается общая поверхностная энергия. Процесс вполне аналогичен росту в замкнутом пространстве крупных капель жидкости за счет мелких.

Укрупнение кристаллических зерен наблюдается также и в металлах и является причиной уменьшения прочности металлов («старение» металлов). Повышение температуры металла и различного рода деформации ускоряют процесс укрупнения. Существует даже метод искусственного получения таким путем крупных одиночных кристаллов металлов.

В природе можно наблюдать, например, превращения тонкозернистого известняка ( $\text{CaCO}_3$ ) в крупнозернистый мрамор на границе (у контакта) с изверженной горной породой.

Величина кристаллов как природных, так и искусственных очень разнообразна. Редкие горные породы, как, например, гранит рапакиви, состоят из зерен минералов диаметром в 1—3 см. Большинство изверженных и осадочных горных пород сложено кристаллическими зернами, измеряемыми миллиметрами и даже микроскопической величины. Того же порядка размеры кристаллов металлов и химических соединений, получаемых в лабораториях и в химической промышленности. Но в природе встречаются отдельные кристаллы гораздо больших размеров и даже кристаллы-гиганты. Таковыми являются, например, кристаллы полевого шпата весом до 100 т, кристаллические пластинки слюды размером до 7 м<sup>2</sup>, кристаллы кварца с Волины весом 10 т и проч. Образование таких крупных кристаллов — явление редкое и связано, вероятно, с длительным ростом в спокойных условиях. В лабораториях выращиваются специальными методами кристаллы весом до нескольких килограммов.

## § 2. Возникновение кристаллических зародышей

Возьмем, как простейший пример, раствор какого-либо ионного соединения, например хлористого натрия ( $\text{NaCl}$ ). В растворе имеются положительно заряженные ионы натрия и отрицательно заряженные ионы хлора. С понижением температуры уменьшается энергия колебательных и поступательных движений этих ионов; большую роль начинают играть силы притяжения разноименно заряженных ионов. В пересыщенном растворе разноименно заряженные ионы, столкнувшись друг с другом, уже не расходятся. Поступательное движение каждого иона в отдельности прекращается, они прочно связываются силами притяжения. К двум ионам примыкает третий, четвертый и т. д. Теоретические расчеты говорят, что при этом наиболее вероятно прежде всего образование цепочки из сравнительно небольшого числа чередующихся положительных и отрицательных ионов (рис. 15, а). Такие цепочки называются *одномерными кристаллами*.

Одномерные кристаллы, сближаясь друг с другом разноименными ионами, образуют *двумерный кристалл* (рис. 15, б). Из последних образуются кристаллические решетки (рис. 15, в) — мельчайшие кристаллики, называемые *кристаллическими зародышами* или *центрами кристаллизации*. Аналогичным путем возникают зародыши в расплаве и из газообразного состояния. Имеются косвенные указания, что дальнейший рост возникшего кристаллика может происходить присоеди-

нением к нему как отдельных ионов и молекул, так и одномерных и двумерных кристаллов и даже других зародышей, примыкающих к первому в параллельном положении. В слабо пересыщенных растворах кристаллы растут, повидимому, преимущественно за счет отдельных ионов и молекул.

Кристаллические зародыши образуются не только в пересыщенных растворах. Но в насыщенных, а тем более в ненасыщенных, растворах в связи с отсутствием избытка растворенного вещества образовавшиеся зародыши не долговечны: они немедленно вновь распадаются. То же происходит и в непереохлажденных жидкостях.

Пересыщенные растворы или переохлажденные жидкости, находясь в спокойном состоянии в герметически закрытом сосуде, могут сохраняться долгое время без выпадения из них кристаллов. С течением времени все же в большинстве случаев происходит *самопроизвольная (спонтанная) кристаллизация*.

Чтобы ускорить кристаллизацию пересыщенного раствора (или переохлажденной жидкости), в него вводятся уже готовые кристаллики — зародыши данного вещества или кристаллики соединений, изоморфных данному растворенному веществу (см. стр. 236). Кристаллизация может быть вызвана также микроскопическими или субмикроскопическими пылинками данного или изоморфного вещества, попавшими в раствор (или расплав) из воздуха.

Кроме того, появлению кристаллических зародышей способствует энергичное перемешивание раствора, его встряхивание, трение стеклянной палочкой о стенки сосуда. Все это ускоряет движение частиц растворенного вещества, способствует их правильной ориентировке относительно друг друга, их сцеплению друг с другом, образованию зародышей. Кристаллизацию могут вызвать и такие факторы, как трещины, царапины на стенках сосуда, острые выступы и проч.

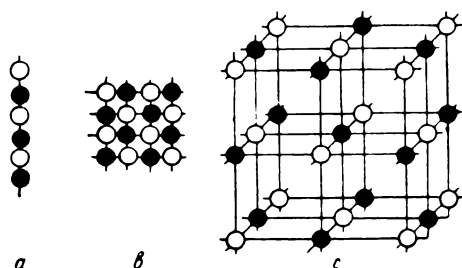


Рис. 15. Образование кристаллического зародыша: *a* — одномерный кристалл, *b* — двумерный кристалл, *c* — кристаллическая решетка.

### § 3. Теория роста кристаллов

По изложенной далее теории рост кристалла заключается в разрастании уже имеющейся кристаллической решетки путем присоединения к ней новых частиц. Вновь присоединяющиеся частицы занимают определенное положение на поверхности кристалла, при котором они совместно с частицами внутри кристалла образуют одну целую кристаллическую решетку. Таким образом, чтобы воспроизвести построением рост кристалла, достаточно продолжить ряды и плоские сетки решеток, надстраивая их на уже имеющиеся решетки.

Главнейшим в теории роста кристаллов является вопрос о том, в каком порядке присоединяются частицы в различных точках поверхности растущего кристалла. Вопрос этот имеет исключительно важное значение. В грубо схематическом виде рассмотрим, как должна разрастаться простая кубическая решетка. На рис. 16 изображена часть

кристалла с простой кубической решеткой. Верхняя грань куба начала покрываться слоем примыкающих к кристаллу частиц. Рассмотрим три из возможных положений вновь отлагающихся на грань частиц.

Прежде всего частица присоединится к кристаллу на месте, обозначенном цифрой 1, т. е. в трехгранном входящем углу, где она притягивается и связывается сразу тремя ближайшими частицами кристалла. Трехгранный входящий угол образован плоскими сетками с наиболее тесным расположением частиц, т. е. с наибольшей ретикулярной плотностью. Таковыми в простой кубической решетке являются плоские сетки, параллельные граням куба.

Во вторую очередь частица займет положение, отмеченное цифрой 2, в двугранном входящем углу, образованном теми же плоскими сетками, где частица притягивается двумя ближайшими частицами кристалла.

В последнюю очередь частица займет положение под цифрой 3,

т. е. там, где грань не имеет входящих углов. Здесь частица окажется связанной лишь с одной из ближайших частиц на поверхности грани, продолжая собой какой-либо из плотнейших рядов решетки.

Таким образом, при росте кристалла частицы из окружающей среды примыкают к кристаллу прежде всего там, где они связываются наибольшим числом ближайших частиц кристалла (в ионных решетках — наибольшим числом ближайших противоположно заряженных ионов).

Из изложенного вытекает важное следствие. При нарастании грани

Рис. 16. Теория нарастания граней для простейшей кубической решетки.

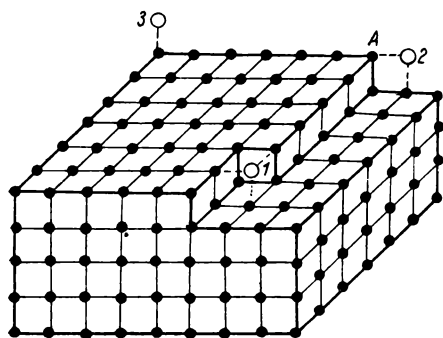
прежде всего должно закончиться построение уже имеющегося ряда нарастающего слоя (ряда  $AI$ , рис. 16). Он достраивается до ребра, ограничивающего данную грань. Затем по соседству с этим рядом отлагается какая-либо частица 2, возникает и также достраивается до конца ближайший параллельный ряд, и т. д.

*Возникший на грани слой разрастается по всей поверхности грани, прежде чем возникнет новый слой.* Нарастание следующего слоя начинается отложением частицы 3 и идет тем же порядком.

В отдельных случаях возможны отклонения от указанной последовательности, отложения частиц; например, возможно возникновение нового слоя, прежде чем закончится построение предыдущего. Все же отложение слоев должно происходить преимущественно в указанной последовательности и общее направление процесса в большинстве случаев сохраняется.

Кратко изложенная здесь теория роста кристаллов неразрывно связана с их решетчатым строением и дает теоретическое освещение двум весьма важным эмпирическим физико-химическим законам кристаллографии, а именно *закону плоскогранности и прямореберности кристаллов* и *закону Браве*.

В настоящее время разработана более строгая, чем здесь изложенная, молекулярно-кинетическая теория роста кристаллов. Но и при



этой теории, как и в приведенном выше схематическом ее изложении, имеется в виду рост в идеальных условиях (полное равновесие кристалл—среда). В действительности рост возможен и за счет двумерных и трехмерных кристаллов. Кроме того, непосредственно можно наблюдать ступенчатый рост кристаллов (см. стр. 48).

#### § 4. Закон плоскогранности. Скорость нарастания граней и форма кристаллов

Уже издавна плоские зеркальные грани и прямые ребра наиболее совершенных кристаллов останавливали на себе внимание наблюдателей. Это явление выражается законом: *кристаллы ограничены плоскими гранями и прямыми ребрами*. Теперь известна причина этого явления.

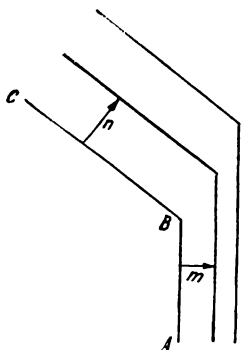


Рис. 17. Различная скорость нарастания граней.

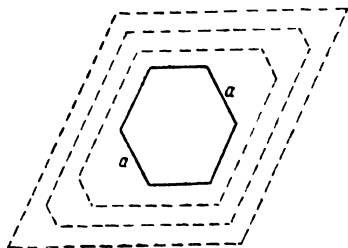


Рис. 18. Грани с большой скоростью нарастания ( $a$ ) уменьшаются в процессе роста и могут исчезнуть с поверхности кристалла.

В предыдущем параграфе указано, что процесс роста кристалла заключается в отложении на нем слоев, параллельных плоским сеткам пространственной решетки. Следовательно, грани кристалла—внешние поверхности слоев—являются плоскими, как и сами плоские сетки, а ребра—прямыми, как линии пересечения плоских граней и как ряды пространственных решеток.

В дальнейшем (стр. 49) познакомимся с отклонениями от закона плоскогранности и с причинами этих отклонений. Данный закон выражает лишь общую резко выраженную тенденцию кристаллов покрываться плоскими гранями.

Итак, при росте кристалла грани, оставаясь плоскими, перемещаются параллельно самим себе. Это подтверждается не только теорией, изложенной в § 3, но и непосредственными наблюдениями над ростом кристаллов.

*Скоростью нарастания грани называется скорость перемещения грани в единицу времени в направлении, перпендикулярном к ее поверхности.* Эта скорость измеряется *толщиной слоя, нарастающего на грань в единицу времени.* На рис. 17  $m$ —скорость нарастания грани  $AB$  и  $n$ — грани  $BC$ .

В зависимости от строения и от ряда других причин, которые будут рассматриваться далее, скорость нарастания различных граней кристалла различна, но кристалл не может иметь граней с очень большой скоростью нарастания. Как видно по рис. 18, грани с большой скоростью нарастания (грани *a*) постепенно уменьшаются в размерах. Они вытесняются разрастающимися гранями с малой скоростью нарастания и могут совсем зарости, исчезнуть с поверхности кристалла. Отсюда вытекает весьма важное следствие: *кристалл покрывается гранями с малой скоростью нарастания*.

Необходимо иметь в виду, что для доказательства данного положения нельзя при построениях исходить только из внешних граней кристалла. Возможен такой наклон внешних граней друг к другу, при котором данными построениями нельзя достигнуть исчезновения граней с большей скоростью нарастания. На рис. 19, *a*

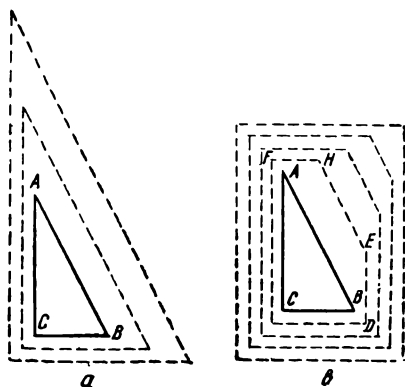


Рис. 19. Чисто геометрические построения (*a*) приводят к возможности существования грани (*AB*) с большой скоростью нарастания. В действительности (*b*) появляются новые грани (например *DE* и *FH*), ведущие к зарастанию грани *AB*.

представлен такой случай. На первый взгляд может показаться, что грань *AB* не должна зарастать, как бы ни была велика скорость ее нарастания. Однако при росте кристаллов не только зарастают грани с большей скоростью нарастания, но и могут появиться новые грани, параллельные плоским сеткам с малой скоростью нарастания. Необходимость этого вытекает из теории роста кристаллов (стр. 42, рис. 22) и подтверждается многочисленными опытами.

Если имеются плоские сетки *AB* (рис. 19), с очень большой скоростью нарастания, то в кристалле должны находиться плоские сетки с меньшей скоростью нарастания, притупляющие углы *A* и *B*, например параллельные граням *AC* и *BC*. Появятся новые грани, параллельные этим плоским сеткам, например, *DE* и *FH* (рис. 19, *b*). С появлением же этих граней обычные построения приведут к исчезновению грани *AB*.

Опыт показывает, что искусственно-пришлифованная на кристалле грань с большей скоростью нарастания немедленно в начале роста кристалла исчезает, заменяясь гранями с малой скоростью нарастания.

*Форма свободно растущего кристалла определяется скоростью нарастания его граней*, но сама скорость нарастания граней зависит от их строения и от внешних условий кристаллизации.

Наибольшее влияние на скорость нарастания граней оказывает ретикулярная их плотность, что и выражается законом Бравэ.

## § 5. Закон Бравэ

Для каждого кристалла существуют только определенные и ограниченные в своем числе направления, по которым кристалл может расти.

Е. С. Федоров. *Симметрия и структура кристаллов*. Изд. Акад. Наук СССР, 1949, стр. 324.

Закон Бравэ (А. Bravais, 1811—1863) формулируется следующим образом: *кристалл покрывается гранями с большой ретикулярной плотностью*. Закон объясняется теорией роста кристаллов.



При росте кристалла частицы преимущественно отлагаются во входящих трехгранных и двугранных углах, образованных сетками с наибольшей ретикулярной плотностью, где они более прочно связываются с телом кристалла.

Такие входящие углы имеются под каждой гранью с меньшей ретикулярной плотностью сравнительно с указанными наиплотнейшими. Грань  $AB$  на рис. 20 и грань  $ABC$  на рис. 21 являются как бы результирующими плоскостями, проходящими через вершины ступенек или через наружные вершины входящих трехгранных углов. Благодаря наличию входящих углов отложение частиц на этих гранях имеет преимущество сравнительно с отложением на гранях с плотнейшими сетками, где подобные входящие углы отсутствуют.

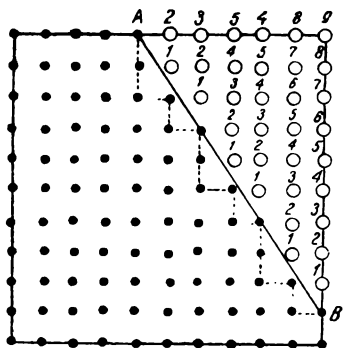


Рис. 20. Схема зарастания грани  $AB$  с малой ретикулярной плотностью. Цифры указывают на последовательность отложения частиц (закон Бравэ).

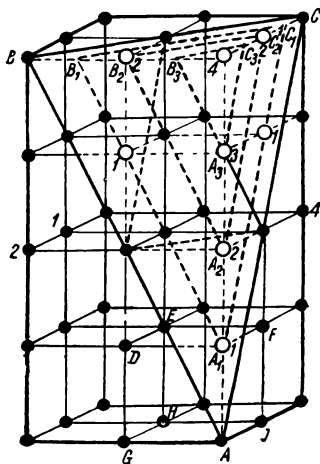


Рис. 21. Схема зарастания грани  $ABC$  с малой ретикулярной плотностью (закон Бравэ).

Первыми отложатся частицы в точках, отмеченных на рис. 20 и 21 цифрами 1, где они притягиваются и связываются наибольшим числом ближайших частиц кристалла. Грань  $ABC$  (рис. 21) перейдет в положение  $A_1B_1C_1$ . После отложения частиц 1 такие же условия притяжения создаются в местах под цифрой 2. Отложение этих частиц переместит грань в положение  $A_2B_2C_2$ , и т. д. При каждом перемещении грань уменьшается в размерах и наконец может совсем исчезнуть.

На рис. 22 представлен случай, при котором преимущественное отложение частиц на одной грани вызывает появление на кристалле новых граней ( $BE$  и  $AD$ ).

Сила притяжения частиц друг к другу обратно пропорциональна квадрату расстояния между ними или еще более высоким степеням расстояния, и практически притяжение не распространяется дальше 2—3 ближайших расстояний. С уменьшением же ретикулярной плотности граней под их поверхностью (во входящих углах) увеличивается число частиц, действующих на этих ближайших расстояниях на частицы окружающей среды, как это схематически иллюстрируется

рис. 23. К грани  $BC$  частицы притягиваются с большей силой, чем к граням с большей ретикулярной плотностью  $AD$  и  $AB$ , так как в первом случае внешнюю частицу притягивают две ближайшие частицы кристалла, а во втором — только одна; к грани  $DC$  с еще меньшей ретикулярной плотностью внешние частицы притягиваются с большей силой, чем к грани  $BC$ , что ясно из рисунка. Этим и объясняется то, что *грани с большей ретикулярной плотностью нарастают медленнее, чем грани с меньшей плотностью*. Отсюда и вытекает закон Бравэ: *кристалл покрывается гранями с большей ретикулярной плотностью*.

Необходимо, однако, иметь в виду, что в сложных соединениях распределение частиц различного свойства или различной ориентировки у поверхности граней может изменить скорость нарастания граней. Кроме того, как мы в дальнейшем увидим, скорость нарастания граней

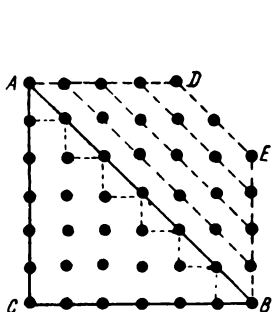


Рис. 22. Преимущественное отложение частиц на грани  $AB$ . Появление новых граней  $AD$  и  $BE$ .

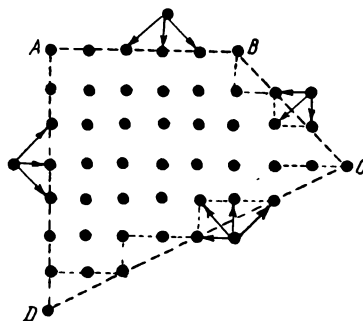


Рис. 23. Притяжение частиц к граням с малой ретикулярной плотностью: большее, с большой — меньшее.

зависит также и от внешних условий кристаллизации. По этим причинам грани кристаллов далеко не всегда являются наиплотнейшими, но все же они всегда входят в число первых по ретикулярной плотности.

Закон Бравэ подтверждается многочисленными наблюдениями над естественными и искусственными кристаллами. Подтверждается он и опытами. Пришлифованная на кристалле грань с очень малой ретикулярной плотностью (или иррациональная поверхность) заменяется в пересыщенном растворе гранями с большой ретикулярной плотностью. Чаще всего такая искусственная грань, особенно при большой ее площади, заменяется сначала ступенчатой поверхностью, в которой ступени образованы гранями с большой ретикулярной плотностью.

Различная скорость нарастания граней кристалла связана с различным строением граней и представляет собой одно из проявлений общего свойства кристаллов — их анизотропности. *Анизотропностью в отношении скорости нарастания граней обладают все без исключения кристаллы*, в противоположность, например, спайности, тепловым, оптическим и ряду других свойств.

Рост кристаллов все же практически происходит по небольшому числу направлений, перпендикулярных к граням с большой ретикулярной плотностью. Грани с малой ретикулярной плотностью, если они имеются на кристалле, немедленно исчезают при самом начале роста.

## § 6. Способность кристаллов самоограняться

Все изложенное позволяет легко объяснить одно из основных свойств кристаллов, а именно их *способность самоограняться*.

Выточим из кристалла шарик и поместим его в пересыщенный раствор данного вещества; шарик будет расти. Но в связи с решетчатым строением этого шарика его сферическая форма не сохраняется. Участки поверхности шарика, совпадающие с плоскими сетками малой ретикулярной плотности, быстро зарастают. На поверхности появляется сравнительно небольшое число площадок, отвечающих граням с большой ретикулярной плотностью. Многие из этих площадок при дальнейшем свободном росте кристалла также вскоре зарастают. Поверхность других, медленно нарастающих, увеличивается до взаимного пересечения, и шарик превращается в многогранник аналогично тому, как на рис. 24 круг превращается в многоугольник.

Способность кристаллов самоограняться является, как видим, следствием трех факторов: 1) закона плоскогранности, 2) различной скорости нарастания граней и 3) закона Бравэ. Но так как эти факторы вытекают из решетчатого строения кристаллов, то и *способность кристаллов самоограняться является следствием решетчатого их строения*.

Восстановление в условиях роста многогранной формы кристалла — обточенного, обломанного или частично растворенного — называется *регенерацией* кристаллов.

Регенерацию кристаллов особенно удобно наблюдать при следующих условиях. Поместим на предметное стекло каплю пересыщенного раствора какого-либо хорошо кристаллизующегося вещества, например медного купороса ( $\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ).

Через некоторое время наблюдением под микроскопом установим появление в капле хорошо ограненных микроскопических кристалликов. Кристаллики будут расти, пока не истощится избыток вещества в растворе и последний не станет насыщенным. Как только рост кристалликов прекратится, слегка подогреем предметное стекло. Раствор в капле становится ненасыщенным, и кристаллики начнут растворяться. Растворение начинается с выдающихся углов и ребер кристаллов, к которым наиболее свободно поступает ненасыщенный раствор. Кристаллики принимают округлую форму. Самые мелкие кристаллики совсем растворяются. Дадим капле раствора охладиться. При понижении температуры раствор снова становится пересыщенным и закругленные кристаллики снова начнут расти. Восстановление прежней многогранной формы кристаллов происходит так же, как это описано для выточенного из кристалла шарика.

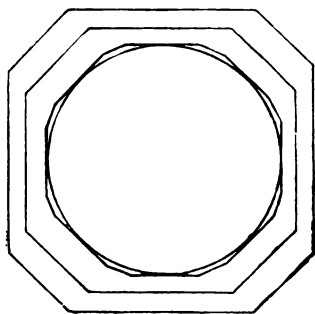


Рис. 24. Шарик, выточенный из кристалла, при росте превращается в многогранник — «самоограняется».

Регенерацию поврежденных кристаллов нельзя отождествлять с регенерацией живых организмов (растений и животных). Причиной регенерации кристаллов является быстрое отложение частиц на плоских сетках с малой ретикулярной плотностью, обнаженных при повреждении кристалла. Регенерация же удаленных органов, повре-

жденных тканей и прочего в живых организмах связана с очень сложными физиологическими процессами, не имеющими ничего общего с процессами роста и ограничения кристаллов. Аналогия между регенерацией кристаллов и живых организмов чисто внешняя.

### § 7. Явления, сопровождающие рост кристаллов

Процесс роста кристалла вызывает нарушение однородности среды, в которой он растет. Для пересыщенных растворов это нарушение заключается в том, что пересыщенный раствор, соприкасаясь с кристаллом, отдает ему избыток растворенного вещества, и около растущего кристалла образуется зона менее пересыщенного или даже только насыщенного раствора. Эта примыкающая к кристаллу зона непересыщенного раствора называется *двориком кристаллизации*. Раствор внутри дворика кристаллизации отличается от остального раствора не только меньшей концентрацией, но и более высокой тем-

пературой, так как кристаллизация сопровождается выделением энергии в виде тепла (стр. 20).

То и другое — уменьшение концентрации и повышение температуры — уменьшает удельный вес раствора внутри дворика кристаллизации по сравнению с остальным раствором. (У расплавов удельный вес около растущего кристалла уменьшается лишь благодаря повышению температуры).

Уменьшение удельного веса раствора около растущего

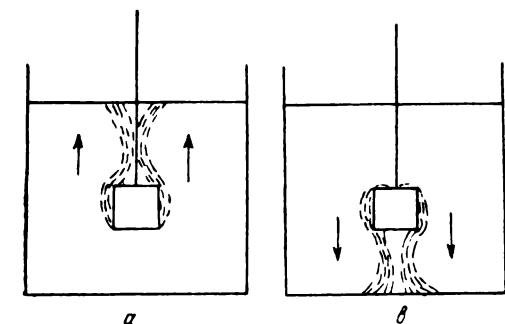


Рис. 25. Концентрационные потоки в пересыщенном растворе поднимаются кверху (а); в ненасыщенном опускаются книзу (б).

кристалла вызывает новое очень характерное явление, сопровождающее рост кристаллов: жидкость меньшего удельного веса поднимается от кристалла в виде восходящих потоков — струек, называемых *концентрационными потоками*. Последние отчетливо наблюдаются при надлежащем освещении благодаря разнице в показателях преломления растворов различного удельного веса (рис. 25, а). На место поднявшегося непересыщенного раствора с боков и снизу (если кристалл подвешен в растворе) поступает пересыщенный раствор. Этим и восстанавливается пересыщение раствора, непосредственно примыкающего к кристаллу, и создаются условия для дальнейшего его роста.

Заметим, что при растворении кристалла также возникают концентрационные потоки. Но в этом случае удельный вес раствора около кристалла больше, чем в остальном ненасыщенном растворе. Поэтому струйки направлены сверху вниз (рис. 25, б).

При очень слабом пересыщении раствора разница в удельном весе раствора внутри дворика кристаллизации и вне его незначительна. Концентрационные потоки не возникают. В этом случае восстановление пересыщения раствора, непосредственно примыкающего к кристаллу, происходит более медленно — при помощи *диффузии*.

При сильном пересыщении раствора концентрационные потоки действуют расслоению раствора — в нижней части сосуда раствор оказывается заметно более концентрированным, чем в верхней.

Неоднородность раствора (или расплава), вызываемая самим процессом роста кристаллов, играет существенную роль в ограничении кристаллов и является основным источником неоднородности самих кристаллов, о чем будет сказано далее.

## § 8. Влияние внешних условий на форму кристаллов

Форма кристаллов зависит от относительной скорости нарастания различных его граней. Мы познакомились (стр. 41) с зависимостью скорости нарастания граней от их строения. Но скорость нарастания граней меняется в зависимости от различных внешних условий. Эти изменения не выходят, впрочем, за пределы закона Бравэ, он остается в силе.

Внешние факторы, влияющие на форму кристаллов, довольно разнообразны. Остановимся вкратце на некоторых из этих факторов.

### Влияние положения кристалла и неоднородности раствора

Правильная, симметричная форма роста кристаллов получается лишь при равномерном питании его граней пересыщенным раствором.

На рис. 26, *a* представлен правильный октаэдр (восьмигранник) квасцов  $[KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O]$ , выращенный в сильно пересыщенном растворе при особых искусственно создаваемых условиях, обеспечивающих равномерное нарастание его граней. Если кристалл растет на дне кристаллизатора, нижняя его грань почти не нарастает. (Кристаллизатором называется всякий сосуд, в котором ведется кристаллизация;

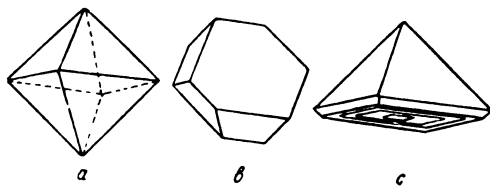


Рис. 26. Форма кристаллов квасцов (октаэдр): *a* — симметрическая форма; *b* — уплощенный октаэдр, выросший на грани октаэдра; *c* — октаэдр, выросший на грани куба; на нижней грани (*c*) — воронка роста.

обычно — низкий цилиндрический стеклянный сосуд). На рис. 26, *b* и *c* представлены те же октаэдры квасцов, выросшие на дне кристаллизатора. Внешняя симметрия таких кристаллов нарушается. Если имеется грань, параллельная нижней, на которой кристалл лежит, кристалл оказывается уплощенным параллельно этой грани. Октаэдр получается плоским (рис. 26, *b*), куб превращается в плоскую квадратную призму и проч. Перекладывая кристалл от времени до времени с одной грани на другую, можно получить более или менее правильную форму и при условии выращивания на дне кристаллизатора.

Раствор обычно проникает в незначительных количествах под кристалл (в силу капиллярности). Под кристаллом откладываются у краев тонкие слои, постепенно приподымающие кристалл. На нижней грани образуется обычно неглубокая ступенчатая воронка, называемая *воронкой роста* (рис. 26, *c*).

Наличие концентрационных потоков увеличивает уплощение кристалла, лежащего на дне кристаллизатора, так как концентрационные потоки затрудняют приток пересыщенного раствора к верхней грани и тем самым понижают скорость ее нарастания.

Неоднородность раствора и концентрационные потоки влияют на форму растущих кристаллов и во многих других отношениях. На-

пример, входящий угол между гранью кристалла и дном кристаллизатора (рис. 27) и огибающие этот угол концентрационные потоки затрудняют приток пересыщенного раствора к выдающемуся углу кристалла. Скорость нарастания граней у этого угла уменьшается, что может повести к образованию новой грани, притупляющей данный угол.

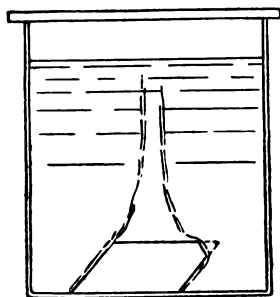


Рис. 27. Недостаток питания кристалла в правом углу вызывает появление грани, притупляющей угол.

Подвешенный в растворе кристалл при наличии концентрационных потоков лучше питается и нарастает в своей нижней части. Кристаллы, растущие поблизости друг от друга, хуже питаются пересыщенным раствором с тех сторон, которыми они обращены друг к другу. Такое же влияние оказывает даже стенка кристаллизатора, затрудняющая циркуляцию раствора между ней и растущим вблизи кристаллом.

Таким образом благодаря неоднородности раствора, вызванной самим ростом кристаллов, из многих кристаллов, выросших одновременно в одном кристаллизаторе, редко найдутся хотя бы два совершенно одинаковых по своей внешней форме.

### Влияние концентрации и температуры раствора

Примером влияния степени пересыщения раствора могут служить различные формы кристаллов квасцов, изображенных на рис. 28.<sup>1</sup> В сильно пересыщенных растворах (а) вырастают октаэдры (О) (при

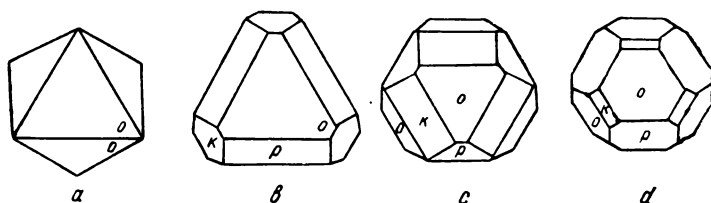


Рис. 28. Влияние концентрации раствора на форму кристаллов квасцов.

отсутствии других факторов, влияющих на форму кристаллов). При уменьшении концентрации раствора (b, c) появляются грани, притупляющие углы и ребра кристалла — грани куба (K) и ромбододекаэдра (P); при очень слабом пересыщении кристалл приобретает форму, приближающуюся к шаровой (d).

Причина влияния концентрации раствора на относительную скорость нарастания граней кристаллов до сих пор не выяснена. Возможно, что здесь играет роль, кроме других факторов, увеличение в растворе количества «одномерных» и «двумерных» кристаллов (стр. 36), а также «трехмерных» зародышей, по мере повышения концентрации. Если за счет отдельных частиц могут нарастать все грани (плоские сетки) кристалла, то за счет «одномерных» и «двумерных» кристаллов могут нарастать только грани, имеющие ряды и плоские сетки, идентичные «одномерным» и «двумерным» кристаллам. Увеличение количества «одномерных» и «двумерных» кристаллов должно

<sup>1</sup> По книге: А. В. Шубников. Как растут кристаллы, 1935.

повысить относительную скорость нарастания именно этих граней. За счет кристаллических зародышей могут нарастать тоже не все грани, а только такие, которые присутствуют в достаточно развитом виде на самих зародышах.

Примером изменения формы кристаллов с изменением температуры раствора могут служить кристаллы сернокислого магния ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). Эти кристаллы (рис. 29) утолщаются по мере повышения температуры раствора при одной и той же его концентрации. Утолщаются кристаллы, очевидно, благодаря повышению относительной скорости нарастания боковых граней.<sup>1</sup>

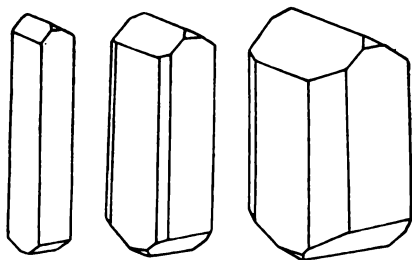


Рис. 29. Изменение формы кристаллов сернокислого магния с повышением температуры раствора.

Необходимо сказать, что с повышением температуры повышается скорость роста всего кристалла, причиной чего является, очевидно, увеличение подвижности частиц раствора.

Причина влияния температуры раствора на относительную скорость нарастания граней не выяснена.

#### Влияние примесей в растворе

Резкие изменения в относительной скорости нарастания граней вызывают различные примеси посторонних веществ в растворе. Если, например, в пересыщенном растворе квасцов растворить некоторое

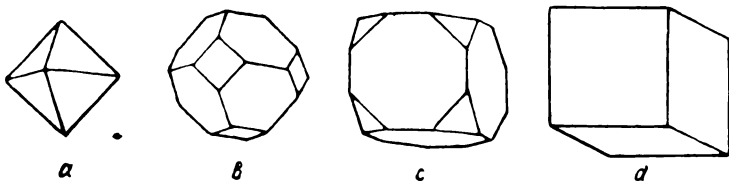


Рис. 30. Октаэдр квасцов превращается в куб при росте в растворе с примесью буры.

количество буры и поместить в такой раствор кристалл квасцов в виде октаэдра (рис. 30, *a*), то вскоре на нем появятся грани куба, притупляющие вершины (рис. 30, *b*). В дальнейшем будут нарастать почти исключительно грани октаэдра, и поэтому они уменьшаются в своем размере, вытесняемые разрастающимися гранями куба (рис. 30, *c*). В конечном итоге грани октаэдра совсем исчезают и форма из октаэдрической окончательно превращается в кубическую (рис. 30, *d*).

Другим примером может служить изменение облика кристаллов сернокислого магния ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) при прибавлении к раствору той же буры.<sup>2</sup> На рис. 31, *a* представлен кристалл, выращенный в чистом растворе. В присутствии в растворе лишь 0.01% буры кристаллы ока-

<sup>1</sup> Опыты В. А. Мокиевского на кафедре кристаллографии Ленинградского Государственного ордена Ленина университета им. А. А. Жданова.

<sup>2</sup> Опыты производились В. А. Мокиевским; кристаллы выращивались динамическим методом (см. стр. 51).

зываются укороченными (рис. 31, *b*); далее, с увеличением содержания буры, кристаллы все более укорачиваются, пока при 0.4—1% буры не получают облик, изображенный на рис. 31, *f*.

С увеличением примеси буры в растворе уменьшается также и скорость роста всего кристалла.

Причина влияния примесей в растворе на форму кристаллов до сих пор окончательно не выяснена. Многие экспериментальные данные, полученные в последнее время, говорят, повидимому, в пользу следующей гипотезы.

При росте кристалла имеет место адсорбция (прилипание) частиц растворенного в виде примеси постороннего вещества к его граням. Это задерживает скорость нарастания граней. Чем больше грань адсорбирует частиц примеси, тем более замедляется скорость ее нарастания. Различные грани кристалла обладают неодинаковой адсорбционной способностью, что и меняет относительную скорость нарастания граней, а тем самым меняет и форму кристалла.

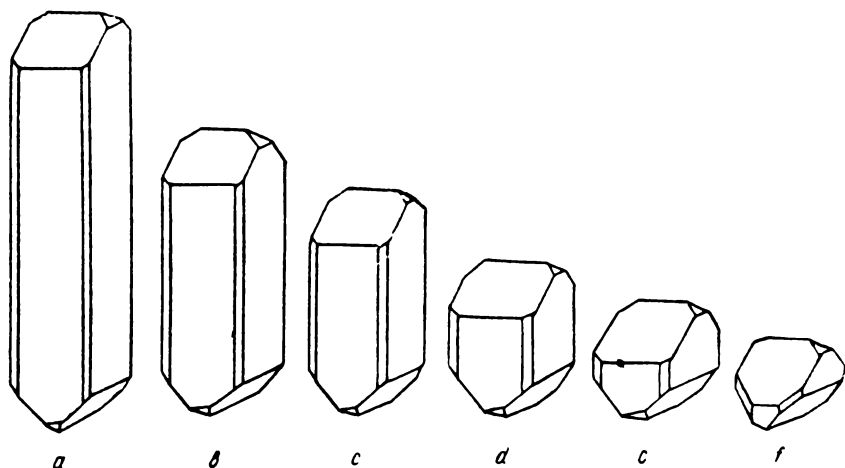


Рис. 31. Изменение формы кристаллов сернокислого магния с увеличением примеси буры в растворе.

Необходимо иметь в виду, что *при всех описанных выше изменениях внешней формы кристаллов состав и строение кристаллов остаются неизменными*. Описанные выше внешние условия роста кристаллов оказывают влияние лишь на скорость нарастания их граней. Эти явления необходимо строго отличать от явления *полиморфизма* (стр. 242), при котором кристаллы одного и того же вещества при различных термодинамических условиях имеют различное строение, а следовательно, в общем случае также и различные формы.

Вопросам зависимости внешней формы (облика, габитуса) кристаллов от их строения и от различных внешних условий кристаллизации посвящаются в настоящее время многочисленные работы. Все же степень разработанности этих вопросов еще не отвечает теоретическому и научно-практическому их значению.

## § 9. Ступенчатое нарастание граней

Ступенчатое нарастание граней можно наблюдать под микроскопом при кристаллизации пересыщенного раствора гипосульфита натрия ( $S_2O_3Na_2 \cdot 5H_2O$ ), сегнетовой соли ( $C_4H_4O_6KNa \cdot 4H_2O$ ) и др.



Нарастание граней начинается с возникновения небольшого выступа, обычно у края грани, где раствор наиболее пересыщен. Этот выступ, быстро разрастаясь по грани без изменения своей толщины, образует слой, покрывающий всю грань.

Толщина откладывающихся слоев изменчива; начиная от едва видимой при самых сильных увеличениях, толщина достигает 0.01 мм и даже 0.05 мм. Таким образом каждый слой содержит десятки и даже сотни тысяч элементарных слоев, образованных атомами, ионами или молекулами.

Как правило, при более быстром росте кристалла\* нарастающие слои имеют и большую толщину. Различную толщину они имеют и у различных граней одного и того же кристалла, а именно — большую толщину у более быстро нарастающих граней и меньшую — до совсем неразличимых слоев — у медленно нарастающих граней.

Возникший на грани выступ с большой скоростью распространяется по всей грани. Но в большинстве случаев выступы возникают один

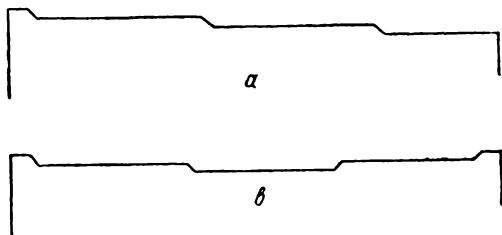


Рис. 32. Схематическое изображение ступенчатых граней: *a* — нарастание слоев с одного конца грани; *b* — с двух концов.

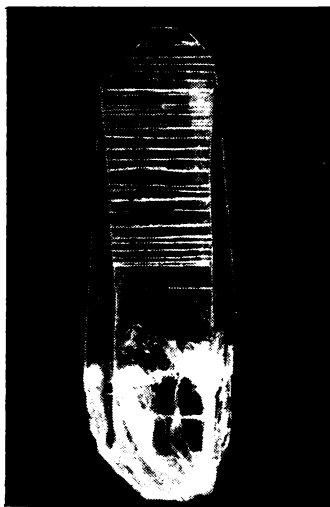


Рис. 33. Штриховка — ступенчатость на гранях призмы кварца.

за другим, прежде чем предыдущие разрастутся до противоположного конца грани. На грани получается ряд ступенек, движущихся с одного конца грани к другому (рис. 32, *a*). Часто слои возникают на противоположных концах грани, и ступени движутся навстречу друг другу (рис. 32, *b*). Ступенчатость остается на кристалле и после прекращения его роста.

Ступенчатость граней — очень распространенное явление в мире кристаллов как естественных — минералов, так и искусственных. Чаще всего ступенчатость граней наблюдается невооруженным глазом в виде тонкой штриховки. Примером могут служить представленные на рис. 33 ступенчатые грани призмы минерала кварца. На небольших гранях ступенчатость обычно отсутствует, возможно, вследствие того, что каждый слой успевает покрыть всю грань, прежде чем возникнет новый.

Изучение ступенчатых граней показывает, что входящие углы, образованные ступеньками, всегда тупые, и плоскости, ограничивающие ступеньки, являются в большинстве случаев (но не всегда) рациональными плоскостями, т. е. отвечают плоским сеткам кристаллических решеток.

Быстрое нарастание боковых стенок ступенек и вызванное этим быстрое разрастание возникшего слоя по всей грани в простейших случаях может быть объяснено так же, как и процесс разрастания по грани элементарных слоев, описанный на стр. 38. Основное в этом процессе — стремление частиц отложиться прежде всего во входящих углах. На рис. 34 схематически представлен процесс образования на грани *AD* слоя *ABCD*. На грани образуется выступ *ABEF* и входящий угол *EFG*. Наличие входящего угла должно вызвать прежде всего отложение частицы *I*, во

вторую очередь частиц 2, затем 3 и т. д. Образуется грань  $EG$  — боковая стенка ступени, которая по тем же причинам будет быстро нарастать, пока слой не покроет всю грань.

В некоторых случаях при более тщательном микроскопическом изучении ступенек можно наблюдать более сложное их строение. А именно боковые стенки ступенек оказываются тоже ступенчатыми. Часто в этом случае боковые стенки ступенек являются уже не плоскими, а неровными поверхностями, иногда как бы волнистыми (рис. 35).

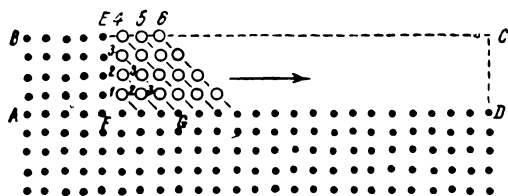


Рис. 34. Схема нарастания грани путем образования на ней выступа, разрастающегося по всей грани в виде слоя.

Рост кристалла, таким образом, в значительной степени обуславливается двумя противоположными процессами: с одной стороны, процессом возникновения на гранях слоев и образования ступенек и входящих углов; с другой стороны, процессом разрастания слоев по грани и ликвидации ступенек и входящих углов.

Ступенчатость граней кристаллов (если даже говорить только о ступенчатости, видимой невооруженным глазом) — явление столь же широко распространенное, как и плоскогранность кристаллов, и играет весьма

существенную роль в кристаллообразовании. Поэтому явление ступенчатости граней кристаллов может быть отнесено в ряд законов кристаллообразования наряду с законом плоскогранности кристаллов и законом Браве.

## § 10. Главный источник внутренней неоднородности кристаллов

Нам уже известно, что около растущего кристалла образуется зона, вернее пленка, истощенного, пересыщенного раствора — так называемый дворик кристаллизации. Приток нового пересыщенного раствора к кристаллу совершается при помощи концентрационных потоков или диффузией. Возобновление пересыщения легче и быстрее всего происходит обычно у углов и ребер кристалла. Лишь в сравнительно редких случаях благодаря, например, завихрению концентрационных потоков пересыщение возобновляется быстрее где-либо у середины грани.

Так или иначе процесс роста кристалла вызывает некоторую, часто значительную, неоднородность в растворе, непосредственно примыкающем к кристаллу. Эта неоднородность и является главным источником внутреннего несовершенства кристаллов. Особенно велика неоднородность в растворах, сильно пересыщенных.

Очень часто у края грани раствор оказывается настолько пересыщенным, что здесь возникает новый слой, в то время как в середине грани раствор еще не успел возобновиться и остается пересыщенным. Последнее не мешает возникшему у края грани в виде выступа слою разрастаться по поверхности грани. Но при этом разрастающийся слой перекрывает пересыщенный маточный раствор у середины грани



Рис. 35. Волнистая поверхность боковой стенки ступеньки на гранях призмы кварца.

(рис. 36). Раствор оказывается включенным внутрь кристалла. Это может повторяться раз за разом, при каждом новом нарастающем слое. Внутри кристалла образуются прослойки пересыщенного раствора, параллельные соответствующей грани.

Совокупность таких прослоек образует так называемые *пирамиды роста*. Схематически пирамиды роста изображены на рис. 37. Вершины пирамид сходятся в месте возникновения кристаллического зародыша. Основанием каждой пирамиды является их соответствующая грань. Различные пирамиды роста могут иметь различную толщину включенных прослоек маточного раствора и неодинаковую густоту их расположения, в зависимости от степени пересыщения раствора, скорости нарастания грани и проч. Концентрационные потоки и расслоение раствора могут усложнить и сделать более прихотливым расположение описанных прослоек.

*Перекрытия маточного раствора нарастающими на грани слоями чаще всего и являются главным источником муты в кристаллах, их внутренней неоднородности.*

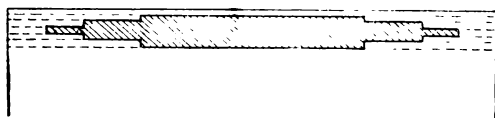


Рис. 36. Схема перекрывания маточного раствора нарастающими слоями.

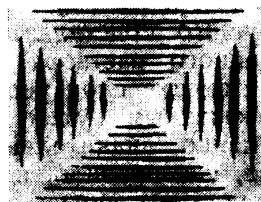


Рис. 37. Пирамиды роста.

Посторонние, взвешенные в растворе, частицы часто тем же путем оказываются включенными в кристалл и сосредотачиваются преимущественно в тех же прослойках.

Пирамиды роста можно иногда наблюдать и в отсутствии видимых прослоек. Неодинаковая абсорбция посторонних окрашенных частиц различными гранями создает в соответствующих пирамидах роста окраску неодинаковой интенсивности.

При изменениях внешних условий меняется относительная величина граней и их очертания, и вместе с ними соответственно меняются пирамиды роста: появление новой грани вызывает появление соответствующей пирамиды роста. Тщательно изучая на разрезах кристалла пирамиды роста, можно, как по книге, прочесть всю историю «жизни» кристалла.

## § 11. Динамический метод выращивания из растворов крупных однородных кристаллов

Для различных отраслей техники и промышленности требуются однородные кристаллы. Посторонние включения, муть от включений маточного раствора или от пустот делают кристаллы непригодными для технических целей. Однородные кристаллы необходимы и для научных исследований их физических свойств.

В настоящее время существуют многочисленные методы выращивания однородных кристаллов из расплавов и растворов. Остановимся

вкратце на одном из методов выращивания однородных кристаллов из растворов, тесно связанных с тем, что изложено в предыдущих параграфах.

При выращивании кристаллов даже из совершенно чистых растворов обычными (статическими) методами они почти всегда содержат включения маточного раствора и пустоты, что связано с самим процессом их роста. Изучение механизма роста кристаллов и причин захватывания кристаллом маточного раствора показало, что это захватывание заключается в перекрытии раствора нарастающими слоями.

Чтобы предотвратить захватывание маточного раствора растущим кристаллом, необходимо, очевидно, искусственно ускорить процесс притока к поверхности кристалла пересыщенного раствора; необходимо быстрее и более полно устранять с поверхности кристалла непрерывно возникающую пленку пересыщенного раствора, чем это осуществляется естественным путем при помощи концентрационных потоков и диффузии.

Вмешательство в естественный процесс роста кристалла достигается перемешиванием раствора или перемещением в растворе самого растущего кристалла. То и другое должно снимать пленку пересыщенного раствора со всей поверхности кристалла раньше, чем нарастающие слои успевают перекрыть эту пленку.

Указанным путем достигается еще один крайне важный эффект, а именно значительное ускорение роста кристаллов. Нарастание слоев, как правило, идет намного быстрее, чем естественный приток к кристаллу пересыщенного раствора. Приток запаздывает и тем самым замедляет рост кристалла. Перемешивание раствора или движение кристалла в растворе устраняет этот фактор, замедляющий рост, и кристалл растет быстрее.

Опыт показал, что наиболее эффективные результаты и в отношении однородности кристаллов и в отношении скорости их роста дает выращивание при вращении кристалла. Опишем коротко этот так называемый динамический метод выращивания кристаллов.<sup>1</sup>

Прибор для кристаллизации изображен на рис. 38. Кристаллизатором служит цилиндрический стеклянный сосуд 1, объемом в 5—10 л. Сосуд плотно прикрывается *стеклянной крышкой*, чтобы в раствор не попадала пыль, в том числе пылинки кристаллизующегося вещества, которые в пересыщенном растворе явились бы лишними («паразитическими») центрами кристаллизации.

Кристаллизатор помещается на подставке 2 в заполненный водой стеклянный бак—водяной термостат 3. В воду термостата опущен электрический нагреватель.

Пересыщение раствора достигается снижением температуры. Температура снижается постепенно, по определенному графику, таким образом, чтобы пересыщение раствора все время возобновлялось и оставалось неизменным по мере его истощения растущим кристаллом. Это достигается при помощи терморегулятора 4, помещенного в термостат. Терморегулятор обычно связан с особым приспособлением, при помощи которого нужное снижение температуры достигается автоматически.

---

<sup>1</sup> Метод разработан при кафедре кристаллографии Ленинградского Государственного ордена Ленина университета им. А. А. Жданова. В первоначальном виде он дан А. А. Штернбергом, видоизменен В. Б. Татарским и В. А. Мокиевским.

В крышке, покрывающей кристаллизатор, имеется отверстие, через которое вставляется кристаллоносец *abc*. В качестве кристаллоносца служит стеклянная или металлическая трубка или стержень с углублением на нижнем конце. В это углубление и вставляется небольшой кристаллик — «зародыш», предназначенный для дальнейшего роста.

Верхний конец *a* кристаллоносца пройдет сквозь подшипник, монтированный на крышке кристаллизатора. Над подшипником надет шкив, соединенный передачей с мотором и сообщающий кристаллоносцу вместе с растущим кристаллом вращательное движение (около 60 оборотов в минуту).

Кристаллоносец делается либо прямолинейным, либо коленчатым, как это изображено на рис. 38. В первом случае растущий кристалл вращается около собственной оси, во втором он ходит по окружности. Эксцентричным вращением достигается более полное омывание

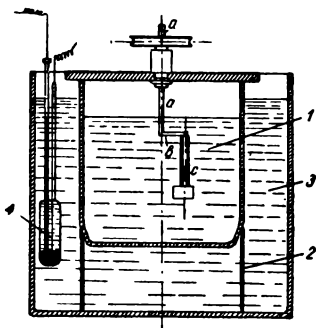


Рис. 38. Кристаллизатор при динамическом методе выращивания кристаллов.

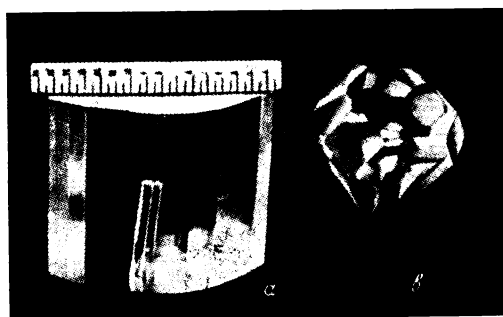


Рис. 39. Кристаллы сегетовой соли (*a*) и квасцов (*b*), выращенные динамическим методом.

кристалла раствором, а следовательно, и более быстрый рост кристалла при сохранении его однородности. Но все же и у эксцентрично движущегося кристалла задняя по отношению к направлению движения его сторона находится в худших условиях омывания раствором, чем передняя. Во многих случаях это приводит к помутнению пирамид роста, отвечающих задним, «теневым» граням кристалла. Большое значение здесь имеет характер огранки растущего кристалла.

Особой конструкцией кристаллоносца достигается так называемое «планетарное» вращение растущего кристалла, при котором кристалл одновременно ходит по кругу и вращается около собственной оси. Планетарное вращение во многих случаях является наиболее благоприятным при выращивании из растворов крупных однородных кристаллов.

На рис. 39, *a* представлена фотография кристаллов сегетовой соли, выращенных при эксцентричном вращении, а на рис. 39, *b* — кристалла квасцов, выращенного при планетарном вращении.

При планетарном методе выращивания достигается наиболее равномерное питание кристалла со всех сторон и как следствие — наиболее правильная его форма.

## § 12. Растворение кристаллов

Растворение кристаллов происходит в ненасыщенных растворах и в чистых растворителях. (Оплавление кристаллов имеет место при нагревании их выше точки плавления).

Если рост кристаллов, как правило, ведет к образованию многогранников с плоскими гранями и прямыми ребрами, то при растворении (и оплавлении) образуются, наоборот, округлые формы кристаллов. Частицы на ребрах и, особенно, в вершинах менее прочно

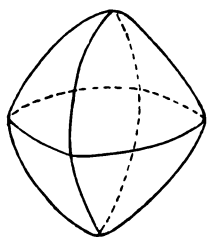


Рис. 40. Форма растворения кристаллов квасцов.

связаны с телом кристалла, чем на поверхности граней. Частицы на ребрах и, особенно, в вершинах прежде всего и отделяются от кристалла при растворении, расплавлении и испарении. Это и вызывает закругление кристалла. Более быстрому растворению кристалла в вершинах и ребрах и его закруглению способствует также более свободный обмен раствора у вершин и ребер, чем у середины граней. Все же при растворении получается форма, несколько уплощенная по тем граням, которыми обычно ограничен кристалл, например по граням октаэдра у квасцов (рис. 40). Такая *форма растворения* в конце концов получается независимо от того, растворяется ли октаэдр квасцов или выточенный из него шарик.

Необходимо иметь в виду, что формы растворения в большой степени зависят от однородности кристалла. Могут даже получиться вогнутые формы растворения. На рис. 41 представлена форма растворения кристалла гипосульфита ( $S_2O_3Na_2 \cdot 5H_2O$ ). Пирамиды роста этих кристаллов часто содержат прослойки маточного раствора (или пустоты, рис. 37), вследствие чего пирамиды роста быстро растворяются, что и служит причиной образования вогнутых форм растворения.

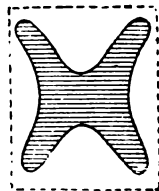


Рис. 41. Вогнутая форма растворения неоднородных кристаллов гипосульфита.

Растворитель, захваченный внутрь кристалла при кристаллизации или проникший по трещинкам в имеющуюся в кристалле полость, также растворяет кристалл, но в условиях, отличных от условий растворения кристалла снаружи. Пустоты внутри кристалла нередко оказываются ограниченными плоскими гранями; они называются *отрицательными кристаллами*.

При кратковременном воздействии на грань кристалла растворителем или недосыщенным раствором на ней появляются углубления, также ограниченные часто плоскими гранями. Эти углубления, в большинстве случаев микроскопической величины, называются *фигурами травления*. Как увидим (стр. 113), они играют большую роль при определении симметрии кристаллов.

# ЗАКОН ПОСТОЯНСТВА ГРАННЫХ УГЛОВ. ИЗМЕРЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ

Частички селитры, размещенные, таким образом, почти в бесконечном числе, будут образовывать кристаллические призмы селитры, правда, часто с неровными сторонами, которые всегда, однако, параллельны и отвечают предположенному положению... Углы кристаллов селитры соответствуют предполагаемому расположению частичек.

М. В. Ломоносов. *Dissertatio de generatione et natura nitr.* Сочинения, т. VI, Изд. Акад. Наук, 1934, стр. 111—112.

## § 1. Закон Стено

При росте кристалла на гранях откладываются параллельные слои, и грани перемещаются параллельно самим себе. Как указывалось (стр. 39), скорость нарастания последних может меняться, и в зависимости от этого меняется относительный размер граней, их очертания и их число; меняется внешний облик (габитус) самого кристалла. Но при всех этих изменениях наклон граней относительно друг друга остается неизменным. Благодаря параллельному перемещению граней углы между двумя любыми гранями остаются постоянными.

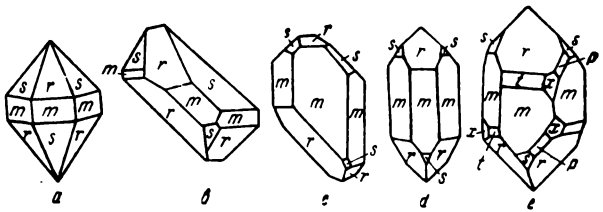


Рис. 42. Разнообразие форм кристаллов кварца при постоянстве углов между соответствующими гранями.

Различные кристаллы одного и того же вещества и одного строения также не одинаковы как по величине, так и по своей внешней форме (стр. 45).

На рис. 42 представлены некоторые из встречающихся форм кристаллов кварца. Мы видим, как разнообразны эти формы. Но в различных кристаллах одного и того же вещества одного и того же строения, несмотря на разнообразие внешних форм, углы между соответствующими гранями остаются постоянными. (Соответствен-

ными гранями в различных кристаллах называются грани, отвечающие одним и тем же плоским сеткам). Так, угол между гранями  $m$  и  $n$  (рис. 42) во всех кристаллах кварца один и тот же. Также равны углы между гранями  $m$  и  $r$ ,  $r$  и  $s$  и т. д.

В этом и заключается *закон постоянства граничных углов*. Он формулируется следующим образом:

*Во всех кристаллах данного вещества и данного строения углы между соответственными гранями (и ребрами) при данных условиях постоянны.*

Закон постоянства граничных углов является следствием решетчатого строения кристаллов. Так как грани кристаллов параллельны плоским сеткам пространственных решеток и так как пространственные решетки во всех кристаллах одного и того же строения одинаковы, то должны быть одинаковыми, постоянными, и углы между гранями, отвечающими одним и тем же плоским сеткам в различных кристаллах. Ребра кристалла параллельны рядам пространственных решеток, а поэтому и углы между ребрами постоянны для всех кристаллов данного вещества данного строения.

Необходимость говорить об одном данном строении вещества вытекает из того, что одно и то же вещество может кристаллизоваться не в одном, а в двух или нескольких строениях, образующихся при различных термодинамических условиях. (Например графит и алмаз; см. о *полиморфизме* на стр. 242). Для кристаллов различного строения равенство углов возможно лишь в некоторых частных случаях в связи с симметрией кристаллов.

При изменении температуры и давления кристаллы проявляют анизотропию в отношении расширения и сжатия. Расстояние между частицами в непараллельных рядах пространственных решеток меняется не одинаково. Это вызывает некоторые колебания в углах между гранями (рис. 43). Колебания эти очень незначительны. Например в кристаллах кварца угол между двумя гранями (положительным и отрицательным ромбоэдром) уменьшается лишь на  $13'$  при повышении температуры от  $-166$  до  $+575^\circ$ . Все же наличие этих колебаний обязывает в формулировке закона указывать на постоянство углов при одних и тех же условиях.

Закон постоянства граничных углов установлен впервые в 1669 г. датским ученым Н. Стено (Nicolaus Steno, 1638—1687), по кристаллам двух минералов — кварца ( $\text{SiO}_2$ ) и гематита ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

В 1749 г. великий русский ученый М. В. Ломоносов установил постоянство граничных углов на кристаллах селитры, связав это свойство со своей гипотезой строения кристаллов селитры, совпадающей в основном с современной теорией строения кристаллов. В 1763 г. М. В. Ломоносов точными измерениями установил закон постоянства граничных углов на кристаллах алмаза.

Впрочем, еще до Стено астроном И. Кеплер в 1615 г. указал на постоянство углов в снежинках. В 1783 г. французский минералог Ромэ Делиль (Romé de L'Isle, 1736—1790) на большом количестве кристаллов различных веществ доказал правильность этого закона. При этом Ромэ Делиль устанавливал равенство углов не на глаз, как делал Стено, а с помощью особого прибора для измерения

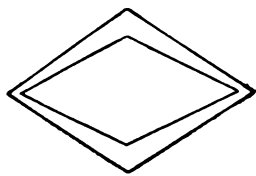


Рис. 43. Колебания в углах между гранями в зависимости от изменения температуры и давления.



углов — *гониометра*,<sup>1</sup> изобретенного его учеником Каранжо. Ромэ Делиль назвал закон постоянства граничных углов законом Стено. Это название закона и привилось в науке.

*Закон постоянства граничных углов является первым геометрическим законом кристаллографии.* Он сыграл выдающуюся роль в истории развития кристаллографии. Этот закон и связанное с ним измерение углов кристаллов дали возможность применять к кристаллам законы геометрии, которые и легли в основу всей геометрической кристаллографии. Открытие характерной особенности кристаллических многогранников, общей для всех кристаллов данного вещества, естественно направило исследовательскую мысль на отыскание внутренних факторов образования кристаллических многогранников, на зависимость их образования от свойств самого вещества и строения кристаллов. И в этом отношении закон постоянства граничных углов сыграл выдающуюся роль, способствуя в дальнейшем быстрому прогрессу науки о кристаллах.

Так, непосредственно после того, как Ромэ Делиль окончательно доказал правильность закона постоянства углов, уже в следующем, 1784 г. его соотечественником Аюи был открыт второй по времени важнейший геометрический закон кристаллографии — закон целых чисел (стр. 141). Аюи же дал теорию строения кристаллов — теорию «убывания» (стр. 115), объясняющую и закон постоянства граничных углов и установленный им закон целых чисел. Теория эта ныне оставлена, но она легла в основу современной теории решетчатого строения кристаллов и до сих пор не потеряла своего значения. Сохранились до настоящего времени представления о строении кристаллов, высказанные значительно ранее (в 1749 г.) М. В. Ломоносовым.

## § 2. Отклонения от закона Стено

Точные измерения показывают, что реальные кристаллы далеко не всегда точно следуют закону постоянства граничных углов. Грани обычно отклоняются от своего идеального положения на доли градуса; реже эти отклонения достигают  $0,5^\circ$ , а еще реже  $1-2^\circ$ .

Это явление связано с несовершенством кристаллической решетки и вызывается неполной параллельностью откладывающихся на грани слоев при росте кристаллов. Причины отклонения нарастающих на грань слоев от параллельности друг другу еще не выяснены в достаточной мере. Известно, что нарастающие слои отклоняются, перекрывая посторонние мелкие тела, пристающие к поверхности грани. Но отклонения имеют место и при кристаллизации в совершенно чистых растворах и в кристаллах, не содержащих даже включений маточного раствора. Замечено, что при кристаллизации в более пересыщенных растворах отклонение граней от своего идеального положения больше, чем при кристаллизации в менее пересыщенных растворах.

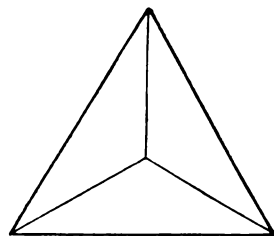


Рис. 44. Вичинальная пирамида на грани октаэдра квасцов.

<sup>1</sup> *Гония* (греч.) — угол.



$CDE$  между правым верхним краем линейки  $A$  и обращенным к нему (скошенным) краем линейки  $B$ .

Прикладным гониометром можно измерять лишь кристаллы достаточной величины (примерно в поперечнике не менее сантиметра). Точность измерения не превышает  $0.5^\circ$ .

В 1809 г. Волластоном был изобретен *отражательный гониометр*. Грани кристаллов, особенно мелких, которые, как правило, более совершенны, чем крупные, прекрасно отражают видимые лучи света. На способности граней отражать свет и основано устройство отражательных гониометров. Принцип измерения углов при помощи отражательных гониометров заключается в следующем (рис. 46).

К середине металлического круга с делениями — лимба  $L$  прикрепляется кристалл  $K$ . Лимб вместе с кристаллом может поворачиваться на любой угол. При помощи нониуса  $N$  производятся отсчеты углов поворота. На кристалл бросается пучок света от источника  $S$ .

Луч, отраженный от какой-либо грани  $ab$ , падает в зрительную трубу  $AB$  при таком положении кристалла, когда перпендикуляр  $P$  к грани  $ab$  совпадает с биссектрисой угла  $SKA$ . Уловив в зрительную трубу отраженный от грани луч, берем отсчет по нониусу.

Пусть данное положение грани  $ab$  отвечает  $75^\circ$ . Вращаем лимб так, чтобы в зрительную трубу попал луч, отраженный от грани  $bc$ . При этом с биссектрисой угла  $SKA$  совместится перпендикуляр к этой грани —  $Q$ . Пусть соответствующий отсчет по нониусу отвечает  $120^\circ$ . Тогда угол между перпендикулярами к граням  $ab$  и  $bc$  равен разности отсчетов:  $120^\circ - 75^\circ = 45^\circ$ . Угол между самими гранями, т. е. угол  $abc$ , равен углу, дополнительному до  $180^\circ$ , т. е.  $180^\circ - 45^\circ = 135^\circ$ . Перед измерением угла  $abc$  необходимо кристалл *юстировать*,<sup>1</sup> т. е. поставить его так, чтобы ребро  $b$  было параллельно оси вращения. Некоторая, хотя и небольшая ошибка в измерении получается и в том случае, если после поворота грань  $bc$  не займет точно положения грани  $ab$  (окажется дальше от оси вращения или ближе, чем грань  $ab$ ). Чтобы избежать этой ошибки, кристалл соответствующим образом *центрируют*. То и другое производится при помощи особых юстировочного и центрировочного аппаратов.

Точность измерения на отражательных гониометрах достигает  $1'$ . Для измерения доступны кристаллы размером меньше булавочной головки.

Крупнейшее усовершенствование процесса измерения кристаллов внесло изобретение двукружных, или так называемых теодолитных отражательных гониометров. *Теодолитные (двукружные) отража-*

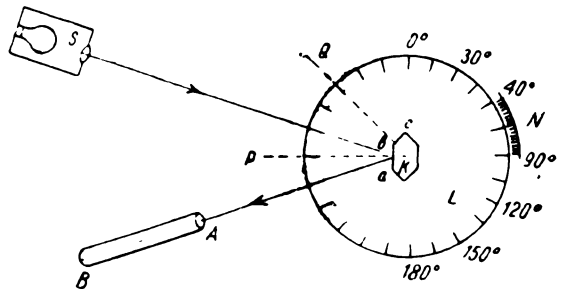


Рис. 46. Принцип измерения углов отражательным гониометром.

<sup>1</sup> Юстус (лат.) — правильный.

*тельные гониометры* были изобретены в конце прошлого века великим русским кристаллографом Е. С. Федоровым.<sup>1</sup>

На рис. 47 дано изображение гониометра Федорова. Мы видим здесь два лимба—вертикальный *a* и горизонтальный *b*. Вертикальный лимб *a* вращается вокруг оси  $\varphi$ , которая совместно с горизонтальным лимбом *b* вращается вокруг оси  $\rho$ . С вертикальным лимбом скреплен юстировочный *j* и центрировочный аппарат *c*. Специальный стерженек-кристаллоносец с прикрепленным к нему воском кристаллом *k* вставляется в отверстие в юстировочном аппарате и закрепляется винтом.

Поворотами вокруг двух осей любую грань кристалла (кроме граней, обращенных к кристаллоносцу) можно поставить в такое

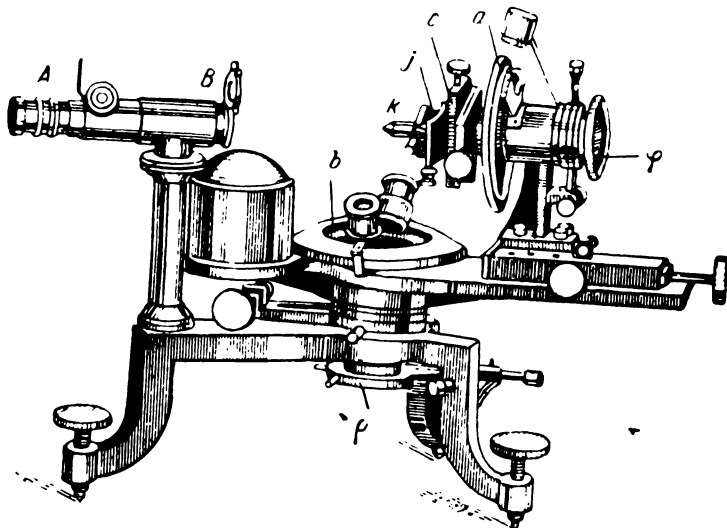


Рис. 47. Двукружный отражательный гониометр Е. С. Федорова.

положение, при котором отраженный от грани луч попадает в зрительную трубу *AB*. Такое положение каждой грани отмечается по вертикальному и горизонтальному лимбам двумя *сферическими координатами*—углами  $\varphi$  и  $\rho$ . Угол  $\varphi$  называется долготой и отвечает географической долготе. Угол  $\rho$  называется *полярным расстоянием* и представляет собой угловое расстояние от полюса, заменяющее географическую широту. По этим двум координатам положение каждой грани (точнее—положение перпендикуляров к граням) может быть отмечено на глобусной сети или спроектировано на плоскость. По ним же определяются графически или вычислением углы между гранями и другие геометрические свойства кристаллов.

Теодолитные гониометры во много раз упрощают как само измерение кристаллов, так и дальнейшую обработку результатов измерения.

<sup>1</sup> Несколько позже немецкий и польский кристаллографы В. Гольдшмидт и З. Чапский предложили свои гониометры, которые отличаются от гониометра Федорова лишь в деталях.

Гониометрия кристаллов обычно преподается в особых курсах и излагается в специальных руководствах. Поэтому ограничиваемся здесь лишь самыми краткими сведениями об этом отделе кристаллографии.

## § 4. Стереографические проекции

Эти проекции служат для того, чтобы с графической точностью изображать на бумаге угловое пространственное положение кристаллических граней и ребер.

Е. С. Федоров. *Курс кристаллографии*, 1897, стр. 85.

После измерения кристаллов на гониометре они обычно изображаются на плоскости в виде той или другой проекции. Это значительно облегчает дальнейшее изучение геометрических свойств кристаллов — определение их симметрии, форм и проч.

*Проекцией пространственной фигуры на плоскость называется изображение этой фигуры на плоскости по определенному строгому правилу.*

Существует очень много различных проекций, которые используются в зависимости от преследуемой цели.

Проекции, которыми пользуются при изображении кристаллов, называются *кристаллографическими*. Познакомимся здесь с так называемыми *стереографическими*<sup>1</sup> проекциями. В кристаллографии они употребляются наиболее часто, так как в стереографической проекции сохраняются угловые соотношения между элементами пространственной фигуры.

По закону Стено, наиболее существенным во внешней огранке кристалла является не величина граней и не их очертания, а углы между гранями и ребрами, которые, как указано, и сохраняются в стереографических проекциях кристаллов. Широко применяются стереографические проекции и при оптических исследованиях кристаллов.

Стереографические проекции направлений (ребер кристалла, осей симметрии, осей зон и проч.) получаются по следующему правилу (рис. 48).

Из точки  $O$  описывают шар определенного радиуса. Точка  $O$  называется *центром проекций*, а шар, описанный около него, называется *шаром проекций*. Через центр проекций проводится плоскость  $Q$  — *плоскость проекций*, на которую проектируются направления. Эта плоскость пересекается с шаром проекций по кругу  $MBN$ , называемому *основным кругом проекций*. Через центр проекций проводится

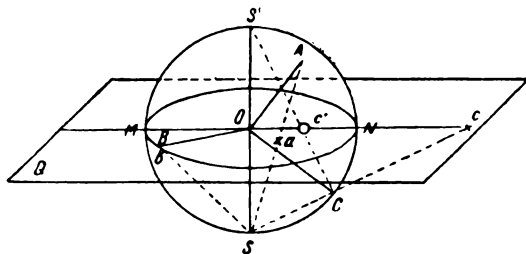


Рис. 48. Построение стереографических проекций направлений.

<sup>1</sup> *Стереос* (греч.) — пространственный.

прямая  $SS'$  — ось проекций, перпендикулярная к плоскости проекций. Точка  $S$  — нижняя точка пересечения оси проекций с шаром проекций — называется *глазной точкой*.

Пусть требуется нанести стереографическую проекцию направления  $OA$ . Берем точку пересечения данного направления с поверхностью шара проекций, т. е. точку  $A$ . Соединяем точку  $A$  «лучом зрения»  $AS$  с глазной точкой  $S$ . Прямая  $AS$  пересечет плоскость проекций  $Q$  где-либо в точке  $a$ . Точка  $a$  и является стереографической проекцией направления  $OA$ .

Итак, *стереографические проекции направлений суть точки*, полученные по указанному правилу.

Стереографические проекции направлений, лежащих в плоскости проекций (например направления  $OB$  на рис. 48), будут располагаться на внешнем круге проекций (точка  $b$  совпадает с точкой  $B$ ). Стереографическая проекция направления  $OS'$ , совпадающего с осью проекций, находится, очевидно, в центре проекций, в точке  $O$ .

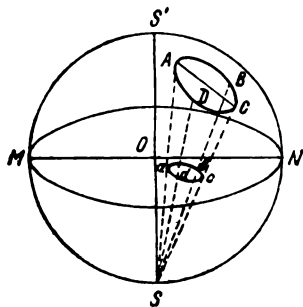


Рис. 49. Построение стереографической проекции плоскости.

Если имеем какое-нибудь направление  $OC$ , идущее вниз от плоскости проекций, его проекция — точка  $c$  получается за основным кругом проекций. Это создает большие неудобства, особенно для направлений с малым наклоном к оси проекций  $SS'$ . Для таких направлений стереографические проекции оказываются слишком удаленными от центра проекций. Поэтому для направлений, идущих вниз, принято менять глазную точку: вместо нижней точки  $S$  за глазную точку

принимают верхнюю  $S'$ . Соединив лучом зрения точку  $C$  на шаре с точкой  $S'$ , получаем проекцию  $c'$  внутри основного круга проекций.

Условимся обозначать проекции направлений, идущих вверх от плоскости проекций, крестиками, идущих вниз — кружочками.

Для получения стереографической проекции плоскости поступаем следующим образом (рис. 49). Возьмем плоскость, пересекающую шар проекций по окружности  $ABCD$ . Соединим каждую точку этой окружности прямыми с глазной точкой  $S$ . Получаем конус (косой круговой конус) с вершиной  $S$  и основанием — окружностью  $ABCD$ . Этот конус пересечет плоскость проекций по кривой  $abcd$ . В учении о стереографических проекциях доказывается, что эта кривая является также окружностью (второе круговое сечение косого кругового конуса).

Итак, *стереографической проекцией плоскости является окружность*, получаемая по указанному выше правилу.

Плоскости, как и направления, при получении стереографических проекций, проводятся через центр проекций переносом параллельно самим себе. При таком переносе угловые соотношения между ними сохраняются, что для нас и имеет значение.

Построение стереографической проекции плоскости, проходящей через центр проекций  $O$ , представлено на рис. 50, а.  $ABCD$  — окружность, по которой данная плоскость пересекается с поверхностью шара проекций.  $BD$  — диаметр основного круга проекций, по которому наша плоскость пересекается с плоскостью проекций  $Q$ . Точки  $B$  и  $D$ ,

как лежащие на плоскости проекций, при проектировании остаются на месте, а точка  $A$  спроектируется в точке  $a$ . Таким образом окружность, являющаяся стереографической проекцией нашей плоскости, пройдет через точки  $B$ ,  $a$  и  $D$ .

Обычно проектируют лишь ту часть плоскости  $ABCD$ , которая находится выше плоскости проекций. Таким образом стереографическая проекция плоскости изображается не целой окружностью, а только

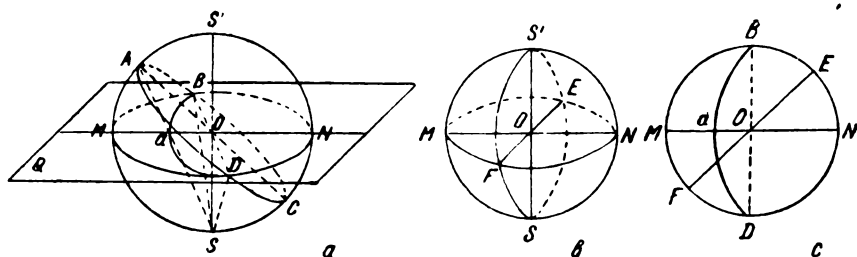


Рис. 50. Построение стереографической проекции плоскостей, проходящих через центр проекции.

ее частью — дугой  $BaD$ , опирающейся на диаметр основного круга проекций  $BD$ .

На рис. 50, в плоскость проекций  $Q$  совмещена с плоскостью чертежа поворотом на  $90^\circ$  вокруг прямой  $MN$ . (Предполагается, что плоскость  $Q$  на рис. 50, а перпендикулярна к плоскости чертежа, а  $SS'$  находится в плоскости чертежа).  $SS'$  при указанном повороте будет перпендикулярна к плоскости чертежа (точка  $S$  — под чертежом). Проекция плоскости  $BAD$  — дуга  $BaD$  проводится при помощи циркуля. Чем меньше наклон проектируемой плоскости к оси проекций, тем дальше от центра проекций находится центр окружности, представляющей собой проекцию данной плоскости.

Если проектируемая плоскость проходит через ось проекций как плоскость  $ES'F$  на рис. 50, б, то точка  $S'$  спроектируется в центре проекции — в точке  $O$ , точки  $E$  и  $F$  остаются на месте, и стереографическая проекция плоскости  $ES'F$  окажется прямой  $EF$  (т. е. дугой такой окружности, центр которой находится в бесконечности).

Грани кристаллов удобнее проектировать в виде *гномостереографической* проекции,<sup>1</sup> которую получают по следующему правилу (рис. 51).

Из центра проекций ( $O$ ) на грань (например на грань  $A$ ) опускается перпендикуляр, который продолжается до пересечения с поверхностью шара проекций (точка  $A'$ ). Эту точку соединяют прямой ( $A'S$ ) с глазной точкой ( $S$ ). Точка пересечения ( $a$ ) этой прямой с плоскостью

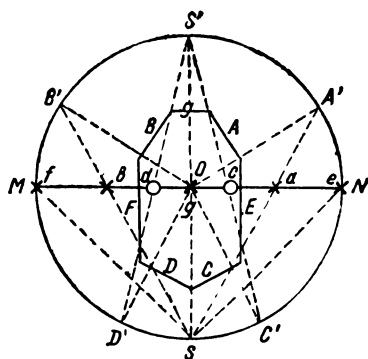


Рис. 51. Гномостереографическая проекция граней.

<sup>1</sup> Гномон (греч.) — перпендикуляр.

проекций ( $MN$ ) и является гномостереографической проекцией грани. Итак, *гномостереографическая проекция плоскости есть точка*.

Грань, перпендикулярная к оси проекций ( $G$ ), спроектируется в центре проекций ( $g$ ). Гномостереографические проекции граней, параллельных оси проекций ( $E, F$ ), находятся на основном круге проекций (точки  $e, f$ ). Основной круг проекций на рис. 51 не нанесен (см. рис. 48, 49 и 50).

Для получения гномостереографических проекций нижних граней (например  $D, C$  на рис. 51) за глазную точку принимается верхняя точка ( $S'$ ). Таким образом их проекции ( $d, c$ ) также оказываются внутри основного круга проекций.

Гномостереографические проекции верхних и вертикальных граней будем в дальнейшем обозначать крестиками, нижних — кружочками.

Для нанесения стереографических проекций граней с наибольшей графической точностью (около  $1^\circ$ ) и графического решения различных кристаллографических задач обычно пользуются так называемыми *стереографическими сетками*. На рис. 52 представлена *сетка Вульфа*, которой чаще всего в настоящее время пользуются. Для построения сетки Вульфа берется система плоскостей, образующих обычную глобусную сеть, т. е. систему меридианов и параллелей на шаре, и все эти плоскости, приведенные в данном случае через каждые  $2^\circ$ , проектируются в виде стереографической проекции на одну из меридиональных плоскостей. Сеткой Вульфа пользуются как транспорантом, накладывая на нее для нанесения проекций кальку или другую прозрачную бумагу.

---



## Г Л А В А IV

# СИММЕТРИЯ КРИСТАЛЛОВ

---

Человек... доходит до высшего положения — решения стоящих перед ним вопросов путем математического анализа.

Е. С. Федоров. *Разум и инстинкт*. Природа, июль — август 1915, стр. 895.

### § 1. Понятие о симметрии

Симметрия — настолько широко распространенное явление в природе, среди предметов обихода, в произведениях искусства и проч., что понятие о симметрии, хотя и недостаточно осознанное, воспринимается нами с детства. Особенно широко и особенно разнообразно проявляется симметрия в царстве живой природы.

У живых организмов — растений и животных — симметрия возникла путем длительной эволюции, преимущественно как фактор, благоприятствующий в борьбе за существование. Симметрия связана у живых организмов главным образом с условиями жизни — с условиями окружающей среды, движения, питания, лучшего восприятия солнечной энергии (у растений) и проч.

Наиболее яркими представителями симметричных тел неживой природы являются кристаллы. Но источник симметрии кристаллов не тот, что у растений и животных. Своей симметрией кристаллы обязаны исключительно внутреннему строению. А так как кристаллические решетки по самой своей природе всегда симметричны, то и *все кристаллы симметричны*. Однако та же симметрия решеток ограничивает симметрию кристаллов. Она не может быть столь же разнообразна, как у объектов живой природы. Она ограничена так называемым «законом симметрии кристаллов» (стр. 87).

Учение о симметрии вообще является отделом геометрии, между тем разрабатывали это учение не только математики-геометры, но и естественники-кристаллографы, даже можно сказать — преимущественно кристаллографы. Кристаллографии раньше, чем другим наукам, понадобилась полная и предельно строгая разработка геометрического учения о симметрии, играющего особенно большую роль при изучении свойств кристаллов. Выдающееся значение имели в этом отношении работы знаменитого русского кристаллографа Е. С. Федорова.

Изучая геометрические свойства кристаллов, в том числе и их симметрию, необходимо рассматривать кристаллы не как реальные

физические тела, часто не вполне совершенные, а как идеальные геометрические фигуры. Поступая так, мы получаем возможность применять к изучению кристаллов строгие и точные законы геометрии. Применение законов геометрии к изучению кристаллов явилось возможным лишь после открытия законов постоянства граничных углов.

Всякая симметричная фигура состоит из равных частей (рис. 53 и 54). Но одно присутствие равных частей не делает еще фигуру симметричной. Фигура, изображенная на рис. 55, несимметрична, несмотря

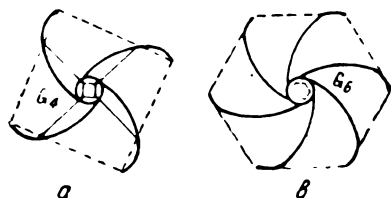


Рис. 53. Фигуры, симметричные относительно прямых  $G_4$  и  $G_6$  (перпендикулярных к чертежу). Равные части фигуры закономерно повторяются вокруг этих направлений.

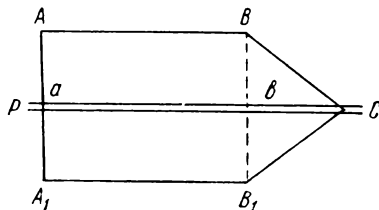


Рис. 54. Фигура симметрична относительно плоскости  $P$ . Равные части фигуры ( $AB = A_1B_1$ ,  $BC = B_1C_1$ ,  $Aa = A_1a$ ) закономерно повторяются относительно этой плоскости.

на то, что в ней имеются равные части ( $BC = DE = AE$ ). Необходима еще определенная закономерная повторяемость равных частей фигуры. Закономерность в повторении равных частей симметричной фигуры обнаруживается при помощи некоторых вспомогательных геометрических образов, которыми являются плоскости, прямые и точки. На

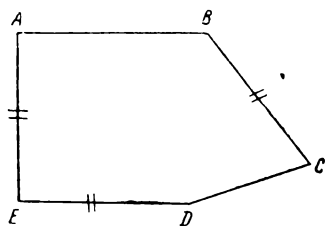


Рис. 55. Фигура несимметричная, хотя содержит равные части ( $BC = ED = AE$ ). Равные части фигуры повторяются незакономерно.

рис. 54 равные части фигуры  $ABCB_1A_1$  так расположены относительно вспомогательной плоскости  $P$ , что верхняя половина фигуры, отраженная в этой плоскости как в зеркале, совпадает с нижней. И наоборот, отражение нижней половины совпадает с верхней. Таким образом при двойном отражении в плоскости  $P$  вся фигура совмещается сама с собой.

Равные части фигур на рис. 53 совмещаются, а следовательно, и вся фигура целиком совмещается сама с собой при поворотах на  $90^\circ$  вокруг направления  $G_4$  (рис. 53, а) и на  $60^\circ$  вокруг направления  $G_6$  (рис. 53, б), перпендикулярных к плоскости чертежа. В подобных расположениях частей симметричной фигуры и заключается их закономерное расположение.

*Вспомогательные геометрические образы* (плоскости, прямые, точки), при помощи которых обнаруживается закономерная повторяемость равных частей, называются *элементами симметрии* фигуры.

*Симметричной фигурой* называется такая фигура, в которой равные части так расположены, что фигура целиком совмещается сама с собой при помощи соответствующих элементов симметрии.

В симметричных фигурах возможны следующие элементы симметрии: *плоскость симметрии*, *оси симметрии*, *центр инверсии*,

*инверсионные оси симметрии, оси поступания, плоскости скользящего отражения, винтовые оси симметрии.*

Существует еще элемент симметрии, называемый *зеркально-поворотной* (или сложной) *осью симметрии*, но при выводе совокупностей (наборов) элементов симметрии во всех возможных симметричных фигурах можно обойтись без данного элемента симметрии, поэтому мы его рассматривать не будем.

Перейдем к изучению элементов симметрии.

## § 2. Плоскость симметрии

*Плоскостью симметрии называется такая плоскость в симметричной фигуре, при отражении в которой как в двустороннем зеркале фигура совмещается сама с собой.*

Чтобы произвести отражение, необходимо из каждой точки фигуры (например из точек  $A$  и  $B$  рис. 54) опустить на плоскость симметрии ( $P$ ) перпендикуляры ( $Aa$ ,  $Bb$ ) и продолжить эти перпендикуляры на равные расстояния ( $A_1a = Aa$ ,  $B_1b = Bb$ ). Таким образом, отражение точки  $A$  совместится с точкой  $A_1$  и точки  $B$  — с точкой  $B_1$ ; отражение прямой  $AB$  совместится с прямой  $A_1B_1$ . Отражение верхней половины фигуры совместится с нижней. Пропедев то же самое с нижней половиной фигуры, мы совместим ее отражение с верхней половиной, и таким образом вся фигура совместится сама с собой.

Из разобранных примера видно, что плоскость симметрии делит фигуру пополам. Но одного этого условия недостаточно. Например, в прямоугольнике (рис. 56,  $a$ ) имеются две плоскости симметрии ( $P_1$  и  $P_2$ ), проходящие параллельно его сторонам. Но диагональ  $AC$  (рис. 56,  $b$ ),

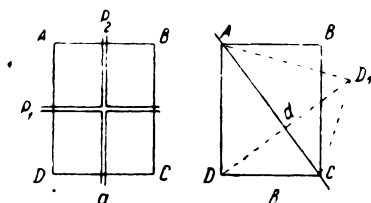


Рис. 56.  $a$  — две плоскости симметрии —  $P_1$  и  $P_2$  — прямоугольника;  $b$  — диагональ  $AC$  прямоугольника не является плоскостью симметрии.

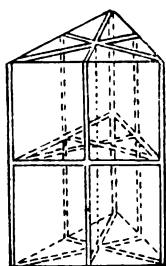
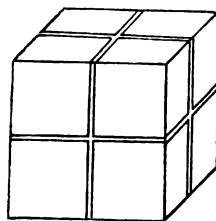
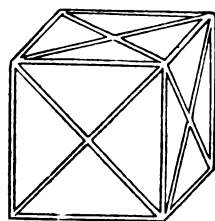


Рис. 57. Четыре плоскости симметрии ( $4P$ ) в правильной треугольной призме.



$a$



$b$

Рис. 58. Девять плоскостей симметрии ( $9P$ ) в кубе. Три главных плоскости ( $a$ ) и шесть диагональных ( $b$ ).

хотя и делит прямоугольник пополам, не является плоскостью симметрии. При отражении в  $AC$  одной половины прямоугольника ( $ADC$ ) не происходит совмещения с другой половиной ( $ABC$ ); отражение займет новое положение ( $AD_1C$ ), и, наоборот, отражение  $ABC$  не совмещается с  $ADC$ . Фигура не совместится сама с собой.

*Плоскость симметрии делит фигуру на две зеркально-равные части.*

В многогранниках плоскости симметрии могут проходить перпендикулярно к граням и ребрам (через их середины) и вдоль ребер. В последнем случае симметричные грани наклонены к плоскости симметрии под равными углами. Примерами могут служить фигуры на рис. 57 и 58. (Плоскости симметрии всюду изображены двойными линиями).

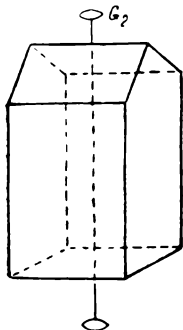


Рис. 59. Многогранник с двойной осью симметрии ( $G_2$ ).

Плоскость симметрии обозначается буквой  $P$ .<sup>1</sup> В случае присутствия нескольких плоскостей симметрии перед буквой  $P$  ставится соответствующий коэффициент. Так, в прямой трехгранной призме присутствует  $4P$  (рис. 57), в кубе —  $9P$  (рис. 58) и т. п.

### § 3. Оси симметрии

*Осью симметрии называется прямая, при повороте вокруг которой на некоторый определенный угол фигура совмещается сама с собой.*

На рис. 53 изображены две фигуры, симметричные относительно прямых  $G_4$  и  $G_6$ , перпендикулярных к плоскости чертежа. Фигура  $a$  совмещается сама с собой при повороте вокруг  $G_4$  на  $90^\circ$  и на углы, кратные  $90^\circ$  ( $180^\circ$ ,  $270^\circ$  и т. д.); фигура  $b$  совмещается сама с собой при повороте вокруг  $G_6$  на  $60^\circ$  и на углы, кратные  $60^\circ$ . Прямые  $G_4$  и  $G_6$  являются осями симметрии данных фигур.

На рис. 59 изображен многогранник, симметричный относительно прямой  $G_2$ . Фигура совмещается сама с собой при повороте вокруг  $G_2$  на  $180^\circ$  и на углы, кратные  $180^\circ$ .  $G_2$  является осью симметрии данного многогранника.

*Наименьший угол, на который нужно повернуть фигуру вокруг оси симметрии, чтобы фигура совместились сама с собой, называется элементарным углом поворота данной оси.*

Элементарным углом поворота для фигуры  $a$  на рис. 53 будет угол в  $90^\circ$ , для фигуры  $b$   $60^\circ$ , для фигуры, изображенной на рис. 59,  $180^\circ$ .

Элементарный угол поворота данной оси симметрии определяет число совмещений фигуры самой с собой при повороте ее вокруг этой оси на  $360^\circ$ . Если элементарный угол поворота оси симметрии  $\alpha$ , а  $n$  — число совмещений фигуры при повороте на  $360^\circ$ , то  $n = \frac{360^\circ}{\alpha}$ .

Величина  $n$  называется порядком оси симметрии или ее наименованием.

*Порядком оси симметрии называется число самосовмещений фигуры при повороте ее вокруг этой оси на  $360^\circ$ .*

Ось симметрии обозначается буквой  $G$ , а ее порядок (наименование) — цифрой справа внизу. Оси называются в зависимости от порядка

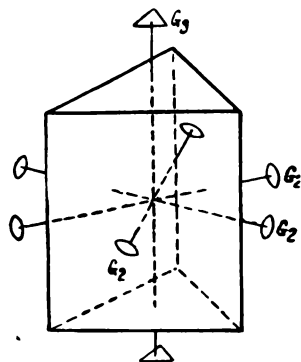


Рис. 60. Одна тройная ( $G_3$ ) и три двойные ( $G_2$ ) в правильной тригональной призме.

<sup>1</sup> Планус (лат.) — плоскость.

двойными, тройными, четверными осями симметрии. Наличие нескольких осей одинакового порядка обозначается коэффициентом перед  $G$ .

Так, многогранник, изображенный на рис. 59, имеет одну двойную ось симметрии  $G_2$ ; правильная треугольная призма на рис. 60 содержит три двойных оси симметрии  $3G_2$ , проходящих через середины боковых ребер и середины противоположных граней, и одну тройную ось симметрии  $G_3$ , проходящую через середины оснований призмы. Куб на рис. 61 имеет три четверные оси симметрии  $3G_4$ , проходящие через середины каждой пары параллельных граней (рис. 61, *a*), четыре тройных оси симметрии  $4G_3$  (рис. 61, *b*), совпадающие с диагоналями куба, и шесть двойных осей симметрии  $6G_2$ , проходящие через середины каждой пары противоположных ребер (рис. 61, *c*).

В многогранниках оси симметрии могут проходить через середины граней, через середины ребер (только  $G_2$ ) и через вершины многогранных углов. В последнем случае симметричные грани одинаково наклонены к данной оси.

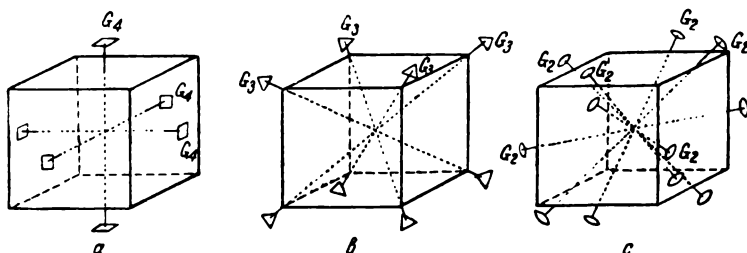


Рис. 61. В кубе присутствуют: *a* — три четверных оси симметрии ( $3G_4$ ); *b* — четыре тройных оси симметрии ( $4G_3$ ); *c* — шесть двойных осей симметрии ( $6G_2$ ).

Оси симметрии называются также *гирами*.<sup>1</sup> Двойные оси симметрии называются *дигирами*, тройные — *тригирами*, четверные — *тетрагирами*, пятерные — *пентагирами*, шестерные — *гексагирами*<sup>2</sup> и т. д.

Оси симметрии первого порядка (одинарные, или моногиры) обычно не указываются, так как в любой фигуре, даже совсем несимметричной, каждое направление является одинарной осью симметрии, т. е. любая фигура совместится сама с собой при повороте на  $360^\circ$  вокруг любого направления, проведенного через середину фигуры.

#### § 4. Центр инверсии

На рис. 62 изображен параллелограмм  $ABA_1B_1$  с точкой  $C$ , представляющей собой точку пересечения диагоналей параллелограмма. Если точку  $A$  параллелограмма соединить с точкой  $C$  и продолжить прямую на расстояние, равное  $AC$ , то конец этого продолжения совместится с точкой  $A_1$ . Точка  $A$  как бы отразилась в точке  $C$ , и ее отражение совместилося с точкой  $A_1$ . Наоборот, отражение

<sup>1</sup> *Гир*ос (греч.) — круг, вращение.

<sup>2</sup> От греческого: *монос* — один, *ди* — два, *три* — три, *тетра* — четыре, *пента* — пять, *гекса* — шесть.

в С точки  $A_1$  совместится с точкой  $A$ . Отражения в точке  $C$  точек  $B$  и  $D$  совместятся с точками  $B_1$  и  $D_1$ , и наоборот; и так с любыми другими точками фигуры. Фигура, следовательно, симметрична относительно точки  $C$  и совмещается сама с собой при отражении всех ее точек в точке  $C$ .

Точка  $C$  является элементом симметрии и называется *центром инверсии*,<sup>1</sup> или *центром обращения* (обратного равенства) и его присутствие обозначается буквой  $C$ .

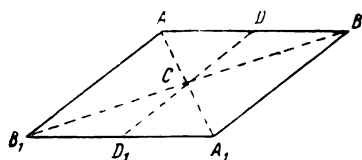


Рис. 62. Центр инверсии ( $C$ ) в параллелограмме.

*Центром инверсии называется особая точка внутри фигуры, при отражении в которой всех точек фигуры последняя совмещается сама с собой.*

Треугольник  $ABC$  (рис. 63) не имеет центра инверсии, так как при отражении этой фигуры в точке  $O$  (и в любой другой) фигура сама с собой не совмещается: точка  $A$  при отражении в  $O$  дает точку  $A_1$ , не принадлежащую треугольнику  $ABC$ , точка  $D$  — точку  $D_1$ , не лежащую на стороне треугольника.

При наличии центра инверсии в любом многограннике каждая грань должна иметь параллельную и непременно равную себе грань. Многогранник на рис. 64 (кристалл  $KLiSO_4$ ) не имеет центра инверсии; хотя для каждой его грани имеется грань параллельная,

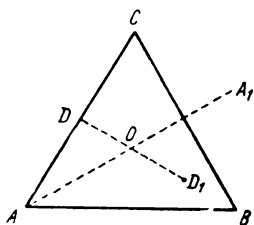


Рис. 63. Треугольник не имеет центра инверсии.

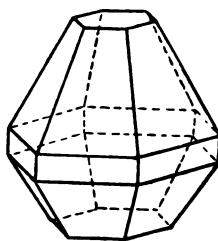


Рис. 64. Центр инверсии отсутствует, так как не все попарно параллельные грани равны друг другу.

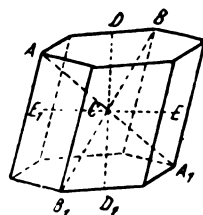


Рис. 65. Многогранник имеет центр инверсии ( $C$ ).

но не все параллельные грани равны друг другу. Многогранник, изображенный на рис. 65, имеет центр инверсии, так как совмещается сам с собой при отражении всех его точек в точке  $C$ ; для каждой грани имеется параллельная равная грань. На рис. 66 изображен многогранник с центром инверсии; у него все грани попарно равны и парал-

<sup>1</sup> *Инверсия* (лат.) — переворачивание, перемещение. Часто вместо термина «центр инверсии» пользуются термином «центр симметрии», вкладывая в него то же содержание. Центром симметрии все же лучше называть точку пересечения осей и плоскостей симметрии. Есть фигуры, содержащие и центр инверсии и центр симметрии. В таком случае эти точки совпадают (рис. 68). Но многие фигуры, имея центр симметрии, не имеют центра инверсии (рис. 60), и наоборот (рис. 65 и 66).

лельны. Многогранник, изображенный на рис. 67, не имеет центра инверсии, так как грань  $q$  не имеет параллельной грани.

Следует обратить внимание на некоторую особенность в расположении параллельных граней в тех случаях, когда многогранник имеет центр инверсии, а сами грани не имеют центра. Так, в многограннике, изображенном на рис. 68, в треугольниках  $ABD$  и  $A_1B_1D_1$  симметричные относительно  $C$  вершины  $A$  и  $A_1$  обращены в противоположные стороны. Подобная параллельность называется *обратной параллельностью*. Ту же обратную параллельность в расположении симметричных граней имеем в многограннике, изображенном на рис. 66. В многограннике (рис. 65), в котором не только сам многогранник, но и грани содержат центр инверсии, имеем прямую параллельность.

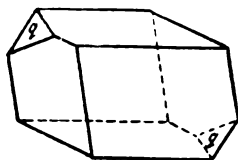


Рис. 66. Многогранник с центром инверсии.

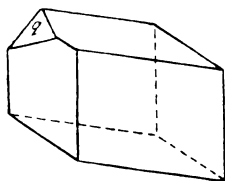


Рис. 67. Многогранник без центра инверсии, так как для грани  $q$  нет параллельной грани.

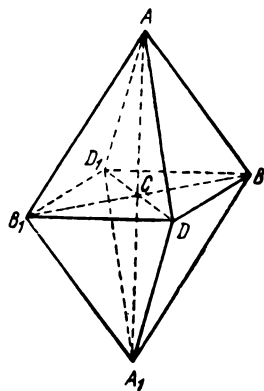


Рис. 68. Многогранник с центром инверсии ( $C$ ); грани попарно равны и обратно параллельны.

## § 5. Инверсионные оси симметрии

На рис. 69 изображен четырехгранник (тетраэдр), у которого ребра  $AB$  и  $CD$  взаимно перпендикулярны. Многогранник совмещается сам с собой при повороте вокруг прямой  $G_{44}$  на  $180^\circ$ , т. е.  $G_{44}$  как бы является двойной осью симметрии  $G_2$ . В действительности этот многогранник обладает более высокой симметрией относительно прямой  $G_{44}$ , чем это способна выразить  $G_2$ , так как не только вершина  $A$  симметрична  $B$ , а вершина  $C$  симметрична  $D$ , но и обе верхние вершины ( $A$  и  $B$ ) симметричны нижним ( $C$  и  $D$ ). Существует такой способ самосовмещения фигуры, при котором верхние точки фигуры совмещаются с симметричными нижними и наоборот.<sup>1</sup>

Повернем фигуру вокруг прямой  $G_{44}$  не на  $180^\circ$ , а на  $90^\circ$ . Тогда вершины  $A, B, C$  и  $D$  займут соответственно положение в точках  $A', B', C'$  и  $D'$  (рис. 69, а). Вся фигура примет положение, изображенное на рис. 69, б. Отразим теперь все точки фигуры, занимающие новое положение, в точке  $O$ , как в центре инверсии. Тогда отраже-

<sup>1</sup> Тетраэдр, изображенный на рис. 69, имеет еще две горизонтальные двойные оси симметрии, проходящие через середины боковых ребер (ср. рис. 89, а), при помощи которых можно совместить верхние точки фигуры с симметричными нижними и наоборот; но среди кристаллов, как увидим в дальнейшем (стр. 95), встречаются такие, в которых нет горизонтальных двойных осей, а имеется лишь вертикальная четверная инверсионная ось симметрии  $G_{44}$ .

ние точки  $A'$  совпадает с точкой  $D$ , отражение  $B'$  — с точкой  $C$ ,  $C'$  — с  $A$  и  $D'$  — с  $B$ . Таким образом, после совместного действия поворота фигуры на  $90^\circ$  вокруг прямой  $G_{i4}$  и отражения в точке  $O$ , как в центре инверсии, все вершины тетраэдра  $ABCD$  совмещаются друг с другом ( $A$  — с  $D$ ,  $B$  — с  $C$ ,  $C$  — с  $A$  и  $D$  — с  $B$ ). Совместятся, следовательно, и соответствующие ребра, соединяющие вершины, и грани, проходящие через ребра. Весь многогранник совместится сам с собой.

При новом повороте на  $90^\circ$  и отражении в точке  $O$  происходит новое совмещение, и так четыре раза при повороте на  $360^\circ$ . Направление  $G_{i4}$  — четверная ось симметрии, но поворот вокруг нее на  $90^\circ$  приводит фигуру к самосовмещению лишь при совместном отражении в центральной точке фигуры (точке  $O$ ) как в центре инверсии. Независимых друг от друга четверной оси симметрии и центра инверсии в фигуре нет. Направление  $G_{i4}$  называется четверной *инверсионной осью симметрии*.<sup>1</sup>

Рассмотрим пример инверсионной оси симметрии другого порядка. На рис. 70 изображена правильная треугольная призма. Прямая  $G_{i6}$  —

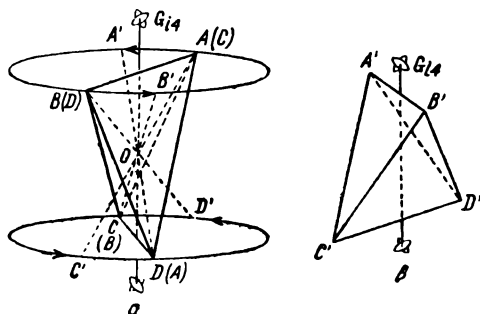


Рис. 69. Многогранник с четверной инверсионной осью симметрии ( $G_{i4}$ ).

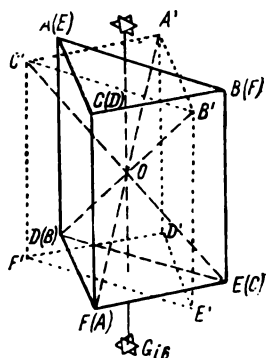


Рис. 70. Шестерная инверсионная ось ( $G_{i6}$ ) в правильной треугольной призме.

тройная ось симметрии, так как многогранник совмещается сам с собой при повороте вокруг этого направления на  $120^\circ$ , но вместе с тем направление  $G_{i6}$  является и шестерной инверсионной осью симметрии. После поворота многогранника  $ABCDEF$  на  $60^\circ$  вокруг  $G_{i6}$ , он займет положение  $A'B'C'D'E'F'$ . Отразим теперь вершины  $A'$ ,  $B'$  и  $C'$  в точке  $O$  как в центре инверсии. Их отражения совместятся соответственно с вершинами  $F$ ,  $D$ ,  $E$ . Таким же образом нижние вершины совместим с верхними. После двух совместных действий — поворота на  $60^\circ$  вокруг  $G_{i6}$  и отражения в точке  $O$  — многогранник занял первоначальное положение, т. е. совместился сам с собой. При повороте

<sup>1</sup> Нередко вместо инверсионных осей симметрии используют так называемые зеркальноповоротные оси симметрии, но пользование инверсионными осями не сложнее, чем зеркальноповоротными, и они удобнее в отношении группировки видов симметрии по сингониям (см. табл. 1 и 2). Кроме того, соответствующие теоремы о сложении элементов симметрии проще для инверсионных осей симметрии, чем для зеркальноповоротных.



на  $360^\circ$  произойдет шесть самосовмещений; следовательно,  $G_6$  — *шестерная инверсионная ось симметрии*.

*Инверсионной осью симметрии называется прямая, при повороте вокруг которой на определенный угол и при совместном отражении в центральной точке фигуры как в центре инверсии фигура совмещается сама с собой.*

Наименьший угол, на который надо повернуть фигуру вокруг инверсионной оси симметрии, чтобы после отражения в центре фигура совместилась сама с собой, называется *элементарным углом поворота инверсионной оси симметрии*.

Число совмещений фигуры при повороте на  $360^\circ$  вокруг инверсионной оси симметрии называется *порядком* этой оси. Инверсионные оси симметрии обозначаются буквами  $G_i$ , порядок оси указывается рядом с буквой  $i$ :  $G_4$ ,  $G_6$  и т. п.

## § 6. Элементы симметрии в бесконечных фигурах

Все рассмотренные элементы симметрии — плоскость симметрии, оси симметрии, центр инверсии и инверсионные оси симметрии — могут присутствовать не только в конечных фигурах, но и в фигурах бесконечных. Эти элементы симметрии могут присутствовать, следовательно, и в кристаллических решетках, которые рассматриваются, для удобства изучения внутреннего строения кристаллов, как бесконечные фигуры. Необходимо лишь иметь в виду, что в бесконечных фигурах, а следовательно, и в кристаллических решетках для каждого элемента симметрии имеется бесконечное множество параллельных ему таких же элементов симметрии. Так, у кристаллов NaCl (рис. 4, с) перпендикулярно к грани куба проходит четверная ось симметрии ( $G_4$ ). Как видно из рис. 71, четверные оси симметрии проходят через каждый ион Na и каждый ион Cl. Точно так же для каждой плоскости симметрии ( $P$ ) имеется бесконечное множество параллельных плоскостей симметрии.

Но в бесконечных фигурах возможны и такие элементы симметрии, которые в конечных фигурах, а следовательно, в кристаллах как в многогранниках невозможны. Таковыми являются *оси поступания, плоскости скользящего отражения и винтовые оси симметрии*.

*Осью поступания (или осью трансляции) называется такое направление в бесконечной фигуре, при перемещении параллельно которому этой фигуры на некоторое определенное расстояние фигура совмещается сама с собой.*

Предположим, что на рис. 72 мы имеем ту же решетку кристаллов NaCl. Если передвинуть всю решетку, например, вправо, параллельно ряду  $1n'$  на расстояние, равное расстоянию между ионами Na или между ионами Cl (расстояние  $T$ ), то ион Na 1 совместится с 2, 2 совместится с 3, ...  $n-1$  совместится с  $n$  и т. д. Так же совме-

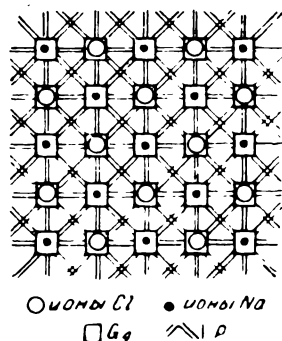


Рис. 71. В кристалле NaCl через каждый ион Na и Cl перпендикулярно к грани куба проходит  $G_4$ . Параллельно каждой плоскости симметрии ( $P$ ) проходит бесконечное множество плоскостей симметрии.

стоятся соответственно и ионы Cl:  $1'$  с  $2'$  и т. д. Вся кристаллическая решетка совместится сама с собой. Направление ряда  $1-n'$  и является осью поступания.

Наименьшее расстояние, на которое надо переместить бесконечную фигуру в направлении оси поступания, чтобы фигура совместились сама с собой, называется шагом поступания, или периодом трансляции.

В нашем случае (рис. 72) шаг поступания — это расстояние  $T$  между ионами 1 и 2 или  $1'$  и  $2'$ .

На рис. 73 изображена плоскость скользящего отражения ( $P_t$ ) в решетке NaCl. При помощи этой плоскости мы можем совместить

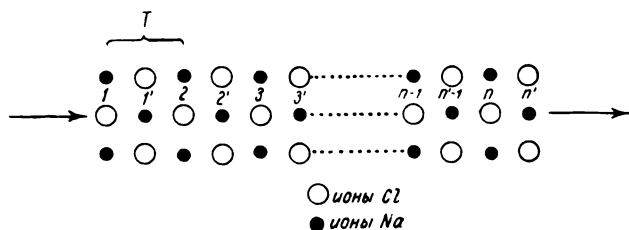


Рис. 72. Ось поступания (отмечена стрелкой) с шагом поступания ( $T$ ).

как ионы Na друг с другом, так и ионы Cl, т. е. самосовместить всю фигуру. Для этого поступаем следующим образом. Отражаем в плоскости  $P_t$ , например, ион Cl  $A_1$ . Его отражение совместится с точкой  $B_1$ . Затем точку  $B_1$  перемещаем параллельно плоскости  $P_t$  в направлении

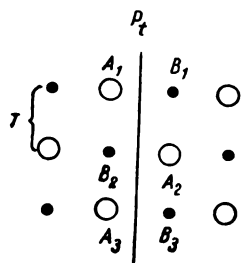


Рис. 73. Плоскость скользящего отражения  $P_t$ .

ряда  $A_1A_2$  на расстояние  $T$ . Точка  $B_1$ , являющаяся отражением иона Cl  $A_1$ , совмещается с ионом Cl  $A_2$ . Таким же путем совмещаем отражение  $A_2$  с  $A_3$  и т. д. Совершенно таким же образом, отражая в той же плоскости  $P_t$  и перенося параллельно ей ионы Na ( $B_1, B_2, B_3, \dots$ ), совмещаем их друг с другом, т. е. самосовмещаем всю решетку. Такая плоскость  $P_t$  и называется *плоскостью скользящего отражения*.

*Плоскостью скользящего отражения называется такая плоскость в бесконечной фигуре, при отражении в которой и при совместном параллельном этой плоскости перемещении на определенное расстояние фигура совместится сама с собой.*

На рис. 74 мы видим фигуру с симметричным расположением ее точек  $A, A_1, A_2$  и т. д. относительно направления  $G_H$ . В кристаллических решетках очень часто имеет место подобное симметричное расположение частиц. Чтобы совместить частицу  $A$  с частицей  $A_1$ , повернем  $A$  вокруг прямой  $G_H$  на определенный угол, в данном случае на  $90^\circ$ . Частица  $A$  займет положение точки  $a$ . Затем перенесем ее вверх параллельно  $G_H$  на определенное расстояние  $T$ ;  $A$  совместится с  $A_1$ . Таким же путем совмещаем  $A_1$  с  $A_2, A_2$  с  $A_3$  и т. д. В бесконечной фигуре все частицы совместятся друг с другом и, следовательно,

вся бесконечная фигура совместится сама с собой. Вращение и переносы относительно прямой можно производить последовательно одно за другим, либо мыслить их совместными, одновременными, подобно движению любой точки ввинчиваемого винта.

Прямая  $G_{\infty}$  на рис. 74 есть элемент симметрии бесконечной фигуры и называется винтовой осью симметрии.

*Винтовой осью симметрии называется такая прямая в бесконечной фигуре, при повороте вокруг которой на некоторый определенный угол и совместном перемещении вдоль которой на некоторое определенное расстояние фигура совмещается сама с собой.*

Подобно простым и инверсионным осям симметрии, каждая винтовая ось симметрии имеет определенный характерный для нее наименьший угол поворота, который называется *элементарным углом поворота винтовой оси*.

Элементарный угол винтовой оси определяет число совмещений фигуры при обороте на  $360^\circ$ , которое называется *порядком винтовой оси симметрии*. На рис. 74 винтовая ось симметрии четвертого порядка, или четверная винтовая ось симметрии ( $G_{4\infty}$ ).

Самосовмещение фигуры при помощи винтовой оси симметрии связано с перемещением этой фигуры вдоль оси. Величина этого перемещения  $T$ , отвечающая элементарному углу поворота оси, называется *ходом винтовой оси симметрии* (или ее элементарной трансляцией).

Винтовые оси симметрии бывают правые (рис. 74, б) и левые (рис. 74, а).

Если смотреть в направлении переноса (снизу на рис. 74) и если при этом вращение вокруг оси происходит по часовой стрелке, то такая винтовая ось симметрии называется *правой*, против часовой стрелки — *левой*.

В различных кристаллах одного и того же вещества одного и того же строения бывают то только правые винтовые оси симметрии, то только левые. Такие кристаллы отличаются друг от друга некоторыми физическими свойствами (см. вращение плоскости поляризации, стр. 264) и соответствующим расположением одинаковых граней (см. энантиоморфные формы кристаллов, стр. 133).

Более подробное рассмотрение элементов симметрии, присущих бесконечным фигурам, выходит за пределы данного краткого учебника.

Еще раз отметим, что элементы симметрии, связанные с поступанием фигуры — оси поступания, плоскости скользящего отражения и винтовые оси симметрии, — не могут присутствовать в конечных фигурах, в частности в многогранниках. При поступаниях конечная фигура займет новое пространство, а следовательно, не совместится сама с собой.

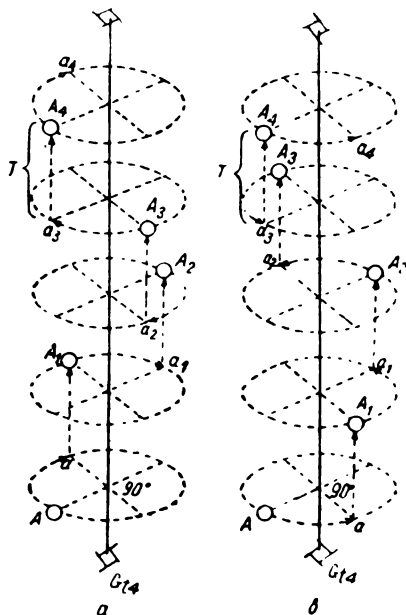


Рис. 74. Четверная винтовая ось симметрии ( $G_{4\infty}$ ). а — левая, б — правая.

## § 7. Замена симметрических преобразований

В учении о симметрии доказывается, что самосовмещение симметричной фигуры при помощи любого из рассмотренных нами элементов симметрии может быть получено без изменения результатов отражениями в плоскостях.

Самосовмещение фигуры отражением в одной плоскости есть самосовмещение при помощи плоскости симметрии. При замене действий других элементов симметрии отражениями в плоскостях эти последние могут и не быть плоскостями симметрии.

Действие *оси симметрии* может быть заменено отражениями в двух пересекающихся плоскостях, *инверсионной оси* — в трех плоскостях, пересекающихся в одной точке, *центра инверсии* — в трех взаимно перпендикулярных плоскостях, пересекающихся в одной точке.

В бесконечных симметричных фигурах действие *оси поступания* может быть заменено отражением в двух параллельных плоскостях, *плоскости скользящего отражения* — в трех плоскостях, не пересекающихся в одной точке. Наконец, самосовмещение бесконечной фигуры при помощи *винтовой оси симметрии* может быть получено отражениями в четырех плоскостях.

Отражение в большем числе плоскостей возвращает нас к рассмотренным уже способам самосовмещения симметричных фигур, т. е. к тем же элементам симметрии. Этим доказывается отсутствие других элементов симметрии, кроме рассмотренных.<sup>1</sup>

Доказательство всех этих теорем выходит за пределы краткого курса кристаллографии. Для примера приведем доказательство лишь одной теоремы и обратной ей. Они нам понадобятся в дальнейшем.

**Теорема 1.** *Поворот вокруг оси симметрии, при котором фигура совмещается сама с собой, может быть заменен, без изменения результатов, последовательным отражением в двух плоскостях, проходящих через эту ось. При этом одна плоскость проводится произвольно, а другая — под углом к первой, вдвое меньшим элементарного угла поворота данной оси.*

Рис. 75. Совмещение при помощи оси симметрии может быть заменено отражением в двух плоскостях.

Дано (рис. 75).  $G$  — ось симметрии, перпендикулярная к плоскости чертежа, с элементарным углом поворота  $\alpha$ ; точка  $A$  поворотом вокруг оси  $G$  на  $\alpha$  совмещается с точкой  $A_2$ , так что  $\angle AGA_2 = \alpha$  и  $AG = A_2G$ ;  $P_1$  — произвольная плоскость, проходящая через  $G$ ;  $P_2$  — плоскость, проходящая также через  $G$  под углом  $\frac{\alpha}{2}$  к плоскости  $P_1$ .

Требуется доказать, что  $A$  совмещается с  $A_2$  при последовательном отражении в  $P_1$  и  $P_2$ .

Доказательство. Отражаем точку  $A$  в плоскости  $P_1$  и получаем точку  $A_1$ .  $AA_1 \perp P_1$  и  $Am = A_1m$ . Отражаем теперь точку  $A_1$  в плоскости  $P_2$ ; получаем точку  $A'_2$ .  $A_1A'_2 \perp P_2$  и  $A_1n = A'_2n$ . Необходимо доказать, что точка  $A'_2$ , полученная последовательным отражением точки  $A$  в плоскостях  $P_1$  и  $P_2$ , совпадает с точкой  $A_2$ , полученной из той же точки  $A$  поворотом вокруг  $G$ . Для этого достаточно доказать, что  $A'_2G = A_2G$  и  $\angle AGA'_2 = \angle AGA_2 = \alpha$ .  $\triangle AGm = \triangle A_1Gm$ , так как они по построению прямоугольны,  $Am = A_1m$  и  $Gm$  — общий катет; следовательно,  $AG = A_1G$ . Так же докажем, что  $\triangle A_1Gn = \triangle A'_2Gn$  и  $A'_2G = A_1G$ . Отсюда  $A'_2G = AG$ .

Из равенства тех же треугольников имеем  $\angle AGm = \angle A_1Gm$  и  $\angle A'_2Gn = \angle A_1Gn$ . А так как по условию  $\angle A_1Gm + \angle A_1Gn = \angle mGn = \frac{\alpha}{2}$ , то и  $\angle AGm + \angle A'_2Gn = \frac{\alpha}{2}$ . Следовательно, весь  $\angle AGA'_2 = \alpha$ .

<sup>1</sup> Мы не рассматриваем здесь так называемые зеркальноповоротные (или сложные) оси симметрии (см. примечание на стр. 72).

Итак,  $A_2'G = AG$  и  $\angle AGA_2' = \alpha$ . Но по условию  $A_2G = AG$  и  $\angle AGA_2 = \alpha$ . Следовательно,  $A_2'G = A_2G$  и  $\angle AGA_2' = \angle AGA_2$ , т. е. точки  $A_2$  и  $A_2'$  совпадают. Таким образом, последовательным отражением в плоскостях  $P_1$  и  $P_2$  точка  $A$  совмещается с точкой  $A_2$ , как и при повороте вокруг  $G$ , что и требовалось доказать.

**Теорема 2. (Обратная).** *Последовательное отражение в двух плоскостях при котором фигура совмещается сама с собой, может быть заменено без изменения результатов поворотом вокруг линии пересечения этих плоскостей на угол, вдвое больший угла между плоскостями.*

Эта теорема доказывается подобно предыдущей. Укажем лишь, что здесь достаточно доказать, что (рис. 75)  $A_2G = AG$  и  $\angle AGA_2 = \alpha$ , если  $\angle P_1GP_2 = \frac{\alpha}{2}$ .

Отражениями в плоскостях неудобно пользоваться для совмещения фигуры самой с собой, за исключением случаев, когда эти плоскости являются плоскостями симметрии. Поэтому и пользуются более наглядными осями симметрии, центром инверсии и проч. Инверсионные оси симметрии там, где это возможно, заменяются другими более наглядными элементами симметрии.

Рассмотрим, как заменяются инверсионные оси, встречающиеся в кристаллах.

**Одинарная инверсионная ось (инверсионная моноада)  $G_1$  равнозначна центру инверсии  $C$ .** При наличии такой оси симметрии фигура совмещается сама с собой при повороте на  $360^\circ$  и отражении всех ее точек в центре фигуры. Но поворот на  $360^\circ$  равносителен отсутствию поворота. Таким образом, фигура совмещается только благодаря наличию отражения в центре. Этот центр, следовательно, есть центр инверсии  $C$ . Итак,  $G_1 = C$ .

**Двойная инверсионная ось симметрии (инверсионная диада)  $G_2$  равнозначна плоскости симметрии  $P$ , перпендикулярной к данной оси, т. е.  $G_2 = P$ .**

Пусть на рис. 76 точка  $A$  — любая точка фигуры и прямая  $G_2$  — двойная инверсионная ось. После поворота вокруг  $G_2$  на  $180^\circ$  точка  $A$  займет положение точки  $A_1$  и после отражения в точке  $O$ , находящейся на прямой  $G_2$ , точка  $A_1$  займет положение  $A_2$ .

Следует доказать, что точка  $A_2$  является отражением точки  $A$  в плоскости  $P$ , проходящей через точку  $O$  перпендикулярно к прямой  $G_2$ , т. е. что эта плоскость  $P$  является плоскостью симметрии. Для этого надо доказать, во-первых, что прямая  $AA_2$  перпендикулярна к  $P$  и, во-вторых, что  $AO = A_2O$ .

**Доказательство.** Плоскость круга, по которому движется точка  $A$  при повороте вокруг прямой  $G_2$ , перпендикулярна к прямой  $G_2$ . Следовательно, линия пересечения плоскости круга с плоскостью чертежа, т. е. прямая  $AA_1$ , перпендикулярна к  $G_2$ . Точка  $m$  — центр круга.  $Am = A_1m$  как радиусы круга. Проводим прямую  $AO$ .  $\triangle AOm = \triangle A_1Om$ , так как они прямоугольны,  $Om$  — общий их катет и  $Am = A_1m$  по построению. Следовательно,  $A_1O = AO$  и  $\angle mA_1O = \angle mAO$ .

Проведем прямую  $On$  — линию пересечения плоскости  $P$  с плоскостью чертежа.  $On \parallel AA_1$ , так как обе прямые перпендикулярны к  $G_2$  и находятся в плоскости чертежа.  $\angle AOn = \angle mAO$ , как накрест лежащие;  $\angle A_2On = \angle mA_1O$ , как соответственные. Так как  $\angle mAO = \angle mA_1O$ , то  $\angle AOn = \angle A_2On$ . Далее:  $A_2O = AO$  по построению. Но, как доказано выше,  $A_1O = AO$ ; поэтому  $A_2O = AO$ .  $On$  в указанных треугольниках — общая сторона. Следовательно,  $\triangle A_2On = \triangle AOn$  по двум сторонам и углу между ними.

Отсюда следует, что  $\angle AnO = \angle A_2nO$ , и как смежные эти углы прямые. Следовательно,  $AA_2 \perp On$ , а  $An = A_2n$ , как стороны равных треугольников, лежащие против равных углов, что и требовалось доказать.

Для точки  $A$  теорема доказана. Точно таким же образом можем доказать эту теорему и для любой другой точки фигуры.

**Тройная инверсионная ось симметрии (инверсионная триада)  $G_3$  равнозначна совокупности  $G_2$ , совпадающей с  $G_3$ , и центру инверсии  $C$ , находящегося на  $G_3$ , т. е.  $G_3 = G_2 + C$ .**

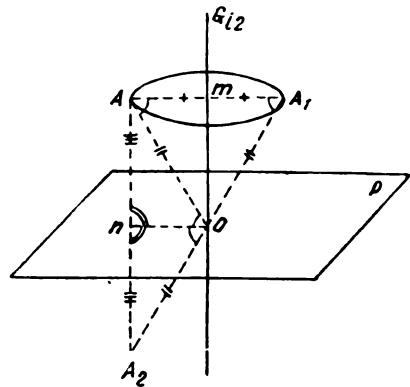


Рис. 76. Двойная инверсионная ось ( $G_2$ ) равнозначна перпендикулярной к ней плоскости симметрии ( $P$ ).

Эта теорема в сущности относится к теоремам о сложении элементов симметрии (см. об этом стр. 79).

Рассмотрим для примера шестигранник, изображенный на рис. 77. Три его верхних грани образуют равные углы друг с другом и одинаково наклонены к направлению  $FF'$ . Те же углы образуют друг с другом и с направлением  $FF'$  и три нижние грани; но верхние и нижние грани и ребра повернуты относительно друг друга вокруг направления  $FF'$  на  $60^\circ$ . (Такой многогранник называется *ромбоэдром*; каждая его грань является ромбом).

Из рисунка видно, что многогранник этот имеет простую тройную ось симметрии  $G_3$ , совпадающую с направлением  $FF'$ . Но шестигранник этот имеет также и центр инверсии  $C$  (для каждой грани имеется равная параллельная грань). Отражением в центре инверсии верхние точки совмещаются с нижними и наоборот. (Это совмещение изображено пунктиром).

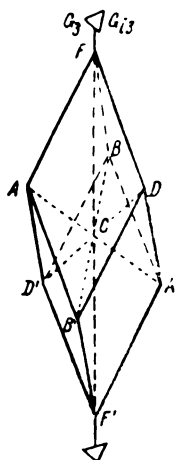


Рис. 77. Тройная инверсионная ось симметрии ( $G_3$ ) равнозначна тройной оси симметрии ( $G_3$ ), совпадающей с  $G_3$ , и центру инверсии ( $C$ ).

Операции совмещения при помощи двух элементов симметрии —  $G_3$  и  $C$  — можно заменить совмещением при помощи одного элемента симметрии — тройной инверсионной оси —  $G_{i3}$ , направление которой совпадает с направлением  $G_3$ . Вращением на  $120^\circ$  вокруг этой оси мы, например, точку  $A$  совмещаем с точкой  $B$ . Отражением в центре инверсии  $C$  совмещаем точку  $B$  с точкой  $B'$ . Следующим поворотом на  $120^\circ$  совмещим  $B'$  с  $D'$ , а отражением в  $C$  —  $D'$  с  $D$ , и т. д. Таким образом совмещаем все симметричные вершины, ребра и грани многогранника и получаем полное совмещение многогранника самого с собой, как и при применении в отдельности  $G_3$  и  $C$ . Следовательно,  $G_{i3}$  равнозначна (равнодействующий элемент симметрии)  $G_3$  и  $C$ .  $G_{i3} = G_3 + C$ . Присутствие тройной инверсионной оси симметрии неразрывно связано с наличием центра инверсии и простой тройной оси симметрии, совпадающей с тройной инверсионной осью, и наоборот, совместное присутствие в фигуре  $G_3$  и  $C$  связано с наличием в ней  $G_{i3}$ . Это справедливо для всех инверсионных осей нечетного порядка, но все другие нечетные оси симметрии, как увидим (стр. 87), по закону симметрии кристаллов не могут присутствовать в кристаллах.

*Четверная инверсионная ось (инверсионная тетрагира)  $G_{i4}$  может быть в фигуре единственным элементом симметрии, и в этом случае она не может быть заменена никаким другим элементом симметрии.*

В противоположность только что рассмотренной  $G_{i3}$ , наличие которой связано с присутствием в фигуре  $G_3$  и  $C$  (и в противоположность, как увидим далее,  $G_{i6}$ ),  $G_{i4}$  не вызывает необходимости появления каких-либо других элементов симметрии.

В связи с этим необходимо заметить следующее. Фигура с четверной инверсионной осью может быть совмещена сама с собой не только при повороте на  $90^\circ$  и отражении в центре, но и при повороте вокруг того же направления на  $180^\circ$ , т. е.  $G_{i4}$  является одновременно как бы простой двойной осью симметрии  $G_2$ . Но отсюда не следует, что  $G_{i4}$  может быть заменена  $G_2$ , так как при такой замене не все симметричные части фигуры окажутся совмещенными. Например на рис. 69 вершина  $A$  совместится с вершиной  $B$ , но не совместится с симметричной ей вершиной  $D$ ; грань  $ABC$  совместится с гранью  $ABD$ , но не совместится с симметричной ей гранью  $DBC$ , и т. д. Необходимо помнить, что для каждой оси симметрии характерным является элементарный угол поворота, и именно этот угол определяет порядок оси. Для  $G_{i4}$  этот угол равен  $90^\circ$ . То же самое мы имеем и для простых осей симметрии:  $G_4$  не заменяется  $G_2$ , хотя фигура и совмещается сама с собой при повороте на  $180^\circ$ ;  $G_6$  не заменяется  $G_3$  или  $G_2$ , хотя фигура и самосовмещается при повороте на  $120^\circ$  и  $180^\circ$ , и т. д.

*Шестерная инверсионная ось (инверсионная гексагира)  $G_{i6}$  равнозначна тройной оси симметрии  $G_3$ , совпадающей с  $G_{i6}$ , и плоскости ей перпендикулярной  $P$ , т. е.  $G_{i6}$  равна  $G_3 + P$ .*

Так, правильная треугольная призма, изображенная на рис. 78 (ср. с рис. 70), может быть совмещена сама с собой как с помощью  $G_{i6}$ , так и последовательным применением  $G_3$ , совпадающей с  $G_{i6}$ , и плоскости симметрии  $P$ , ей перпендикулярной. Например, вершина  $A$  совмещается с вершиной  $F$  путем поворота на  $60^\circ$  вокруг  $G_{i6}$ , при котором она совмещается с точкой  $A'$ , и путем отражения  $A'$  в точке  $O$  как в центре инверсии. Но то же совмещение  $A$  с  $F$  произойдет другим путем: при повороте (в обратную сторону) на  $120^\circ$  вокруг того же направления точка  $A$  совпадает

с точкой  $C$ ; отражением в плоскости симметрии  $P$ , перпендикулярной к  $G_3$ , точка  $C$  совмещается с точкой  $F$ .

Таким же образом при помощи  $G_3$  и перпендикулярной плоскости  $P$  мы совмещаем все вершины, лежащие по одну сторону от  $P$ , с вершинами, лежащими по другую сторону от  $P$ , и наоборот. Этим совмещаем всю фигуру саму с собой, так же как и при помощи  $G_{i6}$ . Таким образом  $G_{i6} = G_3 + P$ .

Теорема может быть строго доказана для любых фигур, имеющих  $G_{i6}$ , совсем подобно доказательству равнозначности  $G_{i2}$  и  $P$ , данному на стр. 77. Для этого можно воспользоваться равенством треугольников в плоскости  $CA'F$ , показанных пунктиром на рис. 78.

Рассмотренная теорема является одной из многих теорем о сложении элементов симметрии, так же как и теорема  $G_{i3} = G_3 + C$ ;  $G_{i6}$  есть элемент симметрии, равнодействующий  $G_3$  и  $P$ . Справедливы также и обратные теоремы:  $G_3 = G_{i6} + P$  и  $P = G_{i6} + G_3$ , в чем легко убедиться из того же рис. 78. Во всех этих случаях  $G_{i6}$  и  $G_3$  совпадают, а  $P$  им перпендикулярна.

Подводим итог рассмотрения всех возможных в кристаллах инверсионных осей симметрии.

$G_{i1} = C$ . Вместо  $G_{i1}$  удобнее указывать наличие  $C$ .

$G_{i2} = P$ . Вместо  $G_{i2}$  удобнее указывать  $P$ .

$G_{i3} = G_3 + C$ . Вместо  $G_{i3}$  удобнее указывать наличие  $G_3$  и  $C$ .

$G_{i4}$  не может быть заменена никакими другими элементами симметрии. Когда в фигуре обнаружена  $G_2$ , необходимо убедиться, не является ли эта  $G_2$  одновременно и  $G_{i4}$ , и в этом случае обязательно отметить наличие последней.

$G_{i6} = G_3 + P$ . В отношении систематики кристаллов удобнее указывать наличие  $G_{i6}$ . Наряду с этим указывается обычно и  $G_3$ , совпадающая с  $G_{i6}$ , и перпендикулярная ей  $P$ .

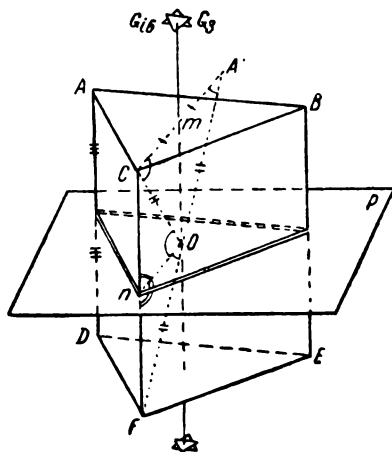


Рис. 78. Шестерная инверсионная ось ( $G_{i6}$ ) равнозначна тройной оси симметрии  $G_3$ , совпадающей с  $G_{i6}$ , и плоскости симметрии  $P$ , ей перпендикулярной.

## § 8. Сложение элементов симметрии

Каждая симметричная фигура может содержать один какой-либо из элементов симметрии или совокупность нескольких элементов симметрии. Сочетание нескольких элементов симметрии не может быть произвольным. Это сочетание подчиняется строгой геометрической закономерности и заключается в том, что каждый элемент симметрии является *равнодействующим* двум другим элементам симметрии данной фигуры.

*Элементом симметрии, равнодействующим двум другим, называется такой элемент симметрии, действие которого равно сумме действий двух других*, иначе говоря, действие которого приводит фигуру в то же положение, как и последовательное действие данных двух элементов.

На рис. 79 изображена правильная квадратная призма и ее три элемента симметрии:  $G_4$  и  $2P$  (полная совокупность элементов симметрии данной призмы:  $G_4G_2C_5P$ ). Каждый из изображенных на рисунке элементов симметрии является равнодействующим двух других.

Отразим грань  $a_1$  (левую боковую) в плоскости симметрии  $P_1$ . Она совместится с гранью  $a_2$  (правая). Отразим теперь грань  $a_2$  в плоскости  $P_2$ , она совместится с гранью  $a_3$  (передняя). Но  $a_1$  можно непосредственно совместить с  $a_3$ , повернув ее вокруг  $G_4$  на  $90^\circ$ . Последовательное отражение фигуры в плоскостях  $P_1$  и  $P_2$  может быть заменено поворотом вокруг  $G_4$  на  $90^\circ$ , и при этом фигура займет то же самое положение.  $G_4$  в данной фигуре — элемент симметрии, равнодействующий  $P_1$  и  $P_2$ .

Наоборот, каждая из плоскостей симметрии данной фигуры —  $P_1$  или  $P_2$  — является равнодействующей  $G_4$  и другой плоскости. Поворотом вокруг  $G_4$  на  $90^\circ$  совместим  $a_1$  с  $a_3$ ; отражением в  $P_2$  совместим  $a_3$  с  $a_2$ . Но мы можем непосредственно совместить  $a_1$  с  $a_2$  отражением в плоскости  $P_1$ . Следовательно,  $P_1$  в данной фигуре — элемент симметрии, равнодействующий  $G_4$  и  $P_2$ .

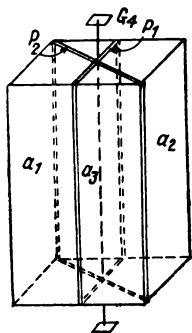


Рис. 79.  $G_4$  — равнодействующая  $P_1$  и  $P_2$ . Одна из этих плоскостей симметрии — равнодействующая оси  $G_4$  и другой плоскости.

*Нахождение по двум элементам симметрии третьего элемента, им равнодействующего, называется сложением элементов симметрии.*

В сложение входит определение положения равнодействующего элемента симметрии и его наименования.

Каждые два элемента симметрии дают третий, им равнодействующий. Поэтому в симметричных фигурах возможны либо только один элемент симметрии, либо больше двух. Симметричных фигур с двумя элементами симметрии быть не может, но для вывода полной совокупности элементов симметрии данной симметричной фигуры часто необходимо более двух исходных элементов симметрии.

*Те элементы симметрии, которые при выводе полной их совокупности в данной симметричной фигуре принимаются за исходные, называются порождающими элементами симметрии.*

Полная совокупность элементов симметрии данной фигуры выводится сложением друг с другом исходных элементов симметрии, затем сложением их со вновь полученными равнодействующими и последних друг с другом до тех пор, пока не начнут получаться уже выведенные элементы симметрии.

Сложение элементов симметрии играет большую роль в учении о симметрии. Применение теорем о сложении элементов симметрии позволяет дать полный и строгий вывод всех без исключения возможных совокупностей элементов симметрии в симметричных фигурах вообще и в частности — в кристаллах.

Из многочисленных теорем о сложении элементов симметрии познакомимся здесь только с теми, которые понадобятся нам в дальнейшем при выводе видов симметрии кристаллов (стр. 91). Знание этих теорем, а также следствий из них, вносит также сознательность в изучение симметрии кристаллов, а поэтому облегчает и сокращает время изучения. Учащийся должен хорошо усвоить эти теоремы не только по книге, но и по моделям кристаллов, где он найдет многочисленные примеры на каждую теорему.

**Теорема 1а. Прямая пересечения двух плоскостей симметрии есть ось симметрии, равнодействующая этим плоскостям. Эле-**



ментарный угол поворота данной оси вдвое больше угла между плоскостями (рис. 80).

Доказательство этой теоремы аналогично доказательству теоремы 1 и 2 (стр. 76 и 77). Разница лишь та, что в тех теоремах плоскости  $P_1$  и  $P_2$  (рис. 75) не являются плоскостями симметрии, как в данной теореме.

**Теорема 1б.** Если через ось симметрии проходит плоскость симметрии, то через ту же ось должна проходить вторая плоскость симметрии (равнодействующая им). Угол между плоскостями вдвое меньше элементарного угла поворота данной оси.

Дано (рис. 80). Ось симметрии  $G$  с элементарным углом поворота  $\alpha$  и плоскость симметрии  $P_2$ .

Требуется доказать, что плоскость  $P_1$ , проведенная через  $G$  под углом  $\frac{\alpha}{2}$  к  $P_2$ , есть плоскость симметрии.

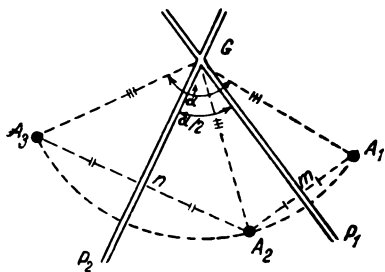


Рис. 80. равнодействующая двух плоскостей симметрии ( $P_1$  и  $P_2$ ) есть ось симметрии ( $G$ ).

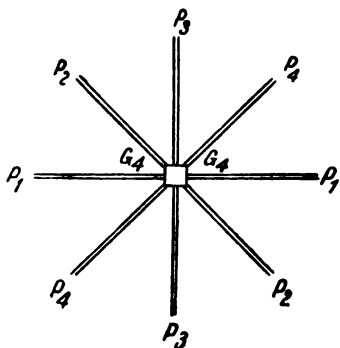


Рис. 81. Через  $Gn$  могут проходить только  $n$  плоскостей симметрии ( $nP$ ).

Пусть точка  $A_1$  при повороте вокруг  $G$  на угол  $\alpha$  совместится с точкой  $A_2$ . Отражая  $A_2$  в плоскости  $P_2$ , получаем точку  $A_3$ .

Чтобы доказать, что  $P_1$  — плоскость симметрии, достаточно доказать, что  $A_1A_2 \perp P_1$  и  $A_1m = A_2m$ .

Доказательство.  $\triangle A_3Gn = \triangle A_2Gn$ , так как по построению они прямоугольны и  $A_3n = A_2n$ , а  $Gn$  — общий катет. Следовательно,  $GA_2 = GA_3$  и  $\angle A_3Gn = \angle A_2Gn$ . Но  $GA_3 = GA_1$  по построению. Отсюда  $GA_2 = GA_1$ . Далее:  $\angle A_1GA_3 = \alpha$  и  $\angle mGn = \angle A_2Gm + \angle A_3Gm = \frac{\alpha}{2}$ ; значит:  $\angle A_1Gm + \angle A_3Gn = \frac{\alpha}{2}$ . Но так как  $\angle A_3Gn = \angle A_2Gn$

(как доказано выше), то  $\angle A_2Gm = \angle A_1Gm$ . Следовательно,  $\triangle A_1Gm = \triangle A_2Gm$  по двум сторонам и углу между ними. А отсюда следует, что  $A_1A_2 \perp P_1$  и  $A_1m = A_2m$ . Значит,  $P_1$  — плоскость симметрии, что и требовалось доказать.

**Следствие.** Если через ось симметрии проходят плоскости симметрии, то число плоскостей, проходящих через ось, равно порядку данной оси.

Пусть  $n$  — порядок оси симметрии  $Gn$  и  $\alpha$  — элементарный угол поворота данной оси. Тогда  $n = \frac{360}{\alpha}$ .

Пусть через  $Gn$  проходит хотя бы одна плоскость симметрии  $P_1$ . Тогда по теореме 1б через  $Gn$  проходит и вторая плоскость симметрии  $P_2$  под углом  $\frac{\alpha}{2}$  к  $P_1$  и третья плоскость  $P_3$  под тем же углом  $\frac{\alpha}{2}$  к  $P_2$ , и т. д.

Пусть  $m$  — число таких плоскостей. Но одна и та же плоскость, проходящая через  $G_n$ , повторяется через  $180^\circ$  (ср. рис. 81. Вместо  $G_n$  на рисунке дан частный случай  $G_4$ ). Следовательно,  $m = \frac{180}{\alpha} = \frac{360}{\alpha} = n$ , что и требовалось доказать.

**Теорема 2а.** При наличии оси четного порядка ( $G_{2n}$ ) и центра инверсии ( $C$ ), перпендикулярно к оси через центр инверсии должна проходить плоскость симметрии ( $P$ ), равнодействующая данной оси и центру инверсии.

Докажем сначала теорему для двойной оси симметрии  $G_2$ .

Дано (рис. 82):  $G_2$  и находящаяся на ней  $C$ .

Требуется доказать, что плоскость  $P$ , проведенная через  $C$  перпендикулярно к  $G_2$ , есть плоскость симметрии.

Доказательство. Берем любую точку фигуры  $A_1$ . При повороте вокруг  $G_2$  на  $180^\circ$  точка  $A_1$  примет положение  $A_2$ . Отражая точку  $A_2$  в  $C$ , получаем точку  $A_3$ . Проводим прямые  $A_1A_2$ ,  $A_1C$  и  $A_1A_3$ .

Проведем плоскость  $P \perp G_2$ ,  $n$  — точка пересечения  $A_1A_3$  с  $P$ .  $Cn$  — линия пересечения плоскости  $P$  с плоскостью чертежа.

Чтобы доказать, что  $P$  — плоскость симметрии, необходимо и достаточно доказать, что точка  $A_3$  является отражением точки  $A_1$  в этой плоскости. Для этого достаточно доказать, что  $A_1A_3 \perp P$ , или  $A_1A_3 \perp Cn$  и что  $A_1n = A_3n$ .

$\triangle A_1Cm = \triangle A_2Cm$ , так как они прямоугольные ( $A_1A_2 \perp G_2$  по построению) и их катеты равны ( $A_1m = A_2m$  по построению,  $Cm$  — общий). Следовательно,  $A_1C = A_2C$  и  $\angle CA_1m = \angle CA_2m$ . Докажем теперь, что  $\triangle A_1Cn = \triangle A_3Cn$ .  $A_3C = A_2C$  по построению, а так как  $A_1C = A_2C$ , то  $A_3C = A_1C$ .  $Cn$  — общая сторона.  $Cn \parallel A_1A_2$  (обе перпендикулярны  $G_2$ );

Рис. 82. Равнодействующая  $G_{2n}$  и  $C$  есть плоскость симметрии ( $P$ ), проходящая через  $C$  перпендикулярно к  $G_{2n}$ .

следовательно,  $\angle A_1Cn = \angle CA_1m$ , как накрест лежащие, и  $\angle A_3Cn = \angle CA_2m$ , как соответственные; а так как выше доказано, что  $\angle CA_1m = \angle CA_2m$ , то  $\angle A_1Cn = \angle A_3Cn$ .

Указанные треугольники  $A_1Cn$  и  $A_3Cn$  равны по двум сторонам и углу между ними. Следовательно,  $A_1n = A_3n$  и  $\angle A_1nC = \angle A_3nC = 90^\circ$ , т. е.  $A_1A_3 \perp P$ . Следовательно, точка  $A_3$  есть отражение в плоскости  $P$  точки  $A_1$  и  $P$  — плоскость симметрии.

Для  $G_2$  теорема доказана.

Элементарный угол любой оси четного порядка ( $G_{2n}$ ) содержится целое число раз в  $180^\circ$  ( $180^\circ$  — элементарный угол  $G_2$ ). Следовательно, при повороте вокруг любой  $G_{2n}$  на  $180^\circ$  точка  $A_1$  (рис. 82) совместится с точкой  $A_2$ . Далее доказательство теоремы для  $G_{2n}$  остается тем же, что и для  $G_2$ .

**Теорема 2б.** При наличии плоскости симметрии и центра инверсии на ней, перпендикулярно к плоскости через центр проходит ось симметрии четного порядка.

Дано (рис. 82):  $P$  — плоскость симметрии и  $C$  — центр инверсии.

Требуется доказать, что прямая  $G_2$ , проходящая через  $C$  перпендикулярно к  $P$ , есть ось симметрии четного порядка.

Доказательство тождественно с доказательством теоремы 2а. Укажем лишь, что отражение точки  $A_1$  в плоскости  $P$  совмещается с  $A_3$  и отражение последней в  $C$  совмещается с  $A_2$ . Надо доказать, что точка  $A_1$  непосредственно совмещается с  $A_2$  поворотом вокруг  $G_2$  на  $180^\circ$ . Для этого надо доказать равенство треугольников  $A_1Cm$  и  $A_2Cm$ . Отсюда следует, что  $A_1A_2 \perp G_2$  и  $A_1m = A_2m$ , что и является доказательством теоремы.

Предлагается учащемуся найти среди моделей кристаллов ромбоэдр (рис. 149, а, стр. 132) и тригональный скаленоэдр (рис. 149, б) и, пользуясь теоремой 2а, отыскать в этих формах положение трех двойных осей симметрии. В этих формах  $G_3$ ,  $C$  и  $3P$ , проходящие через  $G_3$ , определяются легко. Определение же положения  $3G_2$  без использования теоремы 2а обычно затрудняет начинающих.

Следствие теорем 2а и 2б. Так как при наличии в фигуре центра инверсии перпендикулярно к каждой четной оси симметрии должна проходить плоскость симметрии, а перпендикулярно к каждой плоскости симметрии — ось четного порядка, то *при наличии центра инверсии плоскостей симметрии в фигуре столько, сколько осей симметрии четного порядка*.

Примерами могут служить упомянутый ромбоэдр (рис. 149, а, стр. 132). Он содержит следующие элементы симметрии:  $G_3 3G_2 C 3P$ . Здесь при наличии  $C$  три четных оси и три плоскости симметрии. Куб (рис. 58 и 61) содержит  $3G_4 4G_2 6G_2 C 9P$  — всего 9 четных осей ( $3G_4$  и  $6G_2$ ) и  $9P$ . Но, например, в правильной треугольной призме (рис. 57 и 60), в которой нет центра инверсии, нет и равенства числа четных осей и плоскостей симметрии. Эта фигура имеет:  $G_3 (G_{i8}) 3G_2 4P$ . (В данной фигуре  $G_3$  является одновременно и  $G_{i8}$ , т. е. четной инверсионной осью симметрии, но теоремы 1 и 2 не относятся к инверсионным осям симметрии; они справедливы лишь для простых осей симметрии).

**Теорема 2с. Точка пересечения оси симметрии четного порядка и перпендикулярной к ней плоскости симметрии является центром инверсии (равнодействующим оси и плоскости).**

Для доказательства этой теоремы достаточно доказать, что (рис. 82) точка  $A_3$ , полученная из точки  $A_2$  поворотом на  $180^\circ$  вокруг  $G_2$  и отражением в перпендикулярной плоскости  $P$ , может быть непосредственно совмещена с  $A_2$  отражением в  $C$ . Для этого достаточно доказать: 1) что  $\angle A_1 C A_2 + \angle A_1 C A_3 = 180^\circ$ . (Этим доказываем, что  $A_2 C$  и  $A_3 C$  — одна прямая) и 2) что  $A_2 C = A_3 C$ . То и другое вытекает из равенства соответствующих треугольников, как и в аналогичных случаях в теоремах 2а и 2б. (Обращаем внимание на то, что наличие в правильной треугольной призме — рис. 78 — четной инверсионной оси ( $G_{i8}$ ) и перпендикулярной к ней плоскости не вызывает наличия  $C$ . Теоремы 1 и 2 справедливы лишь в отношении простых осей симметрии и не относятся к инверсионным осям).

**Теорема 3 (Эйлера).** *При наличии в фигуре двух пересекающихся осей симметрии присутствует и третья ось симметрии, равнодействующая им, проходящая через точку их пересечения.*

Положение и элементарный угол поворота (а следовательно, и порядок) третьей оси находится следующим образом.

Проводим через первую и вторую ось плоскость (первая плоскость). Через первую ось проводим плоскость под углом к первой плоскости, вдвое меньшим элементарного угла поворота данной оси (вторая плоскость). Через вторую ось проводим плоскость под углом к первой плоскости, вдвое меньшим элементарного угла поворота второй оси (третья плоскость). Линия пересечения второй и третьей плоскости и будет искомая третья ось симметрии. Элементарный угол поворота этой оси вдвое больше угла между второй и третьей плоскостью.

**Дано** (рис. 83): Оси симметрии  $G_m$  и  $G_n$  с элементарными углами поворота  $\alpha$  и  $\beta$ ; плоскость  $G_m G_n$  (1), проходящая через эти оси; плоскость  $G_m G_p$  (2), проходящая через  $G_m$  под углом  $\frac{\alpha}{2}$  к плоскости 1; плоскость  $G_n G_p$  (3), проходящая через  $G_n$  под

углом  $\frac{\beta}{2}$  к плоскости 1. Плоскости 2 и 3 пересекаются в направлении  $G_p$  под углом  $\frac{\gamma}{2}$  друг к другу (оси симметрии и плоскости нанесены на рис. 83 в стереографических проекциях, стрелками указаны направления поворотов осей симметрии).

*Требуется доказать*, что линия пересечения плоскостей  $G_p G_m$  (2) и  $G_n G_p$  (3), т. е. направление  $G_p$ , есть ось симметрии с элементарным углом поворота  $\gamma$ .

**Доказательство.** По теореме 1 (стр. 76) поворот вокруг оси симметрии может быть заменен, без изменения результатов, отражением в двух плоскостях, проходящих через ось под углом, вдвое меньшим элементарного угла поворота данной оси. На основании этого заменяем поворот вокруг оси  $G_m$  отражениями в плоскостях 1 и 2, а поворот вокруг оси  $G_n$  — отражениями в плоскостях 1 и 3.

Двукратное отражение в плоскости 1 приводит фигуру в первоначальное положение (эти отражения уничтожают друг друга). Остаются отражения в плоскостях 2 и 3, пересекающихся в прямой  $G_p$  под углом  $\frac{\gamma}{2}$ .

По теореме 2 (стр. 77) отражение в двух плоскостях может быть заменено, без изменения результатов поворотом вокруг линии их пересечения на угол, вдвое

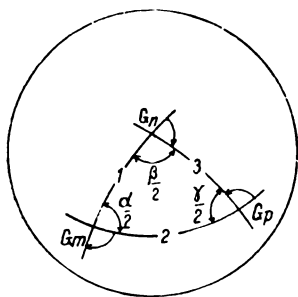


Рис. 83. Теорема Эйлера. Ось симметрии  $G_p$ , равнодействующая осям  $G_n$  и  $G_m$ .

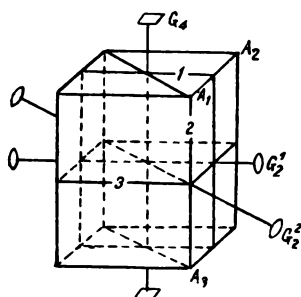


Рис. 84.  $G_2^2$  — равнодействующая  $G_4$  и  $G_2^1$ .

больший угла между плоскостями. Следовательно,  $G_p$  — ось симметрии с элементарным углом поворота  $\gamma$ .

Итак, последовательные повороты вокруг осей симметрии  $G_m$  и  $G_n$  заменяются, без изменения результатов, последовательным отражением в плоскостях 2 и 3, последние же заменяются, опять-таки без изменения результатов, поворотом вокруг  $G_p$  на угол  $\gamma$ . Следовательно,  $G_p$  — ось симметрии с элементарным углом поворота  $\gamma$  — равнодействующая осям  $G_m$  и  $G_n$ , что и требовалось доказать.

В качестве примера на рис. 84 изображена правильная квадратная призма с данными осями симметрии — четверной ( $G_4$ ) и двойной ( $G_2^1$ ), перпендикулярной к  $G_4$ . Чтобы найти третью ось симметрии, им равнодействующую, проводим плоскость 1 через  $G_4$  и  $G_2^1$ , плоскость 2 — через  $G_4$  под углом  $45^\circ$  к 1, плоскость 3 — через  $G_2^1$  под углом  $90^\circ$  к 1. Линия пересечения плоскостей 2 и 3 —  $G_2^2$  — и будет третья ось симметрии. Это двойная ось, так как угол между плоскостями 2 и 3 равен  $90^\circ$ .

Какая-либо точка  $A_1$  (рис. 84) при повороте вокруг  $G_4$  на  $90^\circ$  совместится с точкой  $A_2$ . Последняя при повороте вокруг  $G_2^1$  на  $180^\circ$  совместится с точкой  $A_3$ .  $A_1$  непосредственно совмещается с  $A_3$  путем поворота вокруг  $G_2^2$  на  $180^\circ$ . (Проведенные на рис. 84, 86 и 87 плоскости 1, 2 и 3 могут и не быть плоскостями симметрии, каковыми они являются в данных случаях).

Следствие 1. При наличии трех осей симметрии, пересекающихся в одной точке, — двух  $G_2$  под углом  $\frac{\alpha}{2}$  и им перпендикулярной  $G_n$  с элементарным углом поворота  $\alpha \left( \frac{360}{n} \right)$  — каждая из этих трех осей является равнодействующей двум другим и находится построением, как указано выше, в теореме 3.

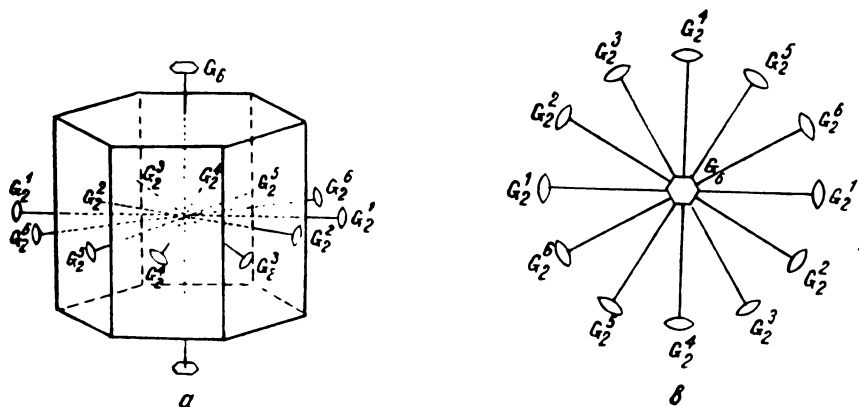


Рис. 85. Перпендикулярно к  $G_6$  могут проходить только  $n$  двойных осей симметрии —  $nG_2$ .

Следствие 2. Двойные оси, перпендикулярные к  $G_n$ , пересекаются друг с другом под углом  $\frac{\alpha}{2}$ , где  $\alpha = \frac{360^\circ}{n}$ , но каждая из них повторяется вокруг  $G_n$  два раза (через  $180^\circ$ ) (рис. 85).

Поэтому, если перпендикулярно к оси симметрии  $n$ -го порядка ( $G_n$ ) проходит одна  $G_2$ , то всего их будет столько, каков порядок оси  $G_n$ , т. е.  $nG_2$ .

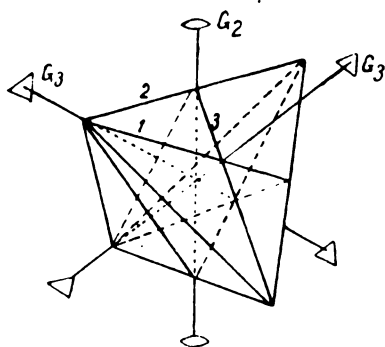


Рис. 86.  $G_2$  как равнодействующая двух осей  $G_3$  в правильном тетраэдре.

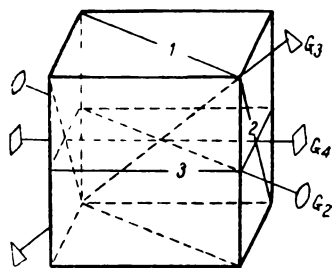


Рис. 87.  $G_4$  в кубе как равнодействующая  $G_3$  и  $G_2$ .

В качестве примера на рис. 85, а изображена правильная шестигранный призма, содержащая  $G_6$  и  $6G_2$ , перпендикулярных к ней, и на рис. 85, б — отдельно показана совокупность этих осей ( $G_6$  перпендикулярна к чертежу).

Следствие 3. При наличии двух тройных осей симметрии ( $2G_3$ ) под углом  $70^\circ 31' 44''$  друг к другу и двойной оси симметрии ( $G_2$ ), проходящей через точку пересечения тройных осей под углом  $54^\circ 44' 08''$  к каждой из них, одна из этих трех осей есть равнодействующая двум другим (как в правильном тетраэдре, т. е. четырехграннике, в котором все грани правильные треугольники, рис. 86). Равнодействующая находится построением по теореме 3.

Следствие 4. При наличии  $G_2$ ,  $G_3$  и  $G_4$ , пересекающихся в одной точке так, что угол между  $G_2$  и  $G_3$  равен  $35^\circ 15' 52''$ , между  $G_2$  и  $G_4$   $45^\circ$  и между  $G_3$  и  $G_4$   $54^\circ 44' 08''$  (как в кубе, рис. 87), одна из этих осей является равнодействующей двух других и находится построением по теореме 3.

Теорема 4а. При наличии двух инверсионных осей симметрии присутствует равнодействующая им простая ось симметрии, проходящая через точку пересечения первых двух.

Направление равнодействующей оси симметрии и ее элементарный угол поворота определяются так же, как при теореме 3.

Теорема 4б. При наличии инверсионной и простой оси симметрии присутствует равнодействующая им другая инверсионная ось симметрии,

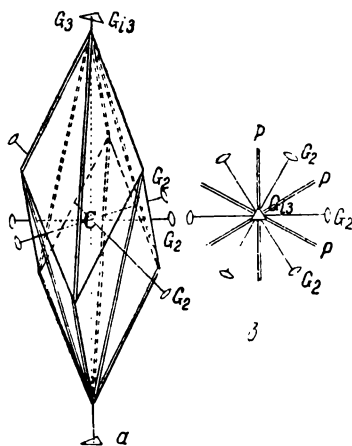


Рис. 88. Совокупность элементов симметрии в ромбоэдре.

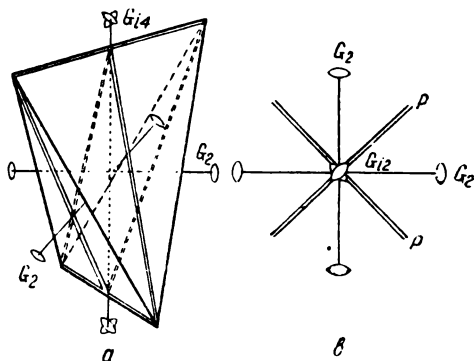


Рис. 89. Совокупность элементов симметрии в тетрагональном тетраэдре.

проходящая через точку пересечения первых двух. (В частном случае присутствует ( $G_{i2} = P$ ).

Направление равнодействующей оси симметрии и ее элементарный угол поворота определяются так же, как при теореме 3.

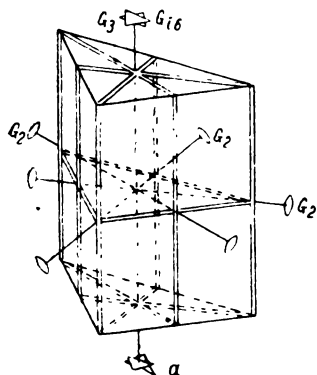


Рис. 90. Совокупность элементов симметрии в правильной тригональной призме.

имное расположение элементов симметрии —  $G_{in}$ ,  $G_2$  и  $P$ , где  $G_{in} = G_3$ ,  $G_4$  и  $G_6$  (на рис. 88, б, 89, б и 90, б  $G_{in}$  перпендикулярна к плоскости чертежа).

Следствие 2. Если через  $G_{in}$  проходит  $P$ , или перпендикулярно к  $G_{in}$  проходит  $G_2$ , то в том и другом случае плоскостей, проходящих через  $G_{in}$ , будет  $\frac{n}{2}$

Следствие 1. При наличии трех элементов симметрии, пересекающихся в одной точке, а именно,  $G_{in}$  с элементарным углом поворота  $\alpha = \left(\frac{360^\circ}{n}\right)$ , перпендикулярной к ней  $G_2$  и проходящей через нее  $P$ , перпендикуляр к которой делает с  $G_2$  угол  $\frac{\alpha}{2}$ , — каждый из этих элементов симметрии является равнодействующим двум другим и находится построением, как в теореме 3. ( $P$  при построениях замещается перпендикулярной  $G_{i2}$ ).

В качестве примеров на рис. 88, а и 88, б, 89, а и 89, б, 90, а и 90, б представлено вза-

и столько же  $G_2$ , перпендикулярных к  $G_n$ .  $G_2$  и  $P$  расположены друг к другу под углом  $(90^\circ - \frac{\alpha}{2})$ , где  $\alpha = \frac{360^\circ}{n}$ .

Примеры те же (рис. 88, 89 и 90). При  $G_6$  (рис. 90, а и б) имеем  $3G_2$  и  $3P$ . Между ними  $60^\circ$ , так что каждая  $G_2$ , делая с одной  $P$  угол  $60^\circ$ , проходит через другую  $P$ .

При помощи теорем о сложении элементов симметрии могут быть выведены все их совокупности (наборы), возможные в геометрических фигурах. Но возможны не всякие сочетания элементов симметрии. Так, например, ни при каких углах между элементами симметрии невозможно наличие в фигурах одновременно  $G_n$  и  $G_m$  при  $n \geq 6$  и  $m \geq 3$ . Невозможны, например,  $2G_6$  или  $G_6$  и  $G_4$ ,  $G_6$  и  $G_3$ . Вытекает это из следующего.

В симметричной фигуре возможно только такое сочетание элементов симметрии, при котором каждый третий является равнодействующим двум другим. Возьмем две из указанных выше осей симметрии и найдем построением по теореме 3 (Эйлера) ось симметрии, им равнодействующую. Окажется, что элементарный угол поворота этой оси  $\alpha$  не содержится целое число раз в  $360^\circ$  и порядок оси  $n = \frac{360^\circ}{\alpha}$  — не целое число, как должно быть для оси симметрии, а дробное или иррациональное число. Иначе говоря, найденное направление не является осью симметрии.

По той же причине сочетание других элементов симметрии, как осей и плоскостей, так и совместно осей с плоскостями, возможно лишь при определенных углах между ними, указанных в предыдущих теоремах. Все же возможных сочетаний элементов симметрии в геометрических фигурах бесконечное множество, так как в них возможны оси симметрии любого порядка — от оси первого порядка до оси бесконечного порядка.

В кристаллах число таких совокупностей (видов симметрии и и разновидности симметрии) резко ограничено законом симметрии кристаллов.

## § 9. Закон симметрии кристаллов

Первый возникающий теперь вопрос состоит в том, всякие ли вообще оси симметрии могут существовать в пространственных решетках, и если не всякие, то какие именно.

Е. С. Федоров. Курс кристаллографии, 1897, стр. 51.

При изучении всех геометрических свойств кристаллов очень выгодно пользоваться представлением о кристаллах как об отвлеченных геометрических фигурах. Исключительная плодотворность такого представления связана с возможностью пользоваться при этом строгими и точными законами геометрии. Но при изучении даже только геометрических свойств кристаллов, не говоря уж о физических и химических свойствах, мы не должны забывать, что кристаллы являются материальными физическими телами.

При изложении законов постоянства граничных углов говорилось об отклонении граней реальных кристаллов от идеального положения (стр. 57). Эти отклонения вызывают и некоторые нарушения симметрии

реальных кристаллов. Но если даже рассматривать кристаллы как идеальные тела, строго подчиняющиеся геометрическим законам, все же приходится иметь в виду их специфическую особенность, в отличие от других тел природы, а именно специфическую закономерность их строения. Решетчатое строение кристаллов оказывает влияние на все их свойства, в том числе и на геометрические и, в частности, на симметрию кристаллов.

В отношении симметрии кристаллов необходимо обратить внимание на следующее. В пространственной решетке соответственные точки располагаются в параллельных рядах, и промежутки между соответственными точками как в каждом отдельном ряде, так и во всех параллельных ему рядах равны. Следовательно, если мы переместим решетку параллельно какому-либо ряду на промежуток ряда, решетка совместится сама с собой. Значит, каждая кристаллическая решетка, даже самая несимметричная, содержит один элемент симметрии — уже знакомую нам *ось поступания* (трансляции).

В природе существуют кристаллы, которые, как конечные фигуры, т. е. как многогранники роста, не содержат никаких элементов симметрии. Но симметрия кристаллического многогранника не является еще симметрией кристалла. Кристаллом называется тело с определенной закономерностью строения (стр. 29), и симметрия кристалла выражается симметрией в расположении частиц в кристалле, т. е. симметрией строения кристалла. Симметрия кристаллического многогранника может лишь неполно выражать симметрию кристалла (а очень часто, как увидим, стр. 111, может даже неправильно выражать симметрию кристалла).

Кристалл, если даже он совсем несимметричный многогранник, построен все же по закону пространственных решеток, и его симметрия, при полном ее выражении, будет, следовательно, характеризоваться наличием осей поступания. Таким образом совсем не симметричных кристаллов не существует.

*Все кристаллы тела симметричны.* Это — первая в отношении симметрии особенность кристаллов.

Вторая не менее важная особенность — это ограничение, накладываемое решетчатым строением кристаллов на их симметрию. Оно выражается *законом симметрии кристаллов*. Закон этот гласит: *В кристаллах возможны только одинарные, двойные, тройные, четверные и шестерные оси симметрии, как простые, так и инверсионные и винтовые.* Или иначе: *В кристаллах невозможны пятерные оси симметрии и оси симметрии выше шестого порядка.*

Закон симметрии кристаллов — второй важнейший геометрический закон кристаллографии (первый — закон постоянства углов). В настоящее время этот закон строго выводится как следствие теории решетчатого строения кристаллов наравне с другими геометрическими законами кристаллографии, чем окончательно устанавливается его непререкаемая достоверность.

Симметрия кристалла — не что иное, как симметрия его строения (стр. 92), и, следовательно, в кристаллах возможны только такие элементы симметрии, которые не противоречат свойствам пространственной решетки.

Докажем, что в пространственной решетке невозможны оси симметрии пятого порядка и порядков выше шестого. Этим самым докажем, что данные оси симметрии невозможны в кристаллах. Применим метод



доказательства, которым часто пользуются в геометрии и который называется «доказательством от противного».

Предположим, что пятерная ось симметрии возможна в пространственной решетке. Пусть на рис. 91, а  $G_5$  — выход пятерной оси симметрии, перпендикулярной к плоскости чертежа.

Предположим, что с плоскостью чертежа совмещена какая-либо плоская сетка пространственной решетки. На плоскости чертежа будет находиться множество соответственных точек пространственной решетки на различных расстояниях от точки  $G_5$ . Из всех соответственных точек выберем одну, а именно такую, которая лежит *ближе всего* к  $G_5$ . Пусть это будет точка  $A_1$ . Итак,  $A_1$  — ближайшая к выходу пятерной оси симметрии соответственная точка пространственной решетки. Но так как  $G_5$  является пятерной осью симметрии, то таких соответственных точек в той же плоской сетке должно быть пять. Остальные четыре точки расположатся на тех же (ближайших) расстояниях от точки  $G_5$  (по углам правильного пятиугольника). Наносим эти соответственные точки:  $A_2, A_3, A_4$  и  $A_5$ .

Теперь воспользуемся некоторыми уже известными нам свойствами пространственной решетки (см. стр. 17):

1) через каждые две соответственные точки проходит ряд пространственной решетки; проводим один такой ряд хотя бы через точки  $A_1$  и  $A_2$ ; 2) в пространственной решетке через каждую соответственную точку проходит ряд, параллельный любому данному ряду; проводим, например, через точку  $A_3$  ряд, параллельный ряду  $A_1A_2$ ; 3) в пространственной решетке в параллельных рядах промежутки между соответственными точками равны. Следовательно, в только что проведенном ряду промежутки должны быть равны  $A_1A_2$ . Откладываем этот промежуток от точки  $A_3$ . Получаем новую точку  $A_x$ .  $A_x$  — соответственная точка пространственной решетки; но эта точка оказалась *ближе к  $G_5$ , чем ближайшая  $A_1$* . Мы пришли к явному абсурду.

Наши построения были правильны, и свойства пространственных решеток, которыми мы пользовались, бесспорны. К абсурдному выводу привело нас, очевидно, только ошибочное допущение возможности в пространственных решетках пятерных осей симметрии.

Мы предположили, что с плоскостью чертежа совмещена плоская сетка. Если на плоскости чертежа нет ни одной соответственной точки, переместим плоскость чертежа вдоль  $G_5$ , чтобы на ней оказалась хотя бы одна точка. Но  $G_5$  вызовет наличие пяти таких точек на плоскости чертежа. Любые три из них определят целую плоскую сетку. Берем ближайшую к  $G_5$  соответственную точку и далее доказываем теорему, как уже изложено.

Таким образом, существование пятерной оси симметрии противоречит свойствам пространственных решеток. Пятерная ось симметрии

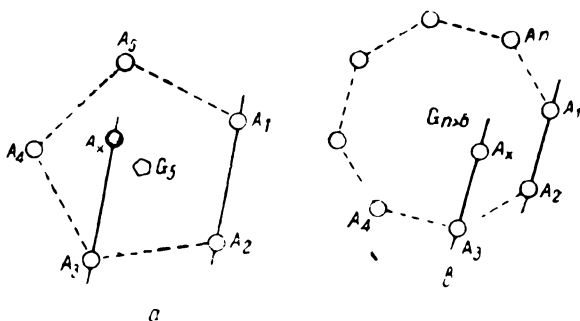


Рис. 91. В кристаллах невозможны оси симметрии пятого (а) и выше шестого (б) порядков.

невозможна в пространственных решетках, а следовательно, невозможна в кристаллах.

Совершенно таким же образом доказывается невозможность существования в кристаллах осей симметрии  $n$ -го порядка, если  $n > 6$ . (Построение см. на рис. 91, *b*).

Точно такими же построениями доказывается, что наличие  $G_6$ ,  $G_4$ ,  $G_3$  и  $G_2$  не противоречит свойствам пространственных решеток, а сле-

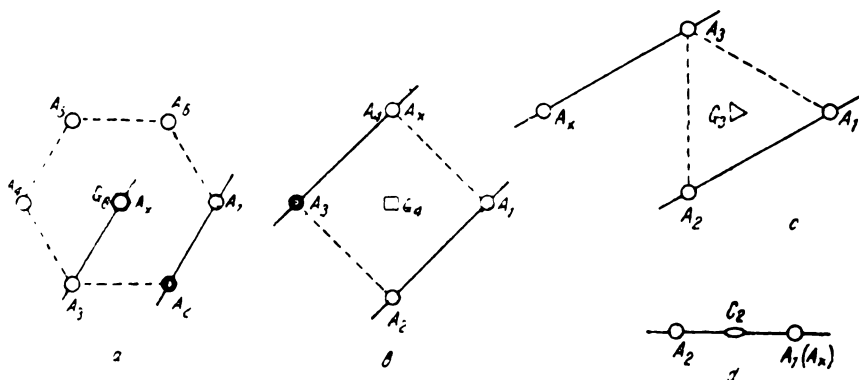


Рис. 92. В кристаллах возможны оси симметрии шестого (а), четвертого (б), третьего (с) и второго (д) порядков.

довательно, эти оси симметрии возможны в кристаллах. Соответствующие построения представлены на рис. 92, *a, b, c, d*. В этих случаях полученная построением соответственная точка  $A_x$  располагается к оси не ближе, чем ближайшая точка  $A_1$ . (Как показывает рис. 92, *a*,  $A_x$  совпадает с  $G_6$ ; отсюда следует, что  $G_6$  проходит всегда через соответственные точки пространственной решетки в противоположность  $G_4$ ,  $G_3$  и  $G_2$ , которые могут проходить и через соответственные точки и между ними).

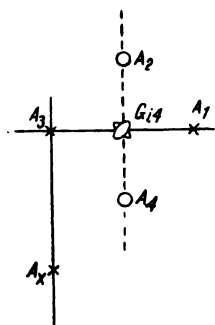


Рис. 93. Четверная инверсионная ось симметрии возможна в кристаллах.

Рассмотрим инверсионные оси симметрии.  $G_4$  равнозначна  $C$  (стр. 79), а следовательно, возможна в кристаллах, поскольку центр инверсии не противоречит свойствам пространственных решеток.

$G_2$  равнозначна  $P$  (стр. 79), следовательно тоже возможна в кристаллах.

$G_6$  равнозначна  $C + G_3$  (стр. 79). Возможность существования в кристаллах  $G_3$  доказана (рис. 92, *c*). Тем самым доказана и возможность  $G_6$ .

Докажем возможность существования в кристаллах  $G_4$ .

На рис. 93  $G_4$  — четверная инверсионная ось, перпендикулярная к чертежу. Соответственные точки, лежащие в плоскости чертежа, будем изображать крестиками, а под чертежом — кружочками. Берем соответственную точку пространственной решетки  $A_1$ , ближайшую к  $G_4$ . Построим симметричные точки. Повернем по часовой стрелке  $A_1$  вокруг  $G_4$  на  $90^\circ$  и отразим в точке  $O$ , лежащей на  $G_4$  (под чертежом; ср. рис. 69, стр. 72). Получаем точку  $A_2$ . Вращая  $A_2$  вокруг  $G_4$  на  $90^\circ$  и отражая в  $O$ , получаем точку  $A_3$ . Из  $A_3$  таким же путем получаем точку  $A_4$ .

Через точки  $A_2$  и  $A_4$  проходит ряд  $A_2A_4$  (находится под чертежом и потому обозначен прерывистой линией). Через точку  $A_3$  должен проходить ряд  $A_3A_x$ , параллельный  $A_2A_4$  и с тем же промежутком ряда. От точки  $A_3$  откладываем отрезок  $A_3A_x = A_2A_4$ . Получаем соответственную точку пространственной решетки  $A_x$ . Как и при наличии четверной оси, эта точка располагается не ближе к  $G_4$ , чем ближайшая

точка  $A_1$ . Следовательно, наличие  $G_{i4}$  не противоречит свойствам пространственных решеток и возможна в кристаллах.

$G_{i5}$  равнозначна  $C + G_5$ . Последняя, как доказано на стр. 89, невозможна в кристаллах, следовательно невозможна и  $G_{i5}$ .

$G_{i6}$  равнозначна  $G_3 + P$  (стр. 79), следовательно возможна в кристаллах.

$G_{i7}$  и другие инверсионные оси симметрии нечетного порядка являются одновременно (как и  $G_{i3}$  и  $G_{i5}$ ) одноименными простыми осями. Следовательно, как оси симметрии порядка выше шестого, невозможны в кристаллах.

В качестве примера доказательства невозможности в кристаллах четных инверсионных осей порядка выше шестого может служить рис. 94 для  $G_{i8}$ , построение которого аналогично рис. 93 для  $G_{i4}$  ( $A_3A_x = A_6A_4$ ).

Доказательство невозможности в кристаллах винтовых осей симметрии пятого порядка и порядка выше шестого и возможности остальных винтовых осей аналогично приведенным выше доказательствам. Ряды и плоские сетки, которые мы строим для доказательства, здесь будут проходить косо по отношению к оси симметрии. Разница только в этом.

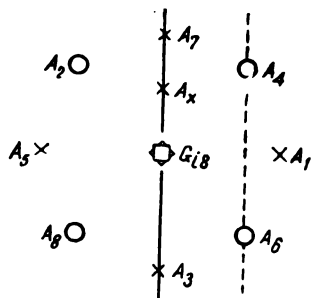


Рис. 94. Инверсионные оси симметрии порядка выше шестого невозможны в кристаллах.

## § 10. Виды симметрии кристаллов

Истиной оказался математический кабинетный вывод...

Эти природные тела (кристаллы) могут обладать только одним из 32 видов симметрии.

Е. С. Федоров. *Из итогов тридцатипятилетия*. М., 1904.

Симметрия геометрических фигур, в том числе и кристаллов, выражается совокупностью их элементов симметрии.

*Совокупность элементов симметрии конечной фигуры называется видом симметрии данной фигуры.*

В бесконечных симметрических фигурах, как уже указывалось, кроме элементов симметрии, присущих конечным фигурам, всегда присутствуют оси поступания (трансляция) и могут присутствовать плоскости скользящего отражения и винтовые оси симметрии. Указывалось также, что каждый элемент симметрии в бесконечных фигурах повторяется бесконечное число раз.

*Совокупность элементов симметрии бесконечной фигуры называется пространственной группой симметрии.*

Вид симметрии и пространственная группа симметрии одного и того же кристалла неразрывно связаны друг с другом. Если в кристаллической решетке все элементы симметрии перенести параллельно самим себе в одну точку, то в полученной таким построением совокупности элементов симметрии будут отсутствовать оси поступания, плоскости скользящего отражения (которые превратятся в плоскости симметрии), и винтовые оси симметрии (которые превратятся в простые и инверсионные оси симметрии). Получится определенная совокупность элементов симметрии, называемая *точечной группой симметрии* (все элементы симметрии проходят через одну точку), или, что то же, *видом симметрии*.

Таким образом, симметрия кристалла как среды, т. е. как бесконечной кристаллической решетки, иначе говоря, симметрия строения

кристалла, имеет двойное выражение: 1) полное выражение — пространственная группа симметрии и 2) неполное, приближенное, выражение — вид симметрии.

Симметрия кристалла как конечной фигуры, как многогранника роста, может выражаться только видом симметрии.

Каждая пространственная группа симметрии входит в определенный вид симметрии, и, наоборот, каждый вид симметрии подразделяется на определенное число определенных пространственных групп симметрии. Поэтому пространственные группы симметрии часто называются *разновидностями симметрии*.

Мы увидим в дальнейшем (стр. 111), что внешняя форма кристаллов одного и того же вещества и одного и того же строения может иметь различную симметрию в связи с различными условиями роста кристаллов. Истинной симметрией этих кристаллов как многогранников роста является та симметрия, которая выражается видом симметрии (точечной группой), включающим пространственную группу симметрии данных кристаллов. Таким образом, *истинная симметрия кристалла есть симметрия его строения*.

В естествознании весьма существенное значение имеет теоретический вывод всех возможных видов и разновидностей симметрии кристаллов. Свойства кристаллов зависят не только от их состава, но и от строения. Зависят они, следовательно, и от симметрии строения.

Выводы видов симметрии и разновидностей симметрии сыграли крупную роль в истории науки. В наше время значение этих выводов непрерывно возрастает в связи с исследованиями строения кристаллов и в связи с работами по отысканию наиболее полной и точной зависимости между строением кристаллов и их физическими и физико-химическими свойствами.

Вывод видов симметрии кристаллов дан в 1867 г. русским ученым А. В. Гадолиным, и с этого времени он прочно вошел в науку.<sup>1</sup>

Теоретический вывод всех пространственных групп симметрии был дан в начале 90-х годов прошлого столетия великим русским кристаллографом Е. С. Федоровым.

Вывод видов и разновидностей симметрии кристаллов производится так же, как и совокупностей элементов симметрии в геометрических фигурах вообще, т. е. при помощи теорем о сложении элементов симметрии. Но при этом учитываются только те оси симметрии, которые возможны в кристаллах по закону симметрии кристаллов, т. е. только одинарные, двойные, тройные, четверные и шестерные оси симметрии.

Всего при выводе оказалось *видов симметрии 32 и разновидностей симметрии* (пространственных групп симметрии) 230.

В настоящее время среди минералов и «искусственных» кристаллов известны представители всех 32 видов симметрии (при первоначальном их выводе известны были далеко не все). Представители многих из 230 разновидностей симметрии до сих пор не установлены.

Познакомимся со схематическим ходом вывода 32 видов симметрии. Данный здесь порядок вывода, конечно, не единственный, но всякий другой приведет к тем же результатам.

<sup>1</sup> Вывод видов симметрии, сделанный Гесселем в 1830 г., не обратил на себя внимания и был полностью забыт ввиду господства в ту эпоху крайнего эмпиризма.

Остановимся первоначально на общем обзоре прилагаемой табл. 1, в которой представлены полные совокупности элементов симметрии каждого из 32 видов симметрии. Каждый вид симметрии отмечен номером (над проекциями) по порядку их вывода, данного далее, после общего обзора таблицы.

О двух первых столбцах табл. 1 (категории, сингонии) речь будет в следующем параграфе.

Над каждым столбцом таблицы даны названия видов симметрии, под ними указаны порождающие элементы симметрии (т. е. элементы симметрии, принятые за исходные при выводе полной их совокупности каждого вида, стр. 80).

В *примитивные* включены виды симметрии с одной осью симметрии  $G_n$ , где  $n=1, 2, 3, 4$  и  $6$ , за исключением нижней строки таблицы (кубическая сингония). Из видов симметрии этой нижней строки к примитивным отнесен вид с наименьшим числом элементов симметрии —  $2G_3$ .

Далее идет столбец с видами симметрии только с одной инверсионной осью  $G_{in}$  ( $n=1, 2, 3, 4$  и  $6$ ). Эти виды симметрии назовем *инверсионно-примитивными*. Как уже известно из предыдущего, можно заменить  $G_1$  равнозначным и более наглядным центром инверсии  $C$ ,  $G_2$  — плоскостью симметрии  $P$ ,  $G_3$  — тройной осью  $G_3$  и центром инверсии  $C$  и  $G_6$  — тройной осью  $G_3$  и перпендикулярной к ней плоскостью  $P$ .

Совокупности элементов симметрии *центральных* видов симметрии получены прибавлением центра инверсии  $C$  к осям симметрии примитивных видов. Порождающие элементы симметрии  $G_n C$ .

Для *планальных* видов порождающими элементами симметрии являются те же оси примитивных видов  $G_n$  с прибавлением к ним плоскости симметрии  $P$ , проходящей через ось.

Для *инверсионно-планальных* видов симметрии порождающими являются инверсионные оси  $G_{in}$  с прибавленной к ним плоскостью симметрии  $P$ , проходящей через ось.  $P$ , прибавленная к  $G_1 (=C)$ , к  $G_2 (=P)$  и к  $G_3 (=G_3 + P)$ , дает уже имеющиеся виды симметрии, а именно  $2, 4$  и  $10$ .

В *аксиальных* видах симметрии порождающими элементами симметрии являются те же оси примитивных видов  $G_n$  с прибавлением перпендикулярных к ним двойных осей  $G_2$ .

Порождающими элементами симметрии *аксиально-центральных* видов симметрии взяты порождающие элементы аксиальных видов с прибавлением к ним центра инверсии  $C$ .

В клетках табл. 1, отвечающих каждому виду, кроме порядкового номера помещена полная совокупность элементов симметрии данного вида, стереографические проекции этих элементов симметрии и символы Германа—Могена для каждого вида симметрии (в правом верхнем углу).<sup>1</sup> Последние часто употребляются в настоящее время в кристаллографической литературе. Поясним эти символы. Оси симметрии обозначены в них числом, указывающим порядок оси:

$$G_1=1, \quad G_2=2, \quad G_3=3, \quad G_4=4 \quad \text{и} \quad G_6=6.$$

Инверсионные оси обозначаются теми же числами с чертой наверху:  $G_{11}=C=\bar{1}$ ,  $G_{13}=\bar{3}$ ,  $G_{14}=4$ ,  $G_{16}=\bar{6}$ .

<sup>1</sup> В скобках там же помещены ранее употребляемые символы Германа—Могена.

Плоскости симметрии обозначены буквой  $m$ :  $G_2 = P = m$ .

Если плоскость симметрии перпендикулярна оси, между числом, обозначающим данную ось, и  $m$  ставится черта. Например  $2/m$  означает плоскость, перпендикулярную к  $G_2$ .

(В левом верхнем углу каждой клетки в скобках приведены символы видов симметрии Шенфлиса. Их пояснять не будем).

Дадим теперь несколько более подробные пояснения к выводу каждого вида симметрии.

1. Отсутствие элементов симметрии в табл. 1 указано ( $G_1$ ) —. Сюда относятся кристаллы, у которых пространственная группа симметрии не содержит никаких элементов симметрии, кроме осей поступания. Такие кристаллы, как конечные фигуры, как многогранники роста, содержат только оси симметрии первого порядка, что равносильно отсутствию элементов симметрии.

2. ( $G_1 =$ )  $C$ . Вид симметрии с инверсионной осью первого порядка ( $G_1$ ), которая равнозначна  $C$  (стр. 79).

3.  $G_2$ . Вид симметрии с одной двойной осью симметрии.

4. ( $G_2 =$ )  $P$ . Вид симметрии с одной двойной инверсионной осью симметрии ( $G_2$ ), равнозначной  $P$  (стр. 79).

Будем брать теперь последовательно по одной оси симметрии  $G_3$ ,  $G_4$ ,  $G_6$  и  $G_8$  и затем каждый раз к этой оси, в том числе и к оси  $G_2$ , прибавлять  $C$ ,  $P$  и  $G_2$ . При этом  $P$  и  $G_2$  будем пока располагать так по отношению к каждой из указанных осей, чтобы не получились, как равнодействующие, новые оси симметрии порядка выше второго, кроме взятых порождающих. Для этого  $P$  будем проводить только через ось, а  $G_2$  — только перпендикулярно к взятой оси. Таким путем получим следующие виды симметрии:

5.  $G_2CP$ . Прибавление  $C$  к  $G_2$  по теореме 2а (стр. 82) вызывает появление как равнодействующей плоскости симметрии  $P$ , перпендикулярной к  $G_2$ . Отсюда и получается  $G_2CP$ .

6.  $G_22P$ . Прибавление к  $G_2$  плоскости  $P$ , проходящей через  $G_2$ , по следствию теоремы 1b (стр. 81) вызывает появление второй  $P$ , проходящей через  $G_2$ .

7.  $G_2$ . Прибавляем к  $G_2$  перпендикулярную к ней  $G_2$ . По следствию 2 теоремы 3 (стр. 85) получим еще одну  $G_2$ , перпендикулярную к первой.

8.  $3G_2C3P$ . Прибавим  $C$  к совокупности элементов симметрии 7. На основании следствия теорем 2а и 2b (стр. 83) получим еще  $3P$ , каждая из которых перпендикулярна к соответствующей  $G_2$ .

Точно таким же образом получим и следующие виды симметрии, в которые из осей порядка выше второго входит только одна тройная ось симметрии  $G_3$ ; к ней прибавляем  $C$ , затем через нее проводим  $P$ , затем перпендикулярную к  $G_2$  и, наконец, к последней совокупности элементов симметрии прибавляем снова  $C$ .

9.  $G_3$ .

10. ( $G_3 =$ )  $G_3 C$ .

11.  $G_33P$ .

12.  $G_33G_2$ .

13.  $G_3(G_3)3G_2C3P$ .

В видах симметрии 10 и 13  $G_3$  является равнодействующей  $G_3$  и  $C$  и совпадает с  $G_3$  (стр. 79).  $G_3$  не является характерной для данного вида симметрии, а потому поставлена в скобки.

Виды симметрии с одной четверной осью симметрии  $G_4$  получаются подобным же образом:

14.  $G_4$ .15.  $G_{44}$ .16.  $G_4CP$ .

Прибавление центра инверсии ко всякой инверсионной оси симметрии превращает последнюю в простую ось симметрии того же порядка. Таким образом,  $C$ , прибавленное к  $G_{44}$ , дает нам уже выведенный вид симметрии 16:  $G_4CP$ .

17.  $G_42P$ .

18.  $G_{44}2G_22P$ . Прибавим к  $G_{44}$  проходящую через нее плоскость симметрии  $P$ . По следствию 2 теоремы 4b (стр. 86) получим:  $G_{44}2G_22P$  (рис. 89, а, б). По тому же следствию получим ту же самую совокупность элементов симметрии, если к  $G_{44}$  прибавим перпендикулярную к ней  $G_2$ .

Прибавление  $C$  к данной совокупности элементов симметрии превращает  $G_{44}$  в  $G_4$ , и в конечном итоге получается выведенный ниже вид симметрии 20:  $G_4G_2C5P$ .

19.  $G_44G_2$ .20.  $G_4G_2C5P$ .

При одной  $G_6$  (больше одной вообще не может быть) совершенно тождественно с видами симметрии с одной  $G_3$  и одной  $G_4$  получим следующие виды симметрии:

21.  $G_6$ .

Шестерная инверсионная ось симметрии  $G_{16}$  может существовать только как равнодействующая  $G_3$ , совпадающей с  $G_{16}$ , и  $P$ , к ней перпендикулярной (стр. 79). Поэтому получаем виды симметрии:

22.  $(G_{16} =) G_3P$ .  $G_{16}$  ставим в скобки, как не играющую самостоятельной роли.

23.  $G_6CP$ .24.  $G_66P$ .

25.  $(G_{16}3G_23P =) G_33G_24P$ . Этот вид симметрии выводим так же, как и вид симметрии с одной  $G_{44}$ .

26.  $G_66G_2$ .27.  $G_66G_2C7P$ .

Мы вывели виды симметрии только с одной осью симметрии порядка выше второго. Но возможны совокупности элементов симметрии с большим числом таких осей, а именно в кристаллах могут быть  $4G_3$  и  $3G_4$ . В таких случаях тройные и четверные оси должны располагаться друг к другу и к двойным осям под строго определенными углами (как в правильном тетраэдре и кубе). В противном случае получаются как равнодействующие оси симметрии такие направления, элементарный угол поворота которых не будет содержаться целое число раз в  $360^\circ$ , иначе говоря, эти направления не будут осями симметрии.

28.  $4G_33G_2$ . Возьмем  $2G_3$  под углом  $70^\circ31'44''$  друг к другу. По следствию 3 теоремы 3 (стр. 85) равнодействующая им будет  $G_2$  под углом  $54^\circ44'08''$  к каждой  $G_3$ , как в правильном тетраэдре (рис. 86). Продолжая сложения элементов симметрии, получим  $4G_3$  и  $3G_2$ . Последние перпендикулярны друг к другу.

29.  $4G_33G_2C3P$ . Как и в предыдущих случаях, прибавляем  $C$ .

По следствию теорем 2а и 2б (стр. 83) найдем указанную совокупность элементов симметрии.

30.  $4G_33G_2(3G_{44})6P$ . К элементам симметрии вида 28 прибавим плоскость симметрии, проходящую через  $G_2$ . Эту плоскость следует

провести так, чтобы она проходила и через вторую  $G_3$  (такая плоскость пройдет также и через одну из  $G_2$ ). Всего получим  $6P$ . Через каждую  $G_2$  проходит  $2P$  и перпендикулярно каждой  $G_2$  — две другие  $G_2$ , под углом в  $45^\circ$  к плоскостям симметрии. Для каждой  $G_2$  получается сочетание элементов симметрии такое же, как в тетрагональном тетраэдре для одной  $G_2$  (рис. 89, а, б). По следствиям 1 и 2 теоремы 4b (стр. 86) каждая  $G_2$  превращается в  $G_4$ . В конечном итоге получаем указанную комбинацию элементов симметрии. ( $3G_4$  ставим в скобках, так как самостоятельного значения они в данном случае не играют).

31.  $4G_33G_46G_2$ . К элементам симметрии вида 28 прибавим  $G_2$ , перпендикулярные к  $G_3$ , притом так, чтобы  $G_2$  была перпендикулярна двум  $G_3$ . Перпендикулярно к каждой из  $4G_3$  получим  $3G_2$ , по следствию 2 теоремы 3 (стр. 85), но всего таким образом получится не 12, а  $6G_2$ . Кроме этих шести новых двойных осей симметрии, имеются еще  $3G_2$ , перешедших в данный вид симметрии из вида 28. Каждая из этих  $G_2$  по следствию 4 теоремы 3 (стр. 85) превратится в  $G_4$ . (Угол между каждой из этих осей с  $G_3$  равен  $54^\circ 44' 08''$ , с  $G_2$   $45^\circ$  и угол между  $G_2$  и  $G_3$  равен  $35^\circ 15' 52''$ , как в кубе, ср. рис. 58 и рис. 61, а, б, с). Таким образом, окончательно получим указанную совокупность элементов симметрии.

32.  $4G_33G_46G_2C9P$ . Прибавим теперь  $C$  к совокупности элементов симметрии вида 31. По теореме 2a (стр. 82) перпендикулярно к каждой из  $G_4$  и  $G_2$  должна проходить  $P$ . Всего получим  $9P$  и указанную полную совокупность последнего вида симметрии.

## § 11. Сингонии. Симметрично-равные и единичные направления

Виды симметрии объединяются в крупные группы — сингонии, а сингонии — в категории. В каждую из этих групп входят кристаллы с некоторыми общими геометрическими свойствами, с которыми связаны и определенные общие физические свойства. Как геометрические, так и физические свойства кристаллов каждой из указанных групп определяются характерными совокупностями элементов симметрии в каждой из них.

В кристаллографии различают 3 категории: 1) *низшую*, 2) *среднюю* и 3) *высшую*.

1) *Кристаллы низшей категории характеризуются отсутствием осей симметрии порядка выше второго*. В эту категорию входят первые 8 видов симметрии (1—8 табл. 1).

2) *Для кристаллов средней категории характерно наличие одной оси симметрии порядка выше второго*, которая называется *главной осью симметрии*. В эту категорию входят кристаллы последующих 19 видов симметрии (от 9 до 27 табл. 1).

3) *Кристаллы высшей категории характеризуются наличием нескольких осей симметрии порядка выше второго*. К этой категории принадлежат остальные 5 видов симметрии (от 28 до 32 табл. 1).

Категории подразделяются на *сингонии*.<sup>1</sup>

*Сингонией называется совокупность видов симметрии одной категории с одинаковым числом осей симметрии одного и того же наименования (считая и инверсионные оси).*

<sup>1</sup> Сингония — совокупность углов.



Одинаковое число осей симметрии одного порядка (считая и  $C=G_1$  и  $P=G_2$ ) и является характерной особенностью всех кристаллов каждой данной сингонии в пределах одной категории. С этими особенностями связаны общие геометрические и физические свойства кристаллов каждой сингонии.

Низшая категория подразделяется на три сингонии: I) *триклинная*,<sup>1</sup> II) *моноклиновая*,<sup>2</sup> III) *ромбическая*,<sup>3</sup> средняя — также на три: IV) *тригональная*,<sup>4</sup> или *ромбоэдрическая*,<sup>5</sup> V) *тетрагональная*<sup>6</sup> и VI) *гексагональная*,<sup>7</sup> и, наконец, в высшую категорию входит лишь одна сингония — VII) *кубическая*.<sup>8</sup>

Дадим характеристику каждой сингонии (ср. табл. 2, стр. 99).

I. Триклинная (моногириная)<sup>9</sup> сингония. Сюда входят два вида симметрии, для которых характерно наличие только осей симметрии первого порядка — моногир: для одного вида симметрии  $G_1$ , что равносильно отсутствию элементов симметрии, и для другого  $G_1=C$ .

II. Моноклиновая (моно-дигирная) сингония. Сюда входят три вида симметрии. Для каждого характерно наличие одной оси симметрии второго порядка — одной дигиры:  $G_2$  или  $G_2=P$ .

В центральном виде симметрии ( $G_2CP$ ) плоскость симметрии  $P$  равнозначна  $G_2$ , которая совпадает с  $G_2$ , самостоятельного влияния на геометрические и физические свойства кристаллов не оказывает, а потому в счет не входит.

III. Ромбическая (три-дигирная) сингония. Как и предыдущая, содержит три вида симметрии, для каждого из которых характерно наличие *трех двойных осей симметрии* — *трех дигир*. В планальном виде симметрии ( $G_22P$ ) инверсионные оси  $2G_2$ , равнозначные  $2P$ , не совпадают с  $G_2$ . В аксиально-центральном виде симметрии ( $3G_2C3P$ )  $3G_2$ , равнозначные  $3P$ , совпадают с  $3G_2$ .

IV. Тригональная, или ромбоэдрическая (тригирная), сингония. В нее входят пять видов симметрии. В каждом имеется *одна тройная ось симметрии (тригира)*  $G_3$  или  $G_3$ , совпадающая с  $G_3$ .

<sup>1</sup> Название дано по трем косым углам (*клинос* — косой угол) между ребрами элементарного параллелепипеда пространственной решетки этих кристаллов.

<sup>2</sup> Один косой угол между указанными выше ребрами.

<sup>3</sup> В кристаллах ромбической сингонии часто встречаются формы, в которых сечения, перпендикулярные к  $G_2$ , — ромбы.

<sup>4</sup> Многие формы имеют сечения, перпендикулярные к  $G_3$ , в виде правильных треугольников — тригонов.

<sup>5</sup> Часто встречается форма, называемая ромбоэдром. Все грани — ромбы.

<sup>6</sup> Сечения, перпендикулярные к  $G_4$ , часто являются квадратами — тетрагонами.

<sup>7</sup> Сечения, перпендикулярные к  $G_6$ , являются часто правильными шестиугольниками — гексагонами.

<sup>8</sup> В каждом виде симметрии кристаллов этой сингонии имеется простая форма — куб.

<sup>9</sup> В скобках даны названия сингоний, основанные на данном выше определении понятия «сингония». Эти названия имеют педагогическое значение, так как указывают на наиболее характерную особенность кристаллов каждой сингонии в отношении симметрии, а следовательно, и в отношении других свойств, связанных с симметрией. Названия сингоний — тригирной, тетрагирной и гексагирной — взяты из терминологии, принятой в свое время Федоровским институтом. Триклинная и моноклиновая сингонии неправильно названы Федоровским институтом «агирной» и «моногирной» сингониями. Нами эти сингонии по указанным выше причинам названы соответственно «моногирной» и «монодигирной». Принятое нами название кубической сингонии «тетра-тригирной» вытекает из наличия  $4G_3$  во всех кристаллах данной сингонии.

V. Тетрагональная (тетрагирная) сингония содержит семь видов симметрии. В каждом из них имеется *одна четверная ось симметрии (тетрагира)  $G_4$*  или *одна инверсионная четверная ось симметрии (инверсионная тетрагира)  $G_{4i}$* .

VI. Гексагональная (гексагирная) сингония. В нее входят семь видов симметрии. В каждом — *по одной шестерной оси симметрии (гексагиры):  $G_6$  или  $G_{6i}$* , равнозначная совпадающей с ней  $G_3$  и перпендикулярной к  $P$ .

VII. Кубическая (тетратригирная) сингония. Содержит пять видов симметрии. В каждом *по четыре тройных оси симметрии (четыре тригиры)  $4G_3$* , что и характерно для кристаллов данной сингонии.

При изучении физических свойств кристаллов узнаем, как отражаются указанные отличительные особенности кристаллов различных сингоний на их физических свойствах. Там же мы столкнемся с важными геометрическими понятиями *о симметрично-равных и единичных направлениях*, которые также неразрывно связаны с симметрией. Познакомимся с ними теперь же, тем более что указание числа и ориентировки единичных направлений относительно элементов симметрии является добавочной характеристикой сингонии. (Под направлениями здесь всюду имеются в виду прямые, проведенные через центр фигуры).

*Симметрично-равными направлениями называются такие направления в симметричной фигуре, которые связаны друг с другом элементами симметрии, или, иначе, которые выводятся одно из другого с помощью элементов симметрии.*

Например, в правильной тригональной призме (рис. 90, стр. 86) три двойных оси симметрии ( $3G_2$ ) являются симметрично-равными направлениями, так как все три выводятся из одной поворотом вокруг  $G_3$  или отражением в соответствующих плоскостях симметрии. Какое-либо направление, косо расположенное к осям симметрии и не лежащее в плоскости симметрии, повторится наибольшее число раз, а именно, в данном случае (рис. 90, а) 6 раз. В кубе (рис. 61, стр. 69)  $G_4$  повторяются 3 раза,  $G_3$  4 раза и т. д. Наибольшее количество симметрично-равных направлений в кубе 24. Эти направления косо расположены относительно осей и плоскостей симметрии (не перпендикулярны к ним и не совпадают с ними).

*Единичными направлениями называются такие направления, которым нет симметрично-равных.*

На рис. 90, а  $G_3$  ( $G_{6i}$ ) — единичное направление, так как с помощью элементов симметрии, имеющих в фигуре, нельзя вывести никакого другого направления, симметрично-равного данному. Плоскости симметрии, проходящие через  $G_3$ , нового направления не дадут. При отражении в плоскости симметрии, перпендикулярной к этому направлению или при повороте вокруг двойных осей, к нему перпендикулярных, также не получится нового направления: лишь совместятся друг с другом концы того же направления.

Единичными направлениями являются  $G_{4i}$  на рис. 89, а,  $G_4$  на рис. 84,  $G_3$  на рис. 59 (стр. 68). В многограннике, изображенном на рис. 65, 66 и 67 (стр. 70 и 71), все направления единичны.

*В симметрично-равных направлениях свойства кристаллов всегда одинаковы. Наоборот, в единичных направлениях свойства кристалла отличаются по величине от его свойств во всех других направлениях.*

Число единичных направлений служит добавочной характеристикой сингоний, а их ориентировка относительно элементов симметрии указывает направления в кристалле, в которых свойства его отличны от свойств в других направлениях.

I. В кристаллах триклинной (моноклирной) сингонии все направления единичны; симметрично-равных направлений нет.

II. В кристаллах моноклирной (моноклирной) сингонии бесконечное множество единичных направлений, но есть также множество и симметрично-равных (удвоенных) направлений.

Таблица 2

## Характеристика категорий и сингоний

Категории	Сингонии	Характерные совокупности элементов симметрии	Число единичных направлений	Ориентировка единичных направлений
Низшая. Нет осей симметрии порядка выше второго. Единичных направлений больше двух	I. Триклинная (моноклирная)	Только моногиры $G_1$ или $G_1 = C$	Все	—
	II. Моноклирная (моноклирная)	Одна дигира $G_2$ или $G_{i2} = P$	Множество, но не все	Одно совпадает с $G_2$ или с $G_{i2} (\perp P)$ ; остальные — в плоскости, к ним перпендикулярной
	III. Ромбическая (три-дигирная)	Три дигиры $3G_2$ или $G_2 2G_{i2} (\perp 2P)$ или $3G_2$ и $3G_{i2} (\perp 3P)$ , совпадающие с $3G_2$	Три	Совпадают с $G_2$ или $G_{i2} (\perp P)$
Средняя. Одна ось симметрии порядка выше второго. Одно единичное направление	IV. Тригональная (тригирная, ромбоэдрическая)	Одна тригира $G_3$	Одно	Совпадает с $G_3$
	V. Тетрагональная (тетрагирная)	Одна тетрагира $G_4$ или $G_{i4}$	Одно	Совпадает с $G_4$ или с $G_{i4}$
	VI. Гексагональная (гексагирная)	Одна гексагира $G_6$ или $G_{i6}$	Одно	Совпадает с $G_6$ или $G_{i6}$
Высшая. Несколько осей симметрии порядка выше второго. Нет единичных направлений	VII. Кубическая (тетра-тригирная, гексаэдрическая)	Четыре тригиры $4G_3$	Единичных направлений нет	—

Единичные направления в кристаллах моноклинной сингонии совпадают с  $G_2$  и  $G_2$  (в последнем случае они совпадают с перпендикуляром к  $P$ ). Кроме того, в плоскостях, перпендикулярных к  $G_2$  и  $G_2$  (в последнем случае в плоскости  $P$ ), все направления единичны. Всякое направление, косое по отношению к  $G_2$  и  $P$ , имеет еще одно, симметрично-равное первому, т. е. удваивается.

III. В кристаллах ромбической (три-дигирной) сингонии три единичных направления. Они совпадают с  $G_2$  и  $G_{12}$  (в последнем случае они совпадают с перпендикулярами к плоскостям симметрии).

IV, V и VI. В кристаллах тригональной (тригирной), тетрагональной (тетрагирной) и гексагональной (гексагирной) сингониях — по одному единичному направлению.

Единичные направления совпадают с  $G_3$ ,  $G_4$ ,  $G_{14}$ ,  $G_6$  и  $G_{16}$ . Отличаются эти сингонии друг от друга наименованием главных осей (как указано в табл. 2), а кроме того, по наименьшему количеству косых симметрично-равных направлений. Чтобы получить наименьшее число таких направлений, расположенных под косыми углами к главным осям, надо брать их в плоскостях симметрии, проходящих через главную ось, если такие плоскости имеются.

В кристаллах тригональной сингонии наименьшее число косых симметрично-равных направлений три, в тетрагирной — четыре и в гексагональной — шесть.







VII. В кристаллах кубической (тетра-тригирной) сингонии совсем нет единичных направлений. Наименьшее число симметрично-равных направлений здесь три:  $3G_2$  или  $3G_4$ .

Характерные геометрические особенности кристаллов каждой сингонии представлены в табл. 2. Они должны быть хорошо усвоены, так как играют большую роль при изучении физических свойств кристаллов.

## § 12. Стереографические проекции элементов симметрии

Оси симметрии и плоскости симметрии проектируются обычно в виде стереографических проекций. Как нам уже известно (стр. 61), стереографической проекцией направления, а следовательно и оси симметрии, является точка, стереографической проекцией плоскости, а следовательно и плоскости симметрии, является дуга, опирающаяся на диаметр основного круга проекций. В частности, для плоскости, проходящей через ось проекций, эта дуга превращается в прямую проходящую через центр проекций.

За плоскость проекций берем плоскость чертежа. На плоскости чертежа будет находиться и основной круг проекций. Ось проекции перпендикулярна к плоскости чертежа и глазная точка  $S$  мыслится под чертежом.

Проектируется только один конец осей симметрии, а именно конец, направленный вверх от плоскости чертежа. Только оси симметрии, расположенные горизонтально, совпадающие с плоскостью чертежа, проектируются в виде двух точек (на двух концах диаметра основного круга проекций, например  $G_2$  на рис. 95,  $b$ ). В таком случае эти две точки соединяются прямой линией. Будем пользоваться следующими обозначениями осей симметрии при их проектировании (рис. 95, 96, 97, а также табл. 1):  $G_2$  — ,  $G_3$  — ,  $G_4$  — ,  $G_{14}$  — ,  $G_6$  — ,  $G_{16}$  — .

Проекции плоскостей симметрии наносятся двойными линиями. Центр инверсии отмечается буквой  $C$ .

При проектировании кристаллов пользуются определенными правилами их ориентировки относительно оси и плоскости проекций. Они облегчают проектирование и делают проекции кристаллов наиболее наглядными. По этим правилам и нанесены проекции элементов симметрии в рассмотренной табл. 1. Правила эти следующие:

**Триклинная сингония.** Осей и плоскостей симметрии нет. Кристаллы при проектировании обычно ориентируются так, чтобы гномостереографические проекции возможно большего числа граней оказались на основном круге проекций (табл. 9).

**Моноклиная сингония.** Кристаллы ориентируются так, чтобы плоскость симметрии проходила через ось проекций и была направлена к наблюдателю. Ее проекция — прямая, проходящая через центр проекций (рис. 95 и табл. 1).

$G_2$  располагается в плоскости проекций справа налево. Ее проекция — две противоположные точки на основном круге проекций.

**Ромбическая сингония.** В планальном виде симметрии  $G_2$  совмещается с осью проекций. Одна из двух плоскостей

симметрии, проходящих через  $G_2$ , направлена к наблюдателю, другая — справа налево. При наличии  $3G_2$  (аксиальный и аксиально-центральный виды симметрии) одна ось совмещается с осью проекций, а из двух других — одна к наблюдателю, другая справа налево. При наличии  $3P$  (аксиально-центральный вид симметрии) проекция одной плоскости совпадает с основным кругом проекций (см. табл. 1).

**Кристаллы средних категорий.** Главная ось ( $G_3$ ,  $G_4$ ,  $G_6$ ,  $G_8$ ) всегда совмещается с осью проекции и проектируется в центре проекций. Одна из двойных осей или, если их нет, одна из плоскостей симметрии, проходящих через главную ось, направляется к наблюдателю (см. табл. 1).

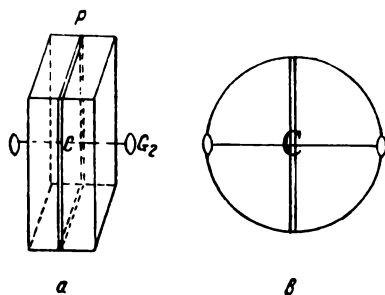


Рис. 95. Кристалл моноклиной сингонии (а) и стереографическая проекция его элементов симметрии (б).

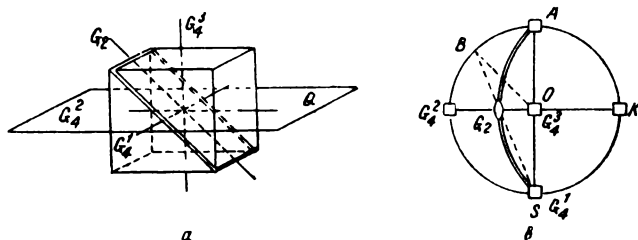


Рис. 96. Построение проекции  $G_2$  и  $P$ , расположенных под углом  $45^\circ$  к оси проекции.

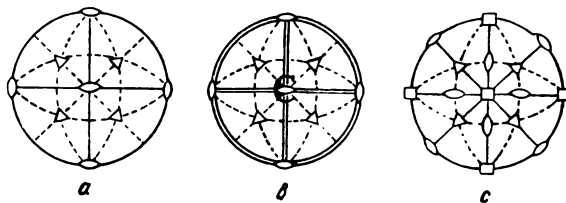


Рис. 97. Проекция элементов симметрии в примитивном (а), центральном (б) и аксиальном (с) видах симметрии кубической сингонии.

Кристаллы кубической сингонии. Всегда имеются три равных взаимно перпендикулярных направления: это либо  $3G_2$  (примитивный, центральный и планальный виды симметрии), либо  $3G_4$  (аксиальный и аксиально-центральный виды симметрии). Одно из этих равных направлений совмещается с осью проекций, другое располагается к наблюдателю, а третье — справа налево.

При наличии  $6G_2$  (два последние вида симметрии) проекции двух из них располагаются на внешнем круге проекций между проекциями двух горизонтальных  $G_4$ , под углом  $45^\circ$  к ним. Проекции четырех остальных  $G_2$ , косо расположенных к оси проекций, находятся внутри круга проекций. Укажем способ точного нанесения проекций этих осей без применения сетки Вульфа.

На рис. 96, *a* изображен куб с тремя  $G_4$  и одной из шести  $G_2$ . Чтобы спроектировать эти элементы симметрии, совместим  $G_4^3$  с осью проекций. Проекция этой оси будет находиться в центре проекций (рис. 96, *b*). Оси  $G_4^1$  и  $G_4^2$  находятся в плоскости проекций и проектируются на основном круге проекций. Ось  $G_2$  находится в плоскости, проходящей через  $G_4^1$ , и делит угол между осями  $G_4^2$  и  $G_4^3$  пополам.

Проекция  $G_2$  будет находиться внутри круга проекций, между точками  $G_4^2$  и  $G_4^3$ . Чтобы найти точно ее положение, делим пополам дугу  $AG_4^2$  (рис. 96, *b*). Полученную точку  $B$  соединяем прямой с точкой  $G_4^1$ . Точка пересечения прямой  $BG_4^1$  с прямой  $G_4^2K$  и представит точное положение стереографической проекции данной  $G_2$ .

Объясняется такое построение следующим образом. На рис. 96, *b* ось проекций перпендикулярна к плоскости чертежа. Повернем чертеж на  $90^\circ$  от себя вокруг  $G_4^2K$ . При этом ось проекций ляжет на плоскость чертежа и глазная точка ( $S$ ) окажется в точке  $G_4^1$ , плоскость проекций пересечется с плоскостью чертежа в прямой  $G_4^2K$ , а  $G_4^3$  и  $G_2$  окажутся на плоскости чертежа и соответственно займут положение  $OA$  и  $OB$ . Чтобы найти теперь стереографическую проекцию нашей двойной оси симметрии ( $OB$ ), соединяем прямой точку  $B$  на сфере с глазной точкой  $S$ . В пересечении этой прямой с плоскостью проекций (прямая  $G_4^2K$ ) и получаем искомую точку  $G_2$ . Делаем теперь обратный поворот вокруг  $G_4^2K$  на  $90^\circ$ . Все возвращается в прежнее положение. Точка  $G_2$ , как лежащая на прямой  $G_4^2K$ , при этом повороте остается на месте.

Для остальных трех  $G_2$ , косо расположенных относительно оси проекций, в подобных построениях уже нет нужды, так как все они наклонены к оси проекций под тем же углом ( $45^\circ$ ) и, следовательно, их проекции будут находиться на том же расстоянии от центра проекций на прямых  $G_4^2K$  и  $G_4^1A$ .

Из шести диагональных (проходящих через  $G_3$ ) плоскостей симметрии в аксиально-центральном виде симметрии две плоскости проходят через ось проекций и, следовательно, проектируются в виде прямых, остальные же четыре  $P$  наклонены к оси проекций и проектируются в виде дуг. Каждая из этих плоскостей проходит через одну из горизонтальных  $G_4$  и через одну из  $G_2$ , наклоненных под углом  $45^\circ$  к оси проекций (рис. 96, *a*). Следовательно, дуга, отвечающая стереографической проекции такой плоскости, пройдет через проекции  $G_4$  (на рис. 96, *b* точки  $G_4^1$  и  $A$ ) и через проекцию  $G_2$ . Проведя хорды  $AG_2$  и  $G_4^1G_2$  (на рис. 96, *b* не проведены) и восстановив из их середины перпендикуляры, найдем на пересечении последних центр этой дуги. Нетрудно доказать, что центр этой дуги находится в точке  $K$ . Центр всякой дуги, отвечающей стереографической проекции плоскости, наклоненной к оси проекции на угол в  $45^\circ$ , находится на конце диаметра основного круга проекций, перпендикулярного к тому диаметру, на который опирается данная дуга. (Доказательство опустим).

Таким образом, чтобы построить проекцию нашей плоскости, надо поставить одну ножку циркуля в точку  $K$ , другую в точку  $A$  или  $G_4^1$  и провести дугу. Эта дуга пройдет через точку  $G_2$  и будет стереографической проекцией нашей плоскости симметрии. (Таким путем можно найти и положение проекции  $G_2$  на пересечении указанной дуги и прямой  $G_4^2K$ , вместо проведения прямой  $BG_4^1$ ).

Центры других дуг будут в точках  $G_4^1, G_4^2$  и  $A$ . Все четыре дуги будут опираться на диаметры  $G_4^1A$  и  $G_4^2K$ .

Таким же путем строятся проекции диагональных плоскостей симметрии и в планальном виде симметрии.

Тройные оси симметрии расположены косо к оси проекций. Их стереографические проекции будут находиться внутри основного круга проекций. Где точно?

В тех видах симметрии, в которых имеются шесть диагональных плоскостей симметрии (планальный и аксиально-центральный), каждая из  $4G_3$  находится на пересечении трех из этих плоскостей симметрии (см. табл. 1). Рекомендуется поэтому проекции  $4G_3$  наносить после нанесения проекций плоскостей симметрии.

Для точного нанесения тройных осей симметрии в остальных видах симметрии кубической сингонии, в которых нет совсем плоскостей симметрии или отсутствуют диагональные плоскости симметрии, следует соответствующие плоскости проводить прерывистыми линиями, как это представлено на рис. 97. Все проведенные линии на стереограммах делят последние на треугольники, что очень облегчает также нанесение проекций граней кристаллов.

### § 13. Связь элементов симметрии с рядами и плоскими сетками пространственной решетки

Познакомимся с несколькими весьма важными теоремами о связи осей и плоскостей симметрии с рядами и плоскими сетками пространственной решетки кристаллов.

**Теорема 1.** *В пространственной решетке имеются ряды, совпадающие с осями симметрии или параллельные им.*

Докажем теорему сначала для осей симметрии четного порядка —  $G_2, G_4, G_4^1$  и  $G_6$ .

Пусть на плоскости чертежа (рис. 98)  $G_{2n}$  — ось четного порядка и какая-либо плоская сетка пространственной решетки. Возьмем ближайшую к  $G_{2n}$  (но не лежащую на ней) соответствующую точку этой плоской сетки, например  $A_1$ . При наличии указанной оси четного порядка фигура совмещается при повороте на  $180^\circ$ , и в плоской сетке должна находиться соответственная точка  $A_2$ , симметричная  $A_1$ . Ряд  $A_1A_2$  перпендикулярен к  $G_{2n}$ . Возьмем теперь в данной плоской сетке еще одну соответственную точку  $B_1$  на любом расстоянии от  $G_{2n}$ . Нанесем симметричную ей точку  $B_2$ . Ряд  $B_1B_2$  также перпендикулярен к  $G_{2n}$  и, следовательно, параллелен ряду  $A_1A_2$ . В параллельных рядах промежутки между соответственными точками равны, и промежуток  $A_1A_2$  уложится целое число раз в отрезке  $B_1B_2$ .

Отложим в ряде  $B_1B_2$  промежутки, равные  $A_1A_2$ , и тем самым найдем в этом ряде между точками  $B_1$  и  $B_2$  положение других соответственных точек. Относительно оси симметрии  $G_{2n}$  эти точки могут располагаться двояко: 1) одна из точек окажется на оси  $G_{2n}$  (точка  $C$ , рис. 98, а) и 2) ни одна из точек ряда  $B_1B_2$  не попадает на ось  $G_{2n}$  (рис. 98, б). Рассмотрим эти случаи.

1) Точка  $C$  ряда  $B_1B_2$  оказалась на оси  $G_{2n}$ . Проводим ряды  $A_1C$ ,  $A_2C$  и параллельно  $A_2C$  — ряд  $A_1D$ . В этом ряде откладываем промежуток  $A_1D = A_2C$  и находим

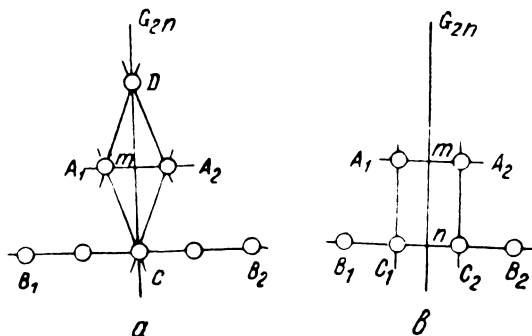


Рис. 98. В пространственных решетках имеются ряды, совпадающие или параллельные четным осям симметрии.

соответственную точку  $D$ . Так как  $A_1D = A_2C = A_1C$  и  $\angle DA_1A_2 = \angle CA_1A_2 = \angle CA_2A_1$ , то точка  $D$  лежит на  $G_{2n}$  (диагонали ромба  $CA_1DA_2$ ). Соответственные точки  $C$  и  $D$  определяют ряд пространственной решетки, совпадающий с  $G_{2n}$ . Для этого случая теорема доказана.

2) Ни одна из соответственных точек ряда  $B_1B_2$  не лежит на  $G_{2n}$ . Берем в этом ряду точку  $C_1$  (рис. 98, б), ближайшую к  $G_{2n}$ . По другую сторону  $G_{2n}$  получаем симметричную точку  $C_2$ .

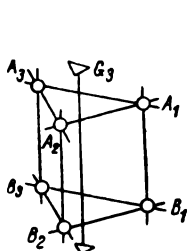
Так как  $A_1A_2 = C_1C_2$ , то равны и их половины, т. е.  $A_1m = C_1n$ . Эти прямые к тому же параллельны, следовательно  $mn \parallel A_1C_1$ . Итак, в этом случае  $G_{2n}$  параллельна рядам пространственной решетки.

Для  $G_{2n}$  теорема доказана; докажем ту же теорему для  $G_3$  и  $G_{18} = G_3 + P$ .

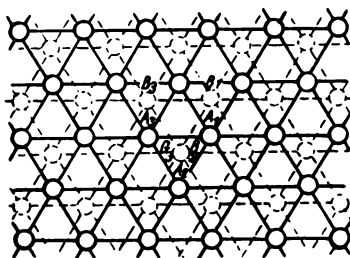
На рис. 99, а  $G_3$  — тройная ось симметрии в пространственной решетке. Возьмем соответственную точку пространственной решетки  $A_1$ , ближайшую к  $G_3$ . Около  $G_3$  таких точек должно быть три, и они должны совмещаться друг с другом при повороте вокруг  $G_3$  на  $120^\circ$ . Отмечаем положение этих соответственных точек  $A_2$  и  $A_3$ , симметричных  $A_1$ .

Проводим ряды через каждые две точки. Получаем правильный треугольник  $A_1A_2A_3$ .  $G_3$  перпендикулярна к плоскости этого треугольника и проходит через его центр.

Совместим треугольник  $A_1A_2A_3$  с плоскостью чертежа (рис. 99, б) и проведем системы рядов, параллельных сторонам треугольника (сплошные линии). Получаем плоскую сетку с бесконечным числом соответственных точек на пересечении рядов. Плоская сетка состоит из правильных равных треугольников (каждая пара смежных треугольников дает ромб). Через центр каждого треугольника перпендикулярно к плоской сетке проходит  $G_3$ .



а



б

Рис. 99. В пространственной решетке имеются ряды, параллельные  $G_3$ .

Возьмем теперь вторую ближайшую плоскую сетку, параллельную данной. Расположение соответственных точек в этой второй плоской сетке должно удовлетворять следующим трем условиям:

- 1) ряды соответственных точек второй плоской сетки должны быть параллельны рядам первой;
- 2) промежутки рядов во второй сетке должны быть равны промежуткам первой; таким образом, вторая плоская сетка должна состоять из правильных треугольников, равных треугольникам первой;
- 3) соответственные точки второй плоской сетки должны располагаться симметрично относительно тех же  $G_3$ , проходящих через центры треугольников первой сетки.

Мыслимо следующее двоякое расположение треугольников второй плоской сетки, удовлетворяющее указанным условиям:

а) Тройные оси симметрии, проходящие через центры треугольников первой сетки, пройдут и через центры треугольников второй.

На рис. 99, а изображен один из треугольников  $B_1B_2B_3$  второй сетки, в котором  $G_3$  проходит через центр. Проведя ряды  $A_1B_1$ ,  $A_2B_2$  и  $A_3B_3$  через ближайшие соответственные точки в этих двух сетках, получим правильную треугольную призму. Боковые ребра этой призмы — ряды пространственной решетки — параллельны  $G_3$ . Таким образом для этого случая теорема доказана.

б) Расположение треугольников второй плоской сетки может быть таково, что тройные оси, проходящие через центры треугольников первой сетки, пройдут через вершины треугольников во второй. На рис. 99, б такая плоская сетка изображена прерывистыми линиями.

Возьмем третью плоскую сетку, параллельную первым двум и ближайшую ко второй. В этой третьей плоской сетке треугольники могут располагаться либо как в первой, либо как во второй.

Если они располагаются как в первой, проведем ряды через каждую точку первой сетки и ближайшую соответственную точку третьей плоской сетки (минуя вторую). Получим ряды, параллельные  $G_3$ , как и в случае а.



Если треугольники третьей плоской сетки располагаются как во второй, проведем ряды через каждую точку второй и ближайшую соответственную точку третьей сетки. Снова получим ряды пространственной решетки, параллельные  $G_3$ .

Так как  $G_{i8} = G_3 + P$ , то теорема доказана и для этой оси симметрии.

Теорема справедлива и для винтовых осей симметрии. Любая соответственная точка, повернутая вокруг винтовой оси на  $360^\circ$  (с соответствующими переносами вдоль оси), дает такую точку пространственной решетки, которая с первой лежит на прямой, параллельной винтовой оси.

**Теорема 2.** *В пространственной решетке всегда имеются ряды, перпендикулярные плоскостям симметрии.*

Взяв какую-либо соответственную точку пространственной решетки, отразим ее в плоскости симметрии. Получаем вторую точку пространственной решетки. Две соответственные точки определяют ряд пространственной решетки. В данном случае полученный ряд перпендикулярен к плоскости симметрии, чем и доказывается теорема. Например, заменив  $G_{2n}$  на рис. 98 через  $P$ , найдем ряды  $A_1A_2$  или  $B_1B_2$ , перпендикулярные к  $P$ .

**Следствие теорем 1 и 2.** *В пространственной решетке имеются плоские сетки, параллельные двум осям симметрии или параллельные оси симметрии и в то же время перпендикулярные плоскости симметрии.*

По предыдущим теоремам параллельно каждой оси симметрии или перпендикулярно к плоскости симметрии проходят ряды пространственной решетки. Возьмем ряд, параллельный одной оси симметрии. Через любую точку этого ряда проведем другой ряд, параллельный второй оси симметрии или параллельный перпендикуляру к плоскости симметрии. Два пересекающихся ряда вполне определяют плоскую сетку, которая и будет параллельна двум данным осям симметрии или данной оси и перпендикуляру к плоскости симметрии.

**Теорема 3.** *В пространственной решетке имеются плоские сетки, параллельные плоскостям симметрии.*

Пусть  $P$  на рис. 100 — плоскость симметрии, перпендикулярная к плоскости чертежа. Пусть на плоскости чертежа расположена какая-либо плоская сетка пространственной решетки. Возьмем в ней какой-нибудь ряд  $A_1B_1$ , не параллельный и не перпендикулярный плоскости симметрии. В этом ряду возьмем ближайшие друг другу соответственные точки  $A_1$  и  $B_1$  и отразим их в плоскости  $P$ . Получаем симметричные им точки  $A_2$  и  $B_2$  и ряд  $A_2B_2$ , симметричный ряду  $A_1B_1$ , так что  $A_1B_1 = A_2B_2$  и  $\angle A_1MP = \angle A_2MP$ .

Через точку  $B_1$  проводим ряд  $B_1C$ , параллельный ряду  $A_2B_2$  с тем же промежутком ряда. Получаем соответственную точку решетки  $C$ . При этом  $B_1C = A_2B_2 = A_1B_1$ .

Проведем ряд  $A_1C$  и докажем сначала, что этот ряд параллелен  $P$ . Для этого докажем, что  $\angle B_1A_1C = \angle A_1MP$ .

$\triangle A_1B_1C$  — равнобедренный. Следовательно,  $\angle B_1A_1C = \angle B_1CA_1$ . Отсюда:

$$\angle MB_1C = \angle B_1A_1C + \angle B_1CA_1 = 2 \angle B_1A_1C;$$

$$\angle A_1MA_2 = \angle A_1MP + \angle A_2MP = 2 \angle A_1MP;$$

но  $\angle MB_1C = \angle A_1MA_2$ , как накрестлежащие. Следовательно,  $\angle B_1A_1C = \angle A_1MP$ . Следовательно,  $A_1C \parallel P$ .

Возьмем теперь ряд пространственной решетки, проходящей опять-таки через точку  $A_1$  и так же, как и ряд  $A_1B_1$ , не перпендикулярный и не параллельный  $P$ , но не находящийся в плоскости чертежа (пересекающий ее в точке  $A_1$ ). Так же отразим этот ряд в  $P$  и так же, как и точку  $C$ , найдем некоторую точку пространственной решетки  $C_1$  (лежащую вне плоскости чертежа). Так же как и для ряда  $A_1C$ , докажем, что ряд  $A_1C_1$  параллелен  $P$ . Получаем два ряда,  $A_1C$  и  $A_1C_1$ , параллельных  $P$ . Они вполне определяют плоскую сетку, параллельную  $P$ , чем и доказывается теорема.

**Теорема 4.** *В пространственной решетке всегда имеются плоские сетки, перпендикулярные осям симметрии.*

При тройной, четверной и шестерной оси симметрии из каждой соответственной точки решетки получается три, четыре и шесть точек, лежащих в плоскости, перпендикулярной к данной оси симметрии (рис. 92, 93, 99). Этим теорема доказывается для данных осей симметрии, так как для определения положения плоской сетки достаточно только трех точек.

Докажем теорему для двойной оси симметрии.

На рис. 101  $G_2$  — двойная ось симметрии. Возьмем две какие-либо соответственные точки пространственной решетки  $A_1$  и  $B_1$ , не лежащие на  $G_2$ . Из этих точек поворотом вокруг  $G_2$  на  $180^\circ$  получим соответственные точки решетки  $A_2$  и  $B_2$ . Ряды  $A_1A_2$  и  $B_1B_2$  перпендикулярны к  $G_2$ . Через точку  $B_1$  проводим ряд  $B_1C$ , параллельный ряду  $A_1A_2$ . Ряд  $B_1C$  также перпендикулярен к  $G_2$ .

Два ряда,  $B_1B_2$  и  $B_1C$ , вполне определяют плоскую сетку  $MN$ , проходящую через них. Оба ряда перпендикулярны к  $G_2$ , следовательно и плоскость  $MN$  перпендикулярна к  $G_2$ , что и требовалось доказать.

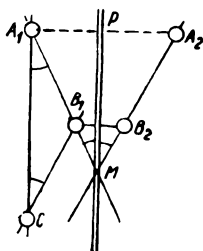


Рис. 100. В пространственной решетке имеются плоские сетки, параллельные плоскости симметрии.

**Следствие теорем 3 и 4.** *В пространственной решетке имеются ряды, параллельные плоскости симметрии и в то же время перпендикулярные оси симметрии, лежащей в данной плоскости.*

По теоремам 3 и 4 в пространственной решетке имеются плоские сетки, параллельные плоскости симметрии и перпендикулярные к оси симметрии. Линия же пересечения двух плоских сеток является либо рядом пространственной решетки, либо параллельна рядам решетки, чем и доказывается данное следствие.

Плоские сетки, о которых говорится в следствии теорем 1 и 2 и в теоремах 3, 4, т. е. сетки, параллельные двум осям симметрии, или параллельные оси и перпендикулярные к плоскости симметрии, или параллельные плоскости симметрии, или, наконец, перпендикулярные осям симметрии, всегда имеют большую ретикулярную плотность. Поэтому, вспомнив закон Браве (стр. 40), эти теоремы сформулируем следующим образом:

*Плоскости, 1) параллельные плоскостям симметрии, или 2) перпендикулярные осям симметрии, или 3) параллельные осям и перпендикулярные плоскости симметрии, или 4) параллельные двум осям симметрии, есть возможные грани кристалла.*

Напомним, что возможными называются такие грани и ребра, которые либо наблюдаются на данных кристаллах, либо появляются на них при изменении условий кристаллизации. Указанные грани в действительности очень часто наблюдаются на кристаллах.

Аналогично этому ряды, о которых говорится в теоремах 1, 2 и в следствии теорем 3 и 4, т. е. ряды, параллельные осям симметрии или перпендикулярные к плоскостям симметрии, или перпендикулярные к осям и параллельные плоскостям симметрии, всегда являются рядами с густым расположением соответственных точек (атомов, ионов, молекул). Поэтому этим теоремам дадим следующую формулировку.

*Направления, 1) параллельные осям симметрии или 2) перпендикулярные плоскостям симметрии, или 3) перпендикулярные*

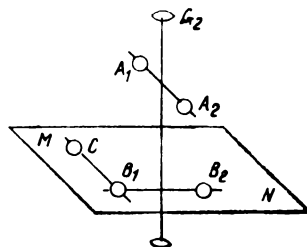


Рис. 101. В пространственной решетке имеются плоские сетки, перпендикулярные осям симметрии.

*осей и параллельные плоскостям симметрии, есть возможные ребра кристалла.*

Здесь уместно указать, забегаая вперед, что ребра кристалла определяют направления осей зон, и, следовательно, все указанные направления являются осями возможных зон кристалла. Эти зоны в действительности часто и наблюдаются на кристаллах. (О зонах см. стр. 186).

## § 14. Разновидности симметрии. Правильные системы точек Федорова. Трансляционные решетки

Центр элементарного участка пространства является главной точкой правильной системы точек; иными словами, совокупность точек, равных этой точке, образует пространственную решетку.

Е. С. Федоров. *Симметрия и структура кристаллов*. Изд. Акад. Наук СССР, 1949, стр. 449.

Как нам уже известно, кристаллические решетки содержат оси поступания (все решетки без исключения), плоскости скользящего отражения и винтовые оси симметрии, кроме плоскостей симметрии, центров инверсии, осей симметрии и инверсионных осей симметрии, присущих кристаллам как конечным фигурам, как многогранникам.

Если к элементам симметрии каждого из 32 видов симметрии прибавлять оси поступания, плоскости скользящего отражения и винтовые оси симметрии и затем, пользуясь теоремами о сложении элементов симметрии, отыскать полные совокупности элементов симметрии, получим всего 230 таких совокупностей, *230 пространственных групп симметрии, или разновидностей симметрии.*

Наоборот, при перенесении параллельно самим себе элементов симметрии какой-либо пространственной группы в одну точку, получим *точечную группу симметрии*, или, что то же, вид симметрии и именно тот вид симметрии, которому принадлежит данная пространственная группа симметрии. На рис. 102 представлена в качестве примера совокупность элементов симметрии<sup>1</sup> пространственных групп тетрагонально-пирамидального вида симметрии ( $G_4$ ).

Пусть нам дана некоторая пространственная группа симметрии, проекция которой изображена на рис. 103. Возьмем какую-либо точку  $m$  (атом, ион, молекулу) общего положения относительно элементов симметрии. Отразив точку  $m$  в плоскости симметрии и, повернув около четверной оси симметрии, получим 8 точек. Пользуясь другими элементами симметрии, получим бесконечное повторение таких восьмерок.

*Бесконечная фигура, все точки которой связаны друг с другом элементами симметрии, называется правильной системой точек.*

Если возьмем какую-либо другую точку общего положения, получим другую правильную систему точек, подобную первой.

Из точки  $n$ , лежащей в плоскости симметрии, получим правильную систему точек с вдвое меньшим числом точек. Правильные системы точек, в которых число точек будет в четыре и в восемь раз

<sup>1</sup> По книге: А. К. Болдырев. Кристаллография. 1934.

меньше, получим из точек, совпадающих с двойными ( $q$ ) и с четверными ( $r$  и  $s$ ) осями симметрии. Каждая кристаллическая решетка представляет собой одну правильную систему точек или совокупность двух или нескольких систем точек.

Представляет большой интерес и большое значение вывод таких частных случаев правильных систем точек, которые получаются при действии только осей поступания (трансляции). Такие системы впервые были выведены Бравэ, и поэтому такие системы называются *решетками Бравэ*. Называются они также *трансляционными решет-*

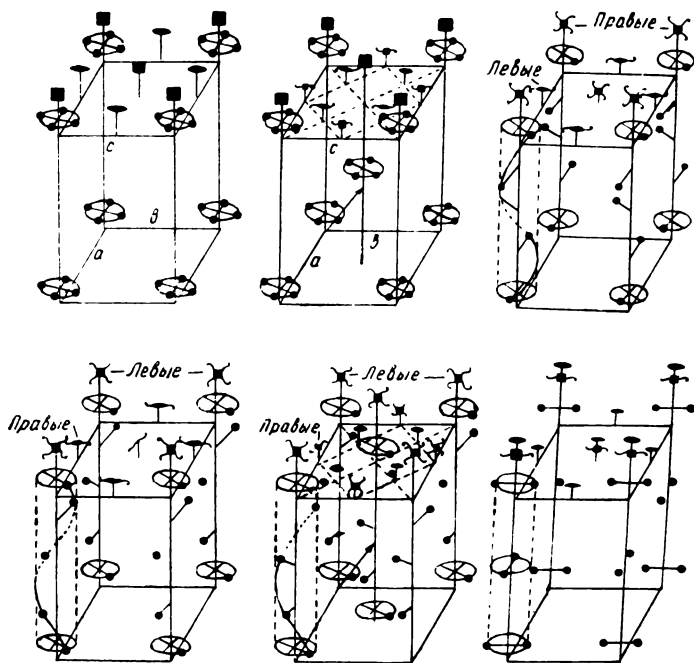


Рис. 102. Разновидности симметрии тетрагонально-пирамидального вида симметрии.

*ками*. Покажем, как эти решетки выведены Федоровым. Метод этого вывода тесно связан со всей теорией строения кристаллов Федорова.

Будем рассматривать соответственные точки пространственной решетки совместно с тем пространством, которое окружает каждую из этих точек. Представим себе вместо каждой соответственной точки раздувающийся эластичный шарик (рис. 104, а). Шарик сначала прикоснется друг с другом; затем между ними образуются плоскости, которые, разрастаясь, пересекутся в ребрах. В конечном итоге образуются многогранники, расположенные параллельно друг другу и целиком без промежутков заполняющие пространство. Каждый многогранник ограничен попарно равными и параллельными гранями. Называются эти многогранники *параллелоэдрами*.

Все же это еще не Федоровские параллелоэдры. Как видим из рис. 104, а, грани параллелоэдров здесь перпендикулярны к плоским сеткам пространственной решетки. Е. С. Федоров строил свои параллелоэдры так, чтобы их грани были параллельны плоским сеткам,

как это изображено в разрезе на рис. 104, *b*, где, например, грань *ab* параллелоэдра параллельна плоской сетке *AB*, грань *bc* параллельна плоской сетке *BC*, и т. д.

Федоров доказал, что возможны лишь следующие 4 вида параллелоэдров, отличающихся по числу параллельных граней:

1) *Трипараллелоэдры* (три пары параллельных граней; рис. 105); из них наиболее симметричный — куб (рис. 105, *b*); 2) *тетрапараллелоэдры* (четыре пары параллельных граней; рис. 106); наиболее симметричный из них — гексагональная призма с пинакоидом (рис. 106, *b*); 3) *гексапараллелоэдры* (шесть пар параллельных граней; рис. 107); наиболее симметричный из них ромбододекаэдр (рис. 107, *c*); 4) *гептапараллелоэдры* (семь пар параллельных граней; рис. 108), наиболее симметричный из них — кубооктаэдр, у которого все ребра равны друг другу (рис. 108, *b*).

Каждому виду параллелоэдров отвечает особый вид пространственных решеток. Заполним, например, пространство трипараллелоэдрами кубической сингонии (кубами) и возьмем в них какие-либо соответственные точки, например центры. Эти точки образуют простую кубическую решетку, элементарной ячейкой которой является куб с соответственными точ-

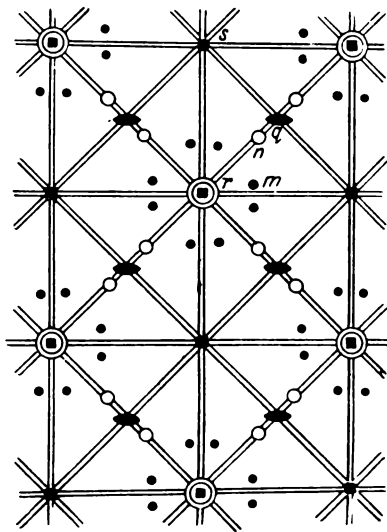
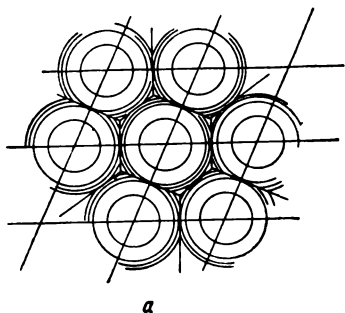
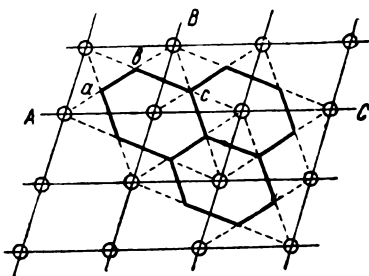


Рис. 103. Правильные системы точек.



*a*



*b*

Рис. 104. *a* — распределение пространства около соответственных точек пространственной решетки; *b* — к построению Федоровских параллелоэдров.

ками в его *вершинах* (рис. 109, *a*). Такая решетка называется *простой кубической* или, по Федорову, *гексаэдрической*.

При кубических гептапараллелоэдрах (кубооктаэдрах) получим таким же образом решетку, элементарной ячейкой которой является куб с соответственными точками в *вершинах* и в *центре* (рис. 109, *b*). Такие решетки называются *центрированными* (или объемноцентрированными), или, по Федорову, *октаэдрическими*.

При гексапараллелоэдре (ромбододекаэдре) таким же путем получим решетку, элементарной ячейкой которой является куб с соответственными точками *по вершинам и в центрах граней* (рис. 109, *с*). Такие решетки называются *гранецентрированными*, или, по Федорову, *додекаэдрическими*.

Если заполнить пространство гексагональными тетрапараллелоэдрами (гексагональными призмами) и взять в них соответственные

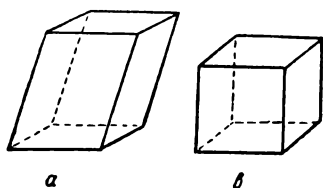


Рис. 105. Трипараллелоэдры.

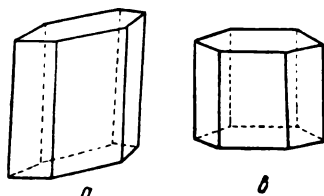


Рис. 106. Тетрапараллелоэдры.

точки, то получим из этих точек решетку, в которой соответственные точки сидят в *вершинах и центрах оснований* гексагональной призмы (рис. 109, *д*). Такие решетки называются *призматическими*.

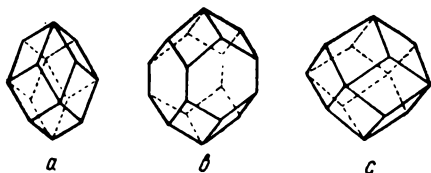


Рис. 107. Гексапараллелоэдры.

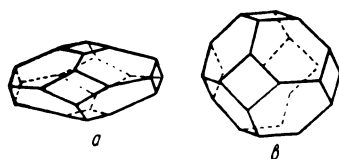


Рис. 108. Гептапараллелоэдры.

Решетки других сингоний получаются из перечисленных при помощи однородных деформаций, т. е. таких растяжений и сдвигов, при которых прямые остаются прямыми, плоскости — плоскостями.

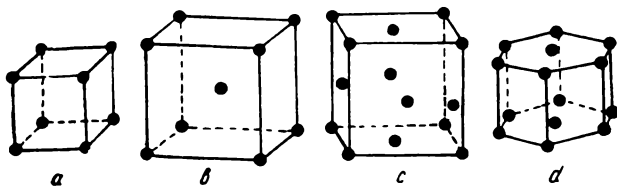


Рис. 109. Типы решеток: *a* — гексаэдрический; *b* — октаэдрический; *c* — додекаэдрический и *d* — призматический.

Рассмотренные 4 вида решеток Федоров разбивает на 2 группы и различает в связи с этим 2 типа структур кристаллов — тип *кубический* и тип *гексагональный*. К типу кубическому относятся кристаллы с простыми, центрированными и центрогранными решетками кубической сингонии (рис. 109, *a, b, c*) и все те кристаллы, решетки которых получены из перечисленных путем однородных деформаций. К этому типу принадлежат все кристаллы кубической и тетрагональной сингоний и часть кристаллов тригональной, ромбической, моноклинной и триклинной сингоний. К гексагональному типу относятся

кристаллы с призматическими решетками гексагональной сингонии (рис. 109, *d*) и все получаемые из нее путем однородных деформаций. Сюда принадлежат все кристаллы гексагональной сингонии и часть кристаллов тригональной, ромбической, моноклинной и триклинной сингоний.

Все перечисленные решетки и являются трансляционными решетками, или решетками Бравэ. Необходимо иметь в виду, что во многих случаях одну и ту же систему точек можно представить то как простую, то как центрированную, то как центрогранную решетку. Так, систему соответственных точек, возможную в тетрагональной сингонии и изображенную на рис. 110, можно представить как гранецентрированную решетку (сплошные линии), или как несколько более вытянутую центрированную (прерывистые линии). Если подсчитать все независимые друг от друга трансляционные решетки во всех сингониях, то их окажется всего 14.

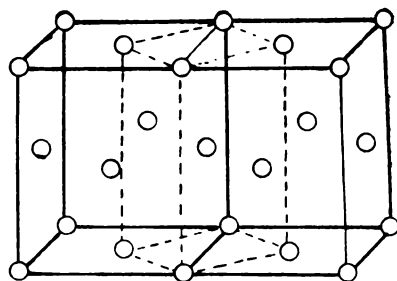


Рис. 110. Тетрагональная гранецентрированная решетка может быть представлена как центрированная.

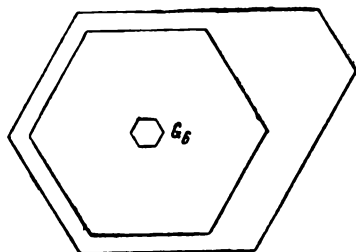
## § 15. Симметрия реальных кристаллов

Пока мы имели дело с совершенным кристаллом, мы находились в области одной из самых точных наук математического характера, так называемой теоретической кристаллографии. Обращаясь к ознакомлению с несовершенствами в кристаллообразовании, мы выходим из области этой науки и входим в область науки более или менее эмпирического характера.

Е. С. Федоров. *Курс кристаллографии*, 1897, стр. 248.

Симметричные грани кристалла образованы симметричными плоскими сетками пространственной решетки, а потому строение этих граней одинаково. Если бы скорость нарастания граней зависела только от строения кристалла, все симметричные грани были бы всегда одной и той же величины и формы, как на моделях кристаллов. Но мы знаем (стр. 45), что скорость нарастания граней зависит также от внешних условий роста кристалла и, в частности, от притока к кристаллу питающего вещества. При неравномерном питании симметричных граней неравномерна и скорость их нарастания. При этом нарушаются равенство и форма симметричных граней, нарушается *внешняя* симметрия кристалла, как это видно на рис. 111 и 42 (стр. 55). В большинстве случаев многогранники роста кристаллов даже с высокой симметрией являются по внешней форме несимметричными.

Рис. 111. При неравномерной скорости нарастания симметричных граней внешняя симметрия кристалла не сохраняется.



Чтобы обнаружить симметрию в кристалле, необходимо прежде всего измерить углы между его гранями. По закону постоянства гран-

ных углов (стр. 55), как бы ни изменялась внешняя форма кристаллов данного вещества и данного строения, углы между соответствующими гранями сохраняются. Таким образом, измерив углы, например, на кристалле, изображенном на рис. 111, мы установим, что эти углы равны, и установим наличие  $G_6$  даже при отсутствии равенства граней. Зная углы между гранями, мы можем построить модель или дать изображение идеализированного многогранника роста кристалла, в котором все симметричные грани были бы равны друг другу.

Но симметрия такого идеализированного многогранника роста все же очень часто не является *действительной* или *истинной* симметрией кристалла.

На рис. 42, *a*, *d*, *e* представлены именно такие идеализированные кристаллы горного хрусталя. В многограннике, изображенном на рис. 42, *a*, найдем следующие элементы симметрии:  $G_6G_2C3P$ , вид симметрии аксиально-центральной гексагональной сингонии. В многограннике рис. 40, *d* найдем  $G_33G_2C3P$ , вид симметрии аксиально-центральной тригональной сингонии. В многограннике 40, *e* найдем  $G_33G_2$ , вид симметрии аксиальный тригональной сингонии.

Какова же симметрия кристаллов горного хрусталя как многогранников роста? Какого вида симметрии кристаллы горного хрусталя?

Кристаллы одного и того же вещества одного и того же строения не могут быть, конечно, нескольких видов симметрии. Они могут быть только одного вида симметрии (одной точечной группы симметрии), а именно того вида, к которому принадлежит пространственная группа симметрии этих кристаллов.

В следующей главе мы встретимся с многочисленными случаями обратного характера, когда одна и та же внешняя форма кристаллов может принадлежать различным видам симметрии. Например, кристаллы в форме куба (рис. 123) или ромбододекаэдра (рис. 125) могут быть не только аксиально-центрального вида симметрии (табл. 1), но и любого другого вида симметрии кубической сингонии.

Все рассмотренные примеры говорят о том, что одним измерением углов между гранями многогранника роста кристаллов нельзя определить симметрию кристаллов как конечных фигур. Необходимы дополнительные исследования.

Грани кристаллов сравнительно редко представляют собой идеально гладкие плоскости. При ближайшем рассмотрении очень часто на их поверхности обнаруживаются разного рода неровности, называемые часто *аксессуориями роста*. Нередко они видны невооруженным глазом, чаще — при помощи лупы или даже под микроскопом. Так, например, на гранях *r* кристаллов горного хрусталя (рис. 42) часто наблюдаются треугольные выступы в виде тупых пирамидок (рис. 112). Пирамидки эти скошены, не симметричны. Это говорит о том, что через вертикальную ось этих кристаллов, перпендикулярно к граням *r*, не проходят плоскости симметрии, как это можно было бы предположить по внешней форме кристаллов, изображенных на рис. 42, *a* и *d*.

На гранях *r* и *s* тех же кристаллов аксессуарии роста неодинаковы. Это говорит за то, что через вертикальную ось, через ребра пересечения граней *r* и *s*, также не проходят плоскости симметрии, как это представляется по рис. 42, *a*. Отсутствие плоскостей симметрии, перпендикулярных к двойным осям, проходящим через середины вертикальных ребер, говорит об отсутствии в данных кристаллах центра инверсии.



Таким образом, мы должны прийти к выводу, что истинной симметрией кристаллов горного хрусталя является симметрия многогранника роста, изображенного на рис. 42, *e* ( $G_23G_2$ ). На данной форме (рис. 42, *e*) присутствуют грани  $x$ , которые решают вопрос о симметрии именно в пользу аксиального вида симметрии тригональной сингонии; но и по другим формам, при отсутствии граней  $x$ , тщательно изучая акцессории роста, мы приходим к той же симметрии.

Приведем еще один пример акцессорий роста.

На гранях куба минерала пирита ( $\text{FeS}_2$ ) очень часто наблюдается ступенчатость (рис. 113), аналогичная широко распространенной ступенчатости или штриховатости граней кристаллов, описанной на стр. 49.

В данном случае в расположении этих ступенек характерно то, что они понижают внешнюю симметрию кристаллов. Наличие этих ступенек, параллельных лишь одной паре ребер на каждой грани, говорит об отсутствии в кристалле четверных осей симметрии, перпендикулярных граням (вместо них двойные оси), об отсутствии шести двойных осей симметрии, проходящих через середины ребер, и об отсутствии диагональных плоскостей симметрии (проходящих через тройные оси). Остаются без изменения лишь тройные оси симметрии и главные плоскости симметрии куба. Вместо аксиально-центрального вида симметрии внешней формы куба ( $3G_44G_36G_2C9P$ ) вид симметрии кристаллов пирита оказывается центральным ( $3G_24G_3C3P$ ).

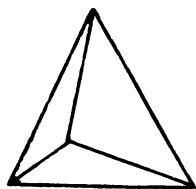


Рис. 112. Скошенная выпуклая пирамидка на грани ромбоэдра горного хрусталя.

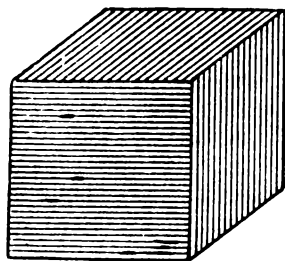


Рис. 113. Ступенчатость на гранях куба пирита, понижающая внешнюю симметрию этих кристаллов.

Форма и расположение акцессорий роста кристаллов являются отражением строения кристаллов, отражением симметрии в расположении частиц в кристалле и на его гранях. Поэтому их формой и расположением пользуются при решении вопроса о симметрии кристаллов. Они дополняют гониометрические данные.

Определению истинной симметрии кристаллов служат и так называемые *фигуры травления* на их гранях.<sup>1</sup>

*Фигурами травления называются небольшие* (обычно микроскопические) *углубления на гранях кристаллов, получающиеся в результате частичного растворения граней*, точнее — их разъедания растворителем.

Углубления нередко ограничены плоскостями и представляют, таким образом, углубленную внутрь кристалла пирамидку (рис. 114, *a*). Нередко вершины пирамидок усечены плоскостями, параллельными самой грани (рис. 114, *b*).

Для получения фигур травления, например, кристалла квасцов, помещают на грань каплю воды или, лучше, ненасыщенного раствора

<sup>1</sup> Симметрия фигур травления зависит иногда не только от симметрии строения кристаллов, но и от характера растворителя.

квасцов. Затем немедленно каплю убирают фильтровальной бумагой. Получившиеся фигуры травления наблюдают под микроскопом. В других случаях пользуются кислотами, щелочами и другими растворителями. Часто можно наблюдать на минералах и естественные фигуры травления.

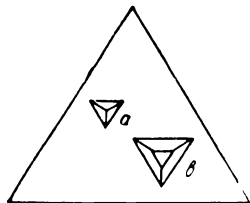


Рис. 114. Фигуры травления на грани октаэдра квасцов.

Как указано, фигуры травления наряду с акцессориями роста своей формой и расположением относительно ребер кристаллов помогают установить их симметрию. Так, на рис. 115 представлена призма минерала *апатита*. По внешней форме эта гексагональная призма аксиально-центрального вида симметрии ( $G_6G_2C7P$ ). Как показывают фигуры травления, в этих кристаллах отсутствуют двойные оси симметрии и плоскости симметрии, проходящие через  $G_6$ . Остаются лишь  $G_6$ , перпендикулярная к ней  $P$  и  $C$ . Вид симметрии в действительности оказывается центральным ( $G_6CP$ ).

Из многих свойств, которыми пользуются при выяснении истинной симметрии кристаллов, большое значение имеют такие физические свойства, как полярное *пиро-* и *пьезоэлектричество*, а также *вращение плоскости поляризации*. С этими свойствами кристаллов мы познакомимся в дальнейшем (стр. 265). Теперь лишь примем к сведению, что свойством полярного пиро- и пьезоэлектричества могут обладать только кристаллы без центра инверсии. Сюда принадлежат, следовательно, кристаллы всех видов симметрии, кроме центральных и аксиально-центральных (табл. 1).

Вращать плоскость поляризации могут только те кристаллы, в которых отсутствуют инверсионные оси, в том числе и центр инверсии ( $C=G_{i1}$ ) и плоскость симметрии ( $P=G_{i2}$ ). Таким образом, этим свойством могут обладать только кристаллы примитивных и аксиальных видов симметрии всех сингоний (табл. 1).

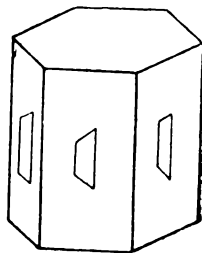


Рис. 115. Фигуры травления на гранях призмы апатита.

В решении вопроса о симметрии кристаллов исключительное значение приобрело с начала текущего века исследование кристаллов рентгеновыми лучами. Применение рентгеновых лучей дает возможность определить пространственную группу симметрии, чем решается вопрос и о виде симметрии. Но на практике симметрия кристаллов обычно определяется сопоставлением всех свойств кристаллов.

## ФОРМЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МНОГОГРАННИКОВ

В кристаллографии (в противоположность чистой геометрии, поскольку она имеет своим предметом исключительно форму) к слову «форма» обычно добавляется также и содержание.

Е. С. Федоров. *Симметрия и структура кристаллов*. Изд. Акад. Наук СССР, 1949, стр. 447.

### § 1. Предварительные понятия. Определения

Долгое время учение о внешней форме кристаллов являлось главным содержанием нашей науки. Лишь со второй половины прошлого века начал определяться перелом в кристаллографии в сторону изучения внутреннего строения кристаллов, отыскания связи между строением и свойствами кристаллов и, в частности, между строением и внешней их формой (Бравэ, Федоров). Но уже Аюи (1784) делал попытки связать внешнюю форму кристаллов с их строением. По его теории, кристаллы состоят из молекул, которые сами являются многогранниками, расположенными параллельно друг другу и целиком, без промежутков, заполняющими пространство. Кристаллический многогранник, по Аюи, либо повторяет форму молекулы (рис. 116, *a*), либо его форма определяется закономерным убыванием в определенных направлениях числа частиц в каждом последующем слое, и грани в этом случае являются ступенчатыми (рис. 116, *b* и *c*). Теория Аюи, ныне оставленная, в некоторых отношениях до сих пор сохранила свое значение.

Намного ранее Аюи, в 1749 г., великий русский ученый М. В. Ломоносов на примере селитры и поваренной соли дал более близкую к истине картину строения кристаллов (по закону пространственных решеток) и связь их строения с внешней формой.

Бравэ, создавший спустя столетие современную теорию решетчатого строения кристаллов, рассматривал грани кристаллического многогранника как плоскости, параллельные плоским сеткам пространственной решетки. Это представление получило в настоящее время полное подтверждение при исследовании кристаллов рентгеновыми лучами. Центр тяжести переносится с изучения внешней формы кристаллов на изучение кристаллических решеток и плоских сеток.

Учение о внешней форме кристаллов (морфология кристаллов), утратив в настоящее время свое самодовлеющее значение, сохраняется

все же как один из ряда других отделов кристаллографии. Для минералогии этот отдел остается весьма важным в практическом отношении. Несмотря на изменчивость внешней формы кристаллов в зависимости от внешних условий кристаллизации, все же она очень часто остается характерной для кристаллов данного вещества. Минералогии часто определяют минерал по внешней форме, без химических, кристаллооптических и других исследований. Внешняя огранка нередко служит даже указанием на месторождение данного минерала. В этом случае принимается во внимание как совокупность граней кристаллов, так и относительная величина граней, которая определяет так называемый *облик* (или *габитус*) кристаллов. По облику различают кристаллы *игольчатые*, *столбчатые*, *изометрические*<sup>1</sup> и *пластинчатые*.

*Формой кристалла называется совокупность всех его граней.*

Различаются двоякого рода формы: простые и комбинационные.

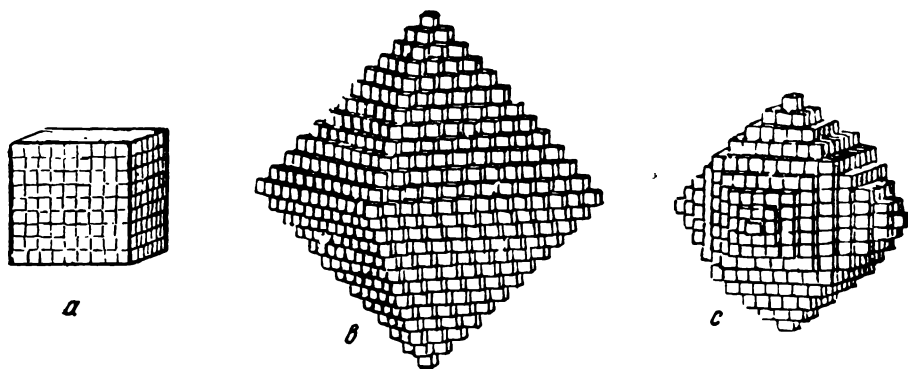


Рис. 116. «Теория убывания» Аюи.

*Простой называется такая форма, все грани которой связаны друг с другом элементами симметрии, или иначе — все грани которой могут быть выведены из одной при помощи элементов симметрии.*

Как грани симметричные все грани простой формы — одинакового строения, а следовательно, имеют одинаковые физические и химические свойства. Для удобства изучения форм кристаллических многогранников будем представлять, что все грани одной простой формы имеют также одинаковую величину и очертания (как на моделях кристаллов), что встречается в природе лишь в виде исключения.

На рис. 117, *a* изображен многогранник (октаэдр), все грани которого связаны друг с другом элементами симметрии. Многогранник аксиально-центрального вида симметрии кубической сингонии и содержит следующие элементы симметрии:  $4C_3, 3C_2, 6C_4, 9C_2, 6C_6$ . Взяв одну грань 1, выведем из нее поворотом вокруг  $C_4$  грани 2, 3 и 4. Отразив полученные верхние четыре грани в горизонтальной плоскости симметрии, получим нижние грани. Все 8 граней многогранника выведены из одной — форма простая.

<sup>1</sup> *Изос* (греч.) — равный; *изометрический* — равномерно развитый во всех направлениях.

На рис. 117, *b* дан другой пример простой формы (гекстетраэдр). Вид симметрии планальный кубической сингонии с элементами симметрии  $3C_2, 4C_3, 6P$ .

Отразив грань 1 в плоскости симметрии, получим грань 2. Поворотом вокруг  $C_3$  из данной пары получаем грани 3 и 4, 5 и 6. Поворотом вокруг вертикальной  $C_2$  (или отражением в вертикальной  $P$ ) из данных 6 граней получим 6 задних верхних граней. Поворотом вокруг одной из горизонтальных  $C_2$  из 12 верхних граней получим

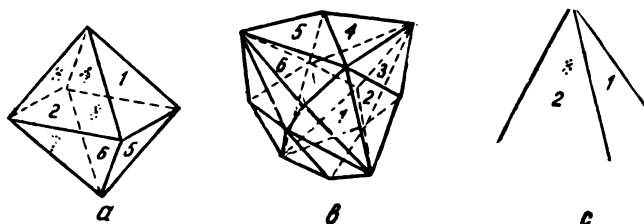


Рис. 117. Примеры простых форм кристаллов: *a* — октаэдр; *b* — гекстетраэдр; *c* — тригональная пирамида.

12 нижних. Все 24 грани многогранника связаны друг с другом элементами симметрии.

Все грани тригональной пирамиды (рис. 117, *c*) выводятся из одной при помощи  $C_3$ . Данная форма снизу не замкнута. Подобные незамкнутые формы, часто встречающиеся среди простых форм, могут существовать в кристаллических многогранниках только в комбинации с другими простыми формами.

*Комбинационными называются формы, состоящие из двух или нескольких простых форм.*

На рис. 118, *a* изображена комбинационная форма, состоящая из двух простых форм. Одна простая форма — тригональная пирамида, изображенная на рис. 117, *c*, и другая, состоящая всего из одной грани, образует основание тригональной пирамиды.

На рис. 118, *b* изображена комбинационная форма, состоящая из трех простых форм — куба (*K*), октаэдра (*O*) и ромбододекаэдра (*P*). Куб в отдельности представлен на рис. 123, октаэдр — на рис. 137, *a*, ромбододекаэдр — на рис. 125.

В комбинационной форме грани различных простых форм не связаны друг с другом элементами симметрии.

Начинаящему необходимо обратить особое внимание на то, что в комбинациях очертания граней простых форм очень часто оказываются отличными от их очертаний в отдельных простых формах. Так, например, моноэдр в комбинации с тригональной пирамидой представляет собой правильный треугольник (рис. 118, *a*), в комбинации с тетрагональной пирамидой — квадрат (рис. 132, *c*), в комбинации

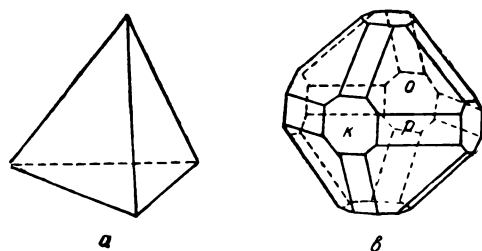


Рис. 118. *a* — комбинация тригональной пирамиды с моноэдром; *b* — комбинация куба, октаэдра и ромбододекаэдра.

с гексагональной пирамидой — правильный шестиугольник (рис. 134, с) и т. д.

Очертание граней отдельных простых форм куба, октаэдра и ромбододекаэдра (рис. 123 и 137, а, и 125) также, как видим, резко отличается от их очертаний в комбинации (рис. 118, b).

По рис. 118, b нетрудно убедиться, что при уменьшении граней октаэдра  $O$  эти грани могут не пересечься с гранями куба  $K$ , и тогда их очертания снова изменятся. Таким образом, очертания граней зависят также от относительных размеров граней простых форм, входящих в комбинацию.

Определение простых форм, входящих в комбинацию, производится по положению граней каждой простой формы относительно элементов симметрии, а не по их очертаниям.

По положению граней относительно элементов симметрии — осей и плоскостей симметрии — различаются прежде всего *частные* и *общие* простые формы.

*Частной формой называется такая простая форма, грани которой занимают частное положение относительно элементов симметрии, т. е. либо перпендикулярны, либо параллельны какому-нибудь элементу симметрии, либо одинаково наклонены к двум одинаковым элементам симметрии.*

*Общей формой называется такая простая форма, грани которой занимают общее положение относительно элементов симметрии, т. е. не перпендикулярны, не параллельны ни одному элементу симметрии и неодинаково наклонены к двум одинаковым элементам симметрии.*

Рис. 119. Комбинационная форма, в которой  $s$  — общая форма, остальные — частные формы.

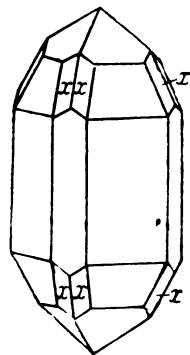
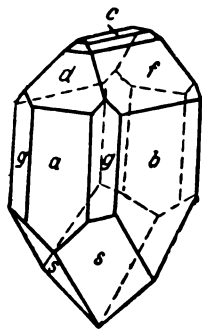


Рис. 120. Комбинационная форма, в которой  $x$  — общая, остальные — частные формы.

Тригональная пирамида (рис. 118, а) — частная форма, так как грани этой формы перпендикулярны к  $P$ . Моноэдр (рис. 118, а) — частная форма, так как грань перпендикулярна к  $G_3$  (и  $P$ ). В кубе (рис. 123) грани перпендикулярны к  $G_4$ , в октаэдре (рис. 137, а) — перпендикулярны к  $G_3$ , в ромбододекаэдре (рис. 125) — перпендикулярны к  $G_2$ ; следовательно эти формы также частные.

Гекстетраэдр (рис. 117, b) — общая форма, так как грани этой формы не перпендикулярны, не параллельны ни одному из элементов симметрии —  $[4G_3 3G_2 (3G_4) 6P]$  и неодинаково наклонены к двум одинаковым элементам симметрии (к двум  $G_2$ , к двум  $G_3$  или к двум  $P$ ).

На рис. 119 изображен многогранник планального вида симметрии ромбической сингонии [минерал каламин  $Zn_2(OH)_2SiO_3$ ] с элементами симметрии —  $G_2 2P$ . В этой комбинации простая форма  $s$  — общая, остальные 8 форм — частные. На рис. 120 изображен кристалл циркона ( $ZrSiO_4$ ) тетрагональной сингонии аксиально-центрального вида симметрии с симметрией  $G_4 4G_2 C 5P$ . В данной комбинации одна общая форма —  $x$ , остальные четыре простые формы — частные.

## § 2. Понятие о выводе простых форм

Внешний вид каждой простой формы определяется числом граней, образующих форму, и расположением этих граней относительно друг друга. То и другое зависит от положения граней относительно элементов симметрии.

В каждом виде симметрии можно теоретически вывести как общую форму, присущую данному виду, так и все частные формы, возможные в данном виде. Наиболее наглядно и легко этот вывод делается при помощи стереографических проекций. Двух примеров достаточно, чтобы понять, как выводятся простые формы каждого вида симметрии.

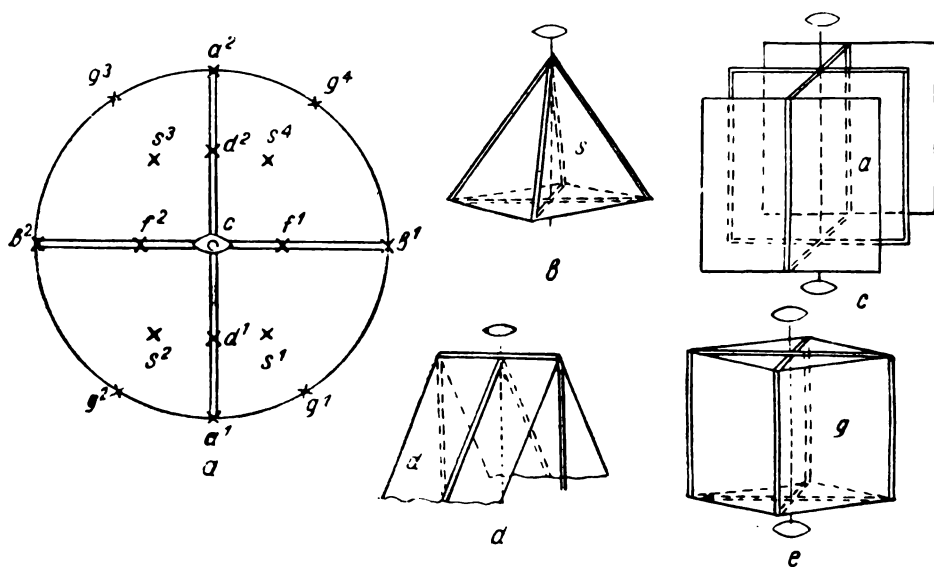


Рис. 121. Вывод простых форм планального вида симметрии ромбической сингонии:  $a_1$  — проекции простых форм;  $b$  — ромбическая пирамида и моноэдр;  $c$  — пинакоид;  $d$  — диэдр;  $e$  — ромбическая призма.

На рис. 121,  $a$  дана стереографическая проекция элементов симметрии планального вида симметрии ромбической сингонии ( $G_2 2P$ ).

1. Нанесем гномостереографическую проекцию какой-либо грани  $S^1$  общей формы (т. е. стереографическую проекцию перпендикуляра к этой грани; см. стр. 63). Грань должна занимать общее положение относительно элементов симметрии. Значит, перпендикуляр к грани не совпадает ни с двойною осью, ни с одной из плоскостей симметрии. Он не совпадает также и с плоскостью проекций, так как грань общей формы не параллельна  $G_2$ , совмещенной с осью проекций. Отсюда следует, что гномостереографическая проекция грани  $S^1$  не может совпадать с проекцией  $G_2$ , не может находиться на проекциях плоскостей симметрии или на основном круге проекций. Она должна находиться внутри треугольника, образованного проекциями плоскостей симметрии и кругом проекций.

Отразим теперь грань  $s^1$  в одной из плоскостей симметрии. Получим вторую грань общей формы и ее проекцию в точке  $s^2$ . Отразим обе полученные грани во второй плоскости симметрии или повернем их вокруг  $G_2$ . В том и другом случае получим еще пару граней и их проекции в точках  $s^3$  и  $s^4$ . При наличии данных элементов симметрии только эти четыре грани и выводятся из грани общего положения.

При пересечении друг с другом эти грани образуют форму, называемую *ромбической пирамидой* (рис. 121, б).

При изменении наклона граней друг к другу изменяется и вид ромбической пирамиды. Например, пирамида может быть более острой или более тупой в направлении  $G_2$ , но форма все же остается ромбической пирамидой.

Общую форму в планальном виде симметрии ромбической сингонии мы вывели. Перейдем к выводу частных форм.

2. Возьмем грань  $C$ , перпендикулярную к  $G_2$ . Эта грань перпендикулярна также к плоскостям симметрии. При повороте вокруг  $G_2$  или отражении в плоскостях симметрии никакой новой грани не выведем. Форма состоит всего из одной грани и называется *моноэдром* (рис. 121, в).

3. Возьмем грань  $a^1$ , перпендикулярную к  $P$  и параллельную  $G_2$ . Поворотом вокруг  $G_2$  или отражением в другой плоскости симметрии получим из данной грани вторую грань  $a^2$ , параллельную первой (рис. 121, с). Форма, состоящая из двух параллельных граней, называется *пинакоидом*.

Так же получим пинакоид из грани  $b^1$ , перпендикулярной ко второй  $P$  и параллельной  $G_2$ . (Четыре грани —  $a^1$ ,  $a^2$ ,  $b^1$ ,  $b^2$  — образуют две простые формы — два пинакоида, а не одну форму, так как грани  $a$  не связаны элементами симметрии с гранями  $b$ ).

4. Грань  $d^1$ , перпендикулярная к  $P$  и не параллельная  $G_2$ , даст только одну пересекающуюся с ней грань  $d^2$ . Форма (рис. 121, д), состоящая из двух пересекающихся граней, называется *диэдром*.

Второй диэдр получим из грани  $f^1$ , перпендикулярной ко второй плоскости симметрии (4 грани —  $d^1$ ,  $d^2$ ,  $f^1$ ,  $f^2$  — образуют не одну простую форму, а две — 2 диэдра).

5. Остается еще только один случай частного положения грани относительно элементов симметрии: грань  $g^1$ , параллельная  $G_2$  и не перпендикулярная ни ко одной из плоскостей симметрии. Отражением в одной из плоскостей симметрии получаем грань  $g^2$ . Поворотом вокруг  $G_2$  или отражением во второй  $P$  получаем еще 2 грани —  $g^3$  и  $g^4$ . Получаем форму, состоящую из 4 граней. Все они параллельны  $G_2$  и при пересечении дают призму с ромбическим основанием (рис. 121, е). Форма называется *ромбической призмой*.

Мы рассмотрели все без исключения возможные положения граней относительно элементов симметрии в планальном виде симметрии ромбической сингонии. В данном виде симметрии возможны только 5 простых форм: общая форма — *ромбические пирамиды* и 4 частных формы — *моноэдры*, *пинакоиды*, *диэдры* и *ромбические призмы*. На рис. 119 представлена комбинация всех этих простых форм.

Несколько более сложен вывод простых форм для кристаллов кубической сингонии.

Возьмем для примера кристалл планального вида симметрии кубической сингонии. Его элементы симметрии —  $4G_2, 3G_2, (3G_4), 6P$  — представлены в стереографической проекции на рис. 122.



1. Нанесем гномостереографическую проекцию одной грани общей формы (общую форму см. на рис. 117, *b*). Эта проекция, например, точка  $a_1$ , будет находиться внутри одного из треугольников, образованных основным кругом проекций и проекциями плоскостей симметрии. Отразив эту точку в одной из вертикальных плоскостей симметрии, получим точку  $a_2$ . Поворотом вокруг  $G_3$  или отражением в плоскостях, проходящих через  $G_4$  и  $G_3$ , получим из данных 2 точек еще 4 ( $a_3, a_4, a_5, a_6$ ; ср. рис. 117, *b*).<sup>1</sup> Отразим эти 6 точек в вертикальной плоскости симметрии  $P$ , проходящей через точки  $d_{11}, b_3, d_{12}$ , или повернем вокруг вертикальной  $G_2$  ( $G_4$ , изображенными на рис. 122, совпадающими с  $G_2$ , будем пользоваться здесь как двойными осями; это проще, и в данном случае не поведет к ошибке). Получаем еще 6 точек, отвечающих гномостереографическим проекциям задних верхних граней рис. 117, *b*. Поворотом на  $180^\circ$  вокруг горизонтальных двойных осей симметрии из 12 верхних граней получаем 12 нижних. Например, из точки  $a_5$  поворотом на  $180^\circ$  вокруг направленной

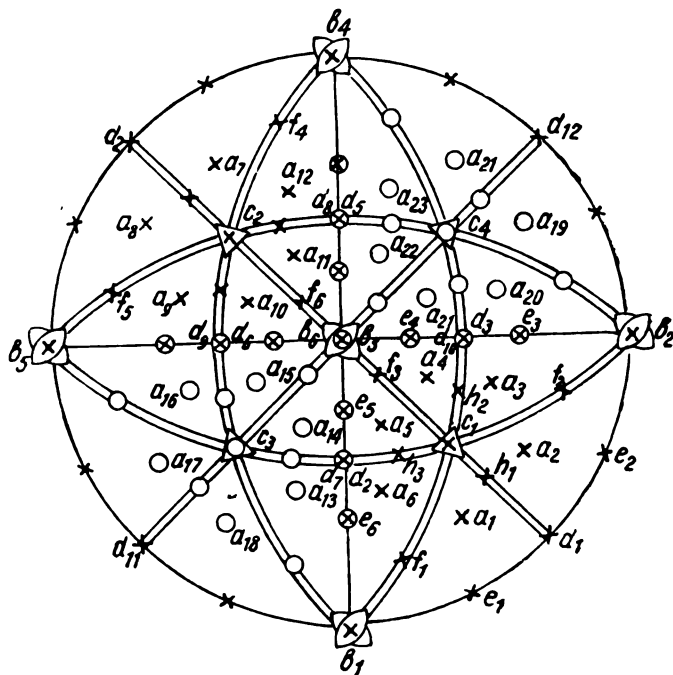


Рис. 122. Вывод простых форм планального вида симметрии кубической сингонии.

к нам  $G_2$  получили точку  $a_{14}$  на продолжении перпендикуляра, опущенного из точки  $a_5$  на эту ось, на том же от оси расстоянии. Так же из точки  $a_6$  получим точку  $a_{13}$ , из точки  $a_2$  — точку  $a_{17}$ , из точки  $a_{11}$  — точку  $a_{22}$  и т. д. Все точки, отвечающие проекциям нижних граней, наносим на проекцию кружочками.

Всякий другой порядок использования элементов симметрии при выводе всех граней данной формы из одной приведет к тому же результату. Получаем определенным образом расположенные относительно друг друга 24 грани, которые при взаимном пересечении дают форму, подобную изображенной на рис. 117, *b* и называемую *гекстетраэдром*.

Общую форму кристаллов планального вида симметрии кубической сингонии вывели. Рассмотрим все возможные частные случаи положения граней относительно осей и плоскостей симметрии.

2. Грань перпендикулярна к  $G_2$ . Гномостереографическая проекция грани  $b_1$  совпадает со стереографической проекцией  $G_2$ . Из одной грани  $b_1$ , при помощи  $G_3$ , выводим грани  $b_2$  и  $b_3$ . Поворотом на  $180^\circ$  вокруг горизонтальных двойных осей

<sup>1</sup> Для сравнения учащемуся лучше взять модель изображенного на рис. 117, *b* гекстетраэдра.

симметрии получим еще три грани —  $b_4$ ,  $b_5$ ,  $b_6$ . Последняя обращена вниз и находится точно под  $b_2$ ; проекции этих граней совпадают; точку, отвечающую проекции нижней грани, обозначаем кружочком. Применение других элементов симметрии дадут те же 6 граней. При взаимном пересечении этих граней получается частная форма, называемая *кубом* (*гексаэдром*) (рис. 123).

3. Грань перпендикулярна к  $G_3$ . Из грани  $C_1$  поворотом вокруг вертикальной  $G_2$  получаем грань  $C_2$ . Поворотом вокруг горизонтальных двойных осей из этих двух граней получаем нижние грани  $C_3$  и  $C_4$ . При взаимном пересечении всех этих граней получается четырехгранник, называемый *тетраэдром* (рис. 124).

4. Берем грань  $d_1$ , перпендикулярную к  $P$  и параллельную  $G_2$ . Поворотом вокруг  $G_2$  получаем грани  $d_2$  и  $d_3$ . Поворотами вокруг двойных осей симметрии получим всего

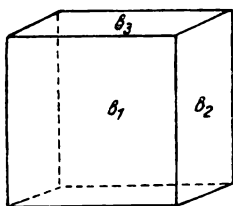


Рис. 123. Куб (гексаэдр).

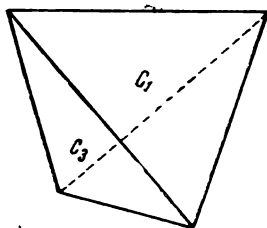


Рис. 124. Тетраэдр кубический.

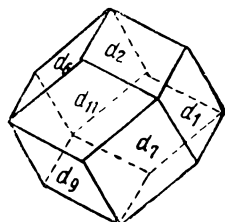


Рис. 125. Ромбододекаэдр.

12 граней. Применение других элементов симметрии даст тот же результат. Грани  $d_7$ ,  $d_8$ ,  $d_9$  и  $d_{10}$  находятся точно под гранями  $d_2$ ,  $d_5$ ,  $d_6$  и  $d_3$ ; поэтому проекции каждой пары этих граней совпадают. Полученная частная форма называется *ромбододекаэдром* (рис. 125).

5. Грань  $f_1$  перпендикулярна к  $P$ , но, в противоположность граням  $d$ , не параллельна  $G_2$ . Проекция грани  $f_1$  находится между проекциями  $G_2$  и  $G_3$ . Поворотом вокруг  $G_3$  получаем еще две грани —  $f_2$  и  $f_3$ . Поворотом вокруг вертикальной  $G_2$  получим из данных 3 граней еще 3 грани. Всего 6 граней, обращенных вверх. Пово-

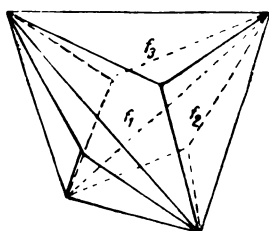


Рис. 126. Тригон-тритетраэдр.

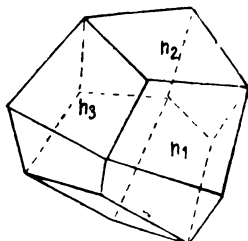


Рис. 127. Тетрагон-тритетраэдр.

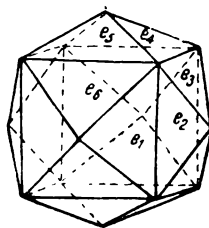


Рис. 128. Тетрагексаэдр.

ротом вокруг горизонтальных  $G_2$  получим еще 6 нижних граней. Всего форма состоит из 12 граней и называется *тригон-тритетраэдром*<sup>1</sup> (рис. 126).

6. Грань  $h_1$  также перпендикулярна к  $P$  и также, в противоположность граням  $d$ , не параллельна  $G_2$ , но, в противоположность граням  $f$ , проекции этих граней лежат между проекциями  $G_3$  и граней  $d$ . Так же как и в предыдущем случае, имеем двенадцатигранник, но очертания граней получаются другие — не треугольники (тригоны), а четырехугольники (тетрагоны). Форма называется *тетрагон-тритетраэдром* (рис. 127).

7. Грань  $e_1$  параллельна  $G_2$  и не перпендикулярна к  $P$ . Отражением в  $P$  получим грань  $e_2$ . Поворотом вокруг  $G_3$  найдем еще 2 пары таких граней —  $e_3$  и  $e_4$ ,  $e_5$  и  $e_6$ . Поворотами вокруг двойных осей симметрии получим всего 24 грани. Применение других элементов симметрии даст то же самое. Получается частная форма, называемая *тетрагексаэдром* (рис. 128).

<sup>1</sup> Пояснение всех этих названий дано на стр. 128.

Мы перебрали все возможные случаи положения граней относительно элементов симметрии в планальном виде симметрии кубической сингонии. Оказалось, что всего в данном виде симметрии возможны 7 простых форм: общая форма *гекстетраэдр* и 6 частных форм — *куб*, *тетраэдр*, *ромбододекаэдр*, *тригон-тритетраэдр*, *тетрагон-тритетраэдр* и *тетрагексаэдр*. В табл. 9 (в кубической сингонии) вид симметрии 30 (стр. 179) в цинковой обманке (ZnS) представлена комбинация следующих простых форм:  $h$  — куб,  $t$  и  $t^1$  — два тетраэдра,  $d$  — ромбододекаэдр,  $u$  и  $i$  — два тригон-тритетраэдра.

Подобным же образом выводятся простые формы в каждом из 32 видов симметрии. Этот вывод дан в табл. 9 в столбце «Возможные простые формы и их проекции» (стр. 164—179).

В каждом виде симметрии имеется одна общая форма и несколько частных. Лишь в кристаллах триклинной сингонии в связи с отсутствием осей и плоскостей симметрии отсутствуют и частные формы.

Каждая частная форма может присутствовать в нескольких видах симметрии. Например ромбическая призма (рис. 121, *e*) может присутствовать как частная форма в кристаллах всех видов симметрии ромбической сингонии, да еще в качестве общей формы — в центральной виде симметрии моноклинной сингонии. Все они отличаются, конечно, друг от друга своим строением. Куб и ромбододекаэдр могут присутствовать во всех видах симметрии кубической сингонии.

Каждая общая форма в большинстве случаев присуща только одному виду симметрии. Например ромбическая пирамида может быть только в планальном виде симметрии ромбической сингонии, гекстетраэдр — только в планальном виде симметрии кубической сингонии. Но имеются и такие общие формы, которые в других видах симметрии оказываются частными. Например моноэдр — общая форма в примитивном виде симметрии триклинной сингонии — является частной формой во многих видах симметрии всех сингоний кроме кубической. То же относится и к пинакоиду — общей форме центрального вида симметрии триклинной сингонии, и т. п.

Общая форма все же является более характерной для каждого вида симметрии, чем частные формы. Поэтому виды симметрии принято называть по общим формам. Например, планальный вид симметрии ромбической сингонии называется *ромбопирамидальным*, планальный вид симметрии кубической сингонии — *гекстетраэдрическим*.

Перейдем к описанию всех простых форм. Их всего 47.

Комбинационные формы каждого вида симметрии могут состоять только из простых форм, возможных в данном виде симметрии. Все же они могут быть крайне разнообразны, и поэтому комбинационные формы характеризуются перечислением тех простых форм, которые образуют данную комбинацию.

### § 3. Описание простых форм и их названия

Дадим сначала общий обзор всех 47 простых форм, встречающихся в кристаллических многогранниках. Простые формы каждого вида симметрии в отдельности указаны в табл. 9 на стр. 164—179.

Названия простых форм даются по нескольким принципам: по числу граней в форме, по очертанию граней, по очертанию определенных сечений формы и проч.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Мы даем названия, выработанные Федоровским институтом в 1937 г. по инициативе А. К. Болдырева. Они менее условны и произвольны сравнительно с прежними названиями, а потому легче усваиваются учащимися.

Простые формы, названия которых даны по числу граней, следующие:

1. *Монотр*<sup>1</sup> — форма, состоящая всего из одной грани (табл. 9, вид симметрии 1).

2. *Диэдр* — форма, состоящая из двух пересекающихся граней. Различаются *диэдры осевые*, в которых обе грани связаны друг с другом двойной осью симметрии (табл. 9, вид симметрии 3) и *диэдры безосные* (плоскостные), в которых обе грани связаны плоскостью симметрии (табл. 9, вид симметрии 4). Имеются, впрочем, диэдры, в которых грани связаны как двойной осью, так и плоскостью симметрии (рис. 121, *d*, рис. 119, грани *f* и *d*).

3. *Пинакоид*<sup>2</sup> — форма, состоящая из двух параллельных граней (табл. 9, вид симметрии 2).

*Тетраэдры* — формы, состоящие из четырех граней, образующих замкнутый четырехгранник. Различают следующие три тетраэдра:

4. *Тетраэдр ромбический*. Эта форма ромбической сингонии встречается только как общая форма в аксиальном виде симметрии. Сечение, перпендикулярное к  $G_2$ , — ромб. Грани — косоугольные треугольники.<sup>3</sup>

5. *Тетраэдр тетрагональный* (рис. 147, *a*) тетрагональной сингонии. В сечении, перпендикулярном к  $G_4$ , тетрагон (квадрат). Грани — равнобедренные треугольники.

6. *Тетраэдр кубический (гексаэдрический)* (рис. 124) кубической сингонии. Грани — равносторонние треугольники. Обычно называется просто тетраэдром, без прибавления кубический или гексаэдрический.

7. *Куб, гексаэдр* (рис. 123). Форма кубической сингонии, состоящая из 6 граней. Для каждой грани имеется параллельная грань и каждая пара параллельных граней перпендикулярна к двум другим парам. Встречается во всех видах симметрии кубической сингонии.

8. *Октаэдр* (рис. 137, *a*) — форма кубической сингонии, состоящая из 8 граней — равносторонних треугольников.

Рассмотрим теперь ряд форм, называемых *призмами, пирамидами и дипирамидами* (двойными пирамидами).

Каждая из призм, пирамид или дипирамид отличается от других призм, пирамид и дипирамид характерными поперечными сечениями. Возможны в этих формах следующие поперечные сечения: 1) *ромб* (рис. 129, *a*), 2) *тригон* (рис. 130, *a*), 3) *дитригон* (рис. 131, *a*). 4) *тетрагон* (рис. 132, *a*), 5) *дитетрагон* (рис. 133, *a*), 6) *гексагон* (рис. 134, *a*) и 7) *дигексагон* (рис. 135, *a*).

Таким образом, к восьми уже описанным простым формам прибавляются еще следующие формы в числе 21:

9. *Ромбическая призма* (рис. 129, *b*).

10. *Ромбическая пирамида* (рис. 129, *c*) встречается только как общая форма в планальном виде симметрии ромбической сингонии.

11. *Ромбическая дипирамида* (рис. 129, *d*) встречается только как общая форма аксиально-центрального вида симметрии ромбической сингонии.

<sup>1</sup> *Эдра* (греч.) — грань.

<sup>2</sup> *Пинакс* (греч.) — доска.

<sup>3</sup> В чертеже ромбический тетраэдр похож на тетрагональный тетраэдр (рис. 147, *a*). Учащемуся советуем сопоставить модели этих тетраэдров.

12. *Тригональная призма* (рис. 130, *b*).  
 13. *Тригональная пирамида* (рис. 130, *c*).  
 14. *Тригональная дипирамида* (рис. 130, *d*).

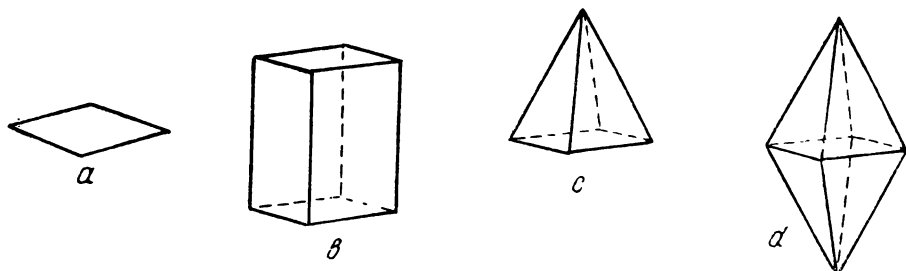


Рис. 129. *a* — ромб; ромбические: *b* — призма, *c* — пирамида, *d* — дипирамида.

15. *Дитригональная призма* (рис. 131, *b*).  
 16. *Дитригональная пирамида* (рис. 131, *c*) встречается только как общая форма планального вида симметрии тригональной сингонии.

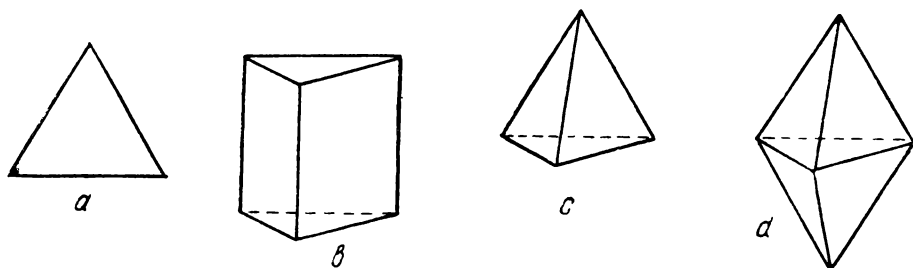


Рис. 130. *a* — тригон; тригональные: *b* — призма, *c* — пирамида, *d* — дипирамида.

17. *Дитригональная дипирамида* (рис. 131, *d*) встречается только как общая форма инверсионно-планального вида симметрии гексагональной сингонии.

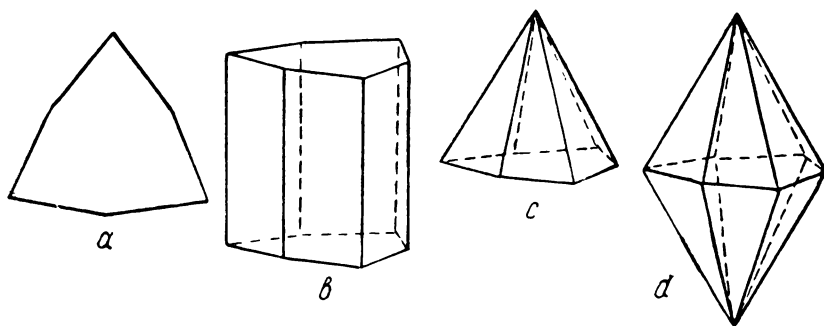


Рис. 131. *a* — дитригон; дитригональные: *b* — призма, *c* — пирамида, *d* — дипирамида.

18. *Тетрагональная призма* (рис. 132, *b*).  
 19. *Тетрагональная пирамида* (рис. 132, *c*).

20. *Тетрагональная дипирамида* (рис. 132, *d*).

21. *Дитетрагональная призма* (рис. 133, *b*).

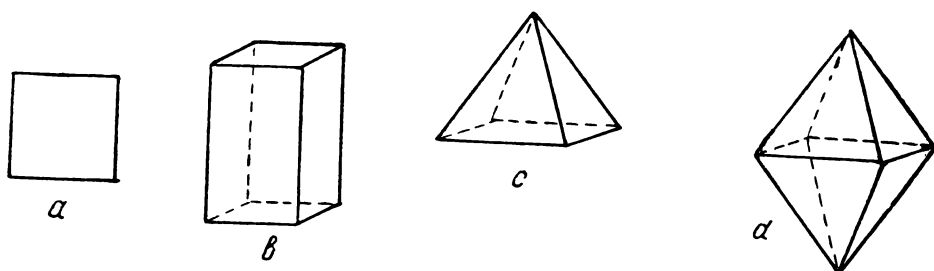


Рис. 132. *a* — тетрагон; тетрагональные: *b* — призма, *c* — пирамида, *d* — дипирамида.

22. *Дитетрагональная пирамида* (рис. 133, *c*) встречается только как общая форма планального вида симметрии тетрагональной сингонии.

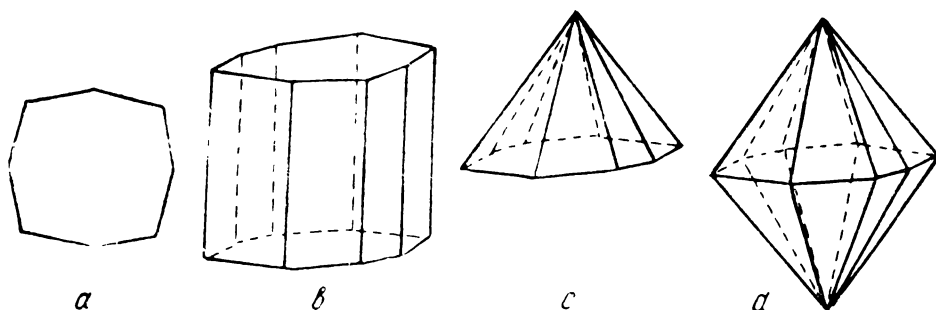


Рис. 133. *a* — дитетрагон; дитетрагональные: *b* — призма, *c* — пирамида, *d* — дипирамида.

23. *Дитетрагональная дипирамида* (рис. 133, *d*) встречается только как общая форма аксиально-центрального вида симметрии тетрагональной сингонии.

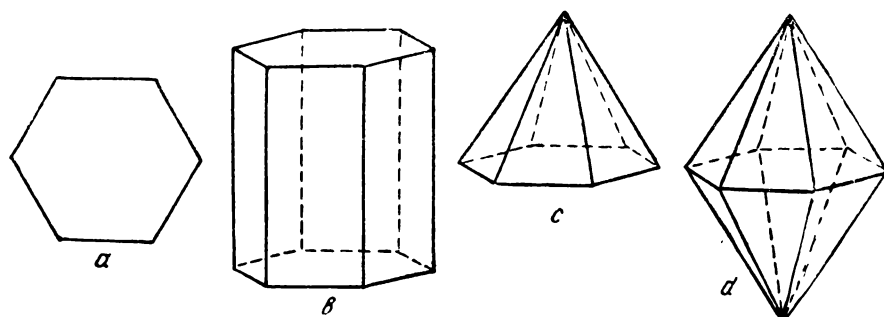


Рис. 134. *a* — гексагон; гексагональные: *b* — призма; *c* — пирамида, *d* — дипирамида.

24. *Гексагональная призма* (рис. 134, *b*).

25. *Гексагональная пирамида* (рис. 134, *c*).

26. Гексагональная дипирамида (рис. 134, *d*).

27. Дигексагональная призма (рис. 135, *b*).

28. Дигексагональная пирамида (рис. 135, *c*) встречается только как общая форма планального вида симметрии гексагональной сингонии.

29. Дигексагональная дипирамида (рис. 135, *d*) встречается только как общая форма аксиально-центрального вида симметрии гексагональной сингонии.

Обратим внимание на то, что, в противоположность дипирамидам, призмы и пирамиды — формы не замкнутые и присутствуют только в комбинационных формах, как и описанные ранее моноэдры, диэдры и пинакоиды. Все описанные далее формы — замкнутые.

Шесть следующих простых форм получают название по форме их граней. Это именно: *ромбоэдр*, два *скаленоэдра* и три *трапецоэдра*.

30. *Ромбоэдр* (рис. 141, *b*). Грани имеют форму ромбов. Ромбоэдр — тот же куб, лишь вытянутый или сжатый по одной из тройных осей симметрии.

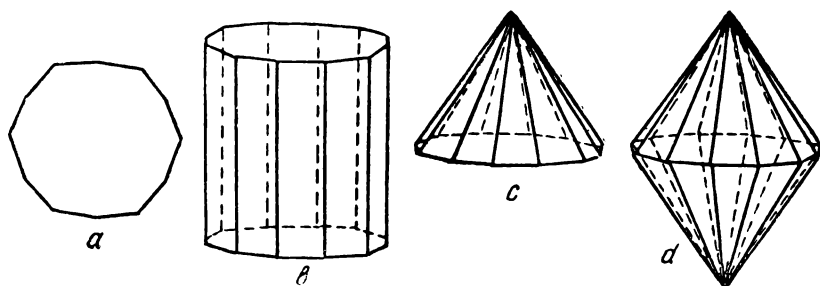


Рис. 135. *a* — дигексагон; гексагональные: *b* — призма, *c* — пирамида, *d* — дипирамида.

31. *Скаленоэдр*<sup>1</sup> *тетрагональный* (рис. 147, *b*). Грани в виде неравносторонних треугольников. Общая форма в инверсионно-планальном виде симметрии тетрагональной сингонии. В других видах симметрии не встречается.

32. *Скаленоэдр тригональный*<sup>2</sup> (рис. 149, *b*). Грани — неравносторонние треугольники. Встречается только как общая форма в аксиально-центральной симметрии тригональной сингонии.

33. *Трапецоэдр*<sup>3</sup> *тригональный* (рис. 141, *c*). Грани в виде четырехугольника с двумя равными смежными сторонами. Общая форма в аксиальном виде симметрии тригональной сингонии; в других видах симметрии не встречается.

34. *Трапецоэдр тетрагональный* (рис. 143, *b*). Грани такие же. Общая форма в аксиальном виде симметрии тетрагональной сингонии. Как частная форма не встречается.

35. *Трапецоэдр гексагональный* (рис. 145, *b*). Форма граней та же. Встречается только как общая форма в аксиальном виде симметрии гексагональной сингонии.

<sup>1</sup> *Скаленос* (греч.) — косой, неравносторонний треугольник.

<sup>2</sup> Называется нередко *дитригональным скаленоэдром*, так как сечение, перпендикулярное к  $G_3$ , дает дитригон.

<sup>3</sup> *Трапеца* (греч.) — стол, четырехугольник с двумя равными смежными сторонами.

Осталось рассмотреть еще 12 простых форм. Все они кубической сингонии. Всего простых форм в кристаллах кубической сингонии 15, но три из них — *тетраэдр*, *гексаэдр* и *октаэдр* — мы уже рассматривали.

Восемь форм кубической сингонии получим как производные от тетраэдра и октаэдра; от каждого по 4 формы.

На рис. 136, *a* представлен тетраэдр. В трех из четырех производных от тетраэдра формах каждая грань тетраэдра утраивается.

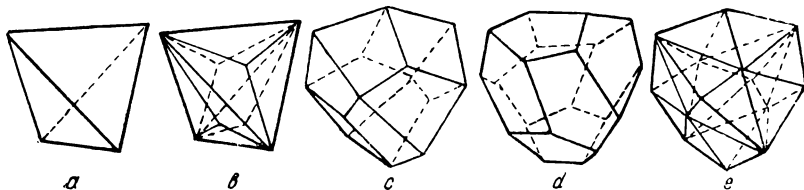


Рис. 136. Формы, производные тетраэдра (*a*): тригон-тритетраэдр (*b*); тетрагон-тритетраэдр (*c*); пентагон-тритетраэдр (*d*); гекстетраэдр (*e*).

Получаются формы, называемые тритетраэдрами (рис. 136, *b, c, d*). Но в одном тритетраэдре эти грани являются тригонами (треугольниками), в другом — тетрагонами (четыреугольниками) и в третьем — пентагонами (пятиугольниками). В отличие друг от друга они получают следующие названия:

36. *Тригон-тритетраэдр* (рис. 136, *b*).

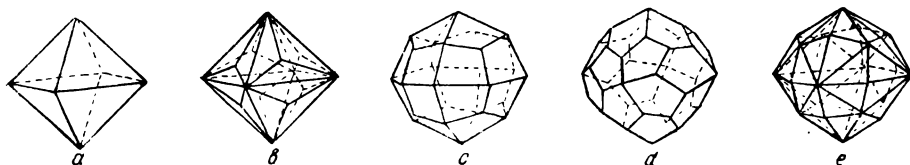


Рис. 137. Формы, производные октаэдра (*a*): тригон-триоктаэдр (*b*); тетрагон-триоктаэдр (*c*); пентагон-триоктаэдр (*d*); гексоктаэдр (*e*).

37. *Тетрагон-тритетраэдр* (рис. 136, *c*).

38. *Пентагон-тритетраэдр* (рис. 136, *d*). Общая форма в примитивном виде симметрии.

В четвертой простой форме, производной от тетраэдра, каждая грань тетраэдра заменена 6 гранями. Получается форма, которая называется:

39. *Гекстетраэдр* (рис. 136, *e*). Общая форма в планальном виде симметрии.

Совершенно подобным же образом получают 4 производных формы октаэдра (рис. 137, *a*):

40. *Тригон-триоктаэдр* (рис. 137, *b*).

41. *Тетрагон-триоктаэдр* (рис. 137, *c*).

42. *Пентагон-триоктаэдр* (рис. 137, *d*). Общая форма в аксиальном виде симметрии.

43. *Гексоктаэдр* (рис. 137, *e*). Общая форма в аксиально-центральной виде симметрии.

Кроме того, имеется форма, производная от гексаэдра (рис. 138, *a*). Эта форма, в которой каждая грань гексаэдра заменяется четырьмя гранями, называется:



44. *Тетрагексаэдр* (рис. 138, *b*).

Две простые формы кристаллов кубической сингонии, образованные 12 гранями, носят названия — додекаэдры.<sup>1</sup> У одного додекаэдра гранями являются ромбы, у другого пентагоны. В отличие друг от друга они получили названия:

45. *Ромбододекаэдр* (рис. 125).46. *Пентагондодэкаэдр* (рис. 139, *a*).

Наконец, в последней форме мы имеем удвоение каждой грани пентагон-додэкаэдра. Эта форма носит название:

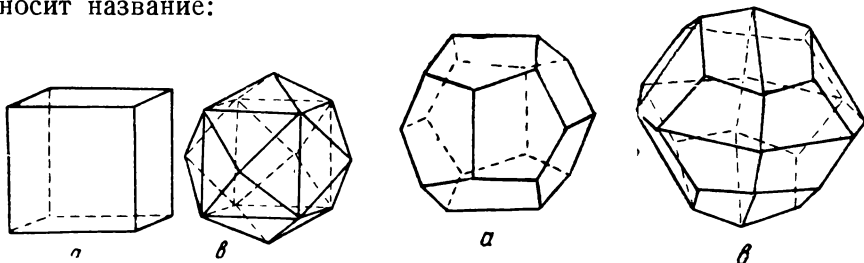


Рис. 138. *a* — куб (гексаэдр);  
*б* — тетрагексаэдр.

Рис. 139. *a* — пентагон-додэкаэдр; *б* — дидодекаэдр.

47. *Дидодекаэдр* (рис. 139, *б*).

Чтобы научиться распознавать простые формы в комбинациях, необходимо, конечно, прежде всего хорошо усвоить их в отдельности.

В большинстве случаев простую форму, участвующую в комбинации, нетрудно определить путем восстановления ее мысленным продолжением граней до взаимного пересечения, как это изображено на рис. 140, где представлена комбинация тетрагональной дипирамиды, тетрагональной призмы и пинакоида. Значительную помощь в распознавании простых форм оказывают предварительно нанесенные проекции. Остановимся на некоторых наиболее трудных случаях.

Начинающий нередко смешивает в комбинациях друг с другом *тригональную дипирамиду*, *ромбоэдр* и *тригональный трапецоэдр*. При сопоставлении их друг с другом (рис. 141, *a*, *b*, *c*) ясно видно отличие их в расположении граней. Это сказывается и на расположении их проекций (рис. 142).

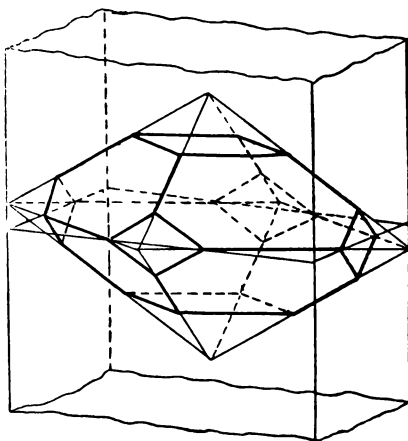


Рис. 140. Построение простых форм (тетрагональная призма и тетрагональная дипирамида) в комбинации путем продолжения граней до взаимного пересечения.

В тригональной дипирамиде каждая нижняя грань точно расположена под верхней. В ромбоэдре нижняя трехгранная пирамидка повернута относительно верхней точно на  $60^\circ$ , так что каждая нижняя

<sup>1</sup> *Додека* (греч.) — двенадцать.

грань точно приходится между двумя верхними и верхняя — между двумя нижними. В тригональном трапецеэдре верхняя и нижняя пирамидки повернуты относительно друг друга не на  $60^\circ$ , так что каждая нижняя грань не точно расположена между двумя верхними.

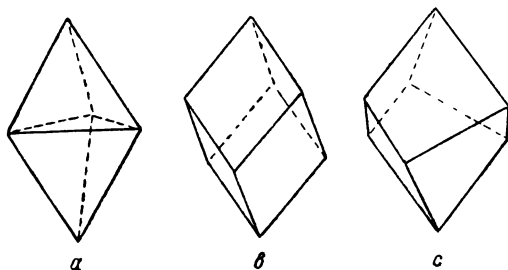


Рис. 141. *a* — тригональная дипирамида; *b* — ромбоэдр; *c* — тригональный трапецеэдр.

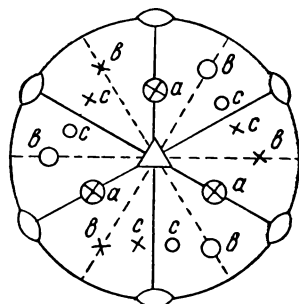


Рис. 142. Проекция граней тригональной дипирамиды (*a*), ромбоэдра (*b*) и тригонального трапецеэдра (*c*).

Подобным же образом тетрагональная дипирамида отличается от тетрагонального трапецеэдра (рис. 143, 144) и гексагональная дипирамида — от гексагонального трапецеэдра (рис. 145, 146).

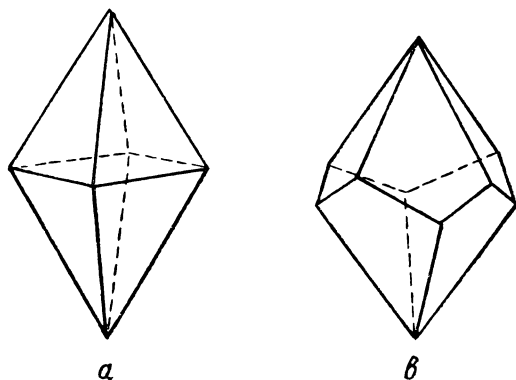


Рис. 143. *a* — тетрагональная дипирамида; *b* — тетрагональный трапецеэдр.

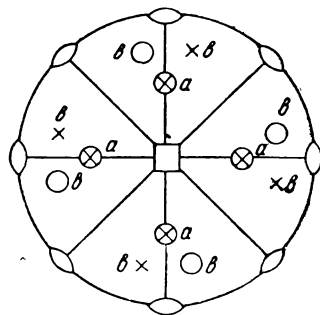


Рис. 144. Проекция граней тетрагональной дипирамиды (*a*) и тетрагонального трапецеэдра (*b*).

Тетрагональный и тригональный скаленоэдры легко распознаются, если представить их как тетрагональный тетраэдр и ромбоэдр с удвоенными сторонами (рис. 147, 148, 149, 150).

В кристаллах кубической сингонии простые формы определяются по положению их граней относительно трех равных взаимно перпендикулярных направлений и тройных осей симметрии, как это представлено в табл. 2.

Три равными взаимно перпендикулярными направлениями в кристаллах кубической сингонии являются  $3C_2$  (виды симметрии — при-



митивный, центральный и аксиальный) или  $3G_4$  (в двух остальных видах симметрии). В табл. 3 эти направления обозначены буквой А.

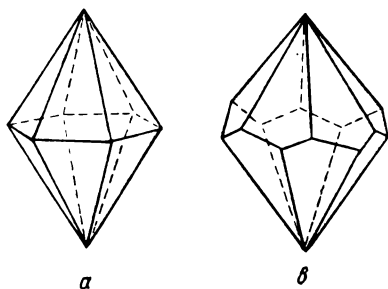


Рис. 145. *a* — гексагональная дипирамида; *b* — гексагональный трапецоэдр.

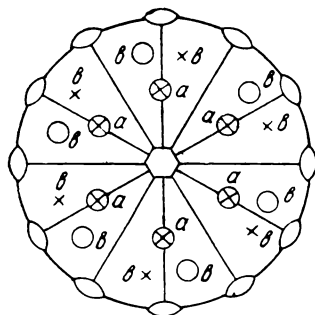


Рис. 146. Проекция граней гексагональной дипирамиды (*a*) и гексагонального трапецоэдра (*b*).

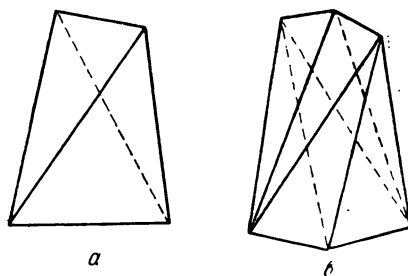


Рис. 147. *a* — тетрагональный тетраэдр; *b* — тетрагональный скаленоэдр.

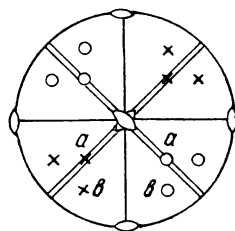


Рис. 148. Проекция граней тетрагонального тетраэдра (*a*) и тетрагонального скаленоэдра (*b*).

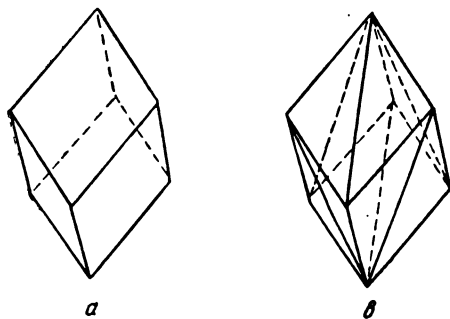


Рис. 149. *a* — ромбоэдр; *b* — дитригональный скаленоэдр.

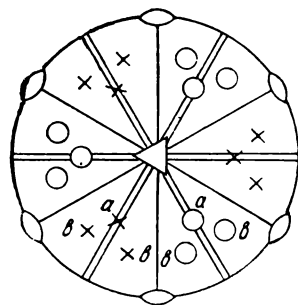


Рис. 150. Проекция граней ромбоэдра (*a*) и тригонального скаленоэдра (*b*).

Соответствующее расположение в проекциях граней каждой формы указано в табл. 9 (стр. 164—179).

Общие формы кристаллов кубической сингонии наиболее трудно распознаются в комбинациях. Но каждая такая простая форма при-

надлежит только одному виду симметрии, как и рассмотренные выше тригональный, тетрагональный и гексагональный трапецоэдры, а также тригональный и тетрагональный скаленоэдры. В подобных немногочисленных случаях проще всего просто запомнить, какая общая форма принадлежит найденной совокупности элементов симметрии. Это тем более необходимо, что виды симметрии обычно принято называть по общей форме.

#### § 4. Энантиоморфные формы

На рис. 151 представлены две равные тригональные дипирамиды. Мы можем совместить их друг с другом (поставить в параллельное положение), повернув одну из них на  $60^\circ$  вокруг  $G_3$ . В противополо-

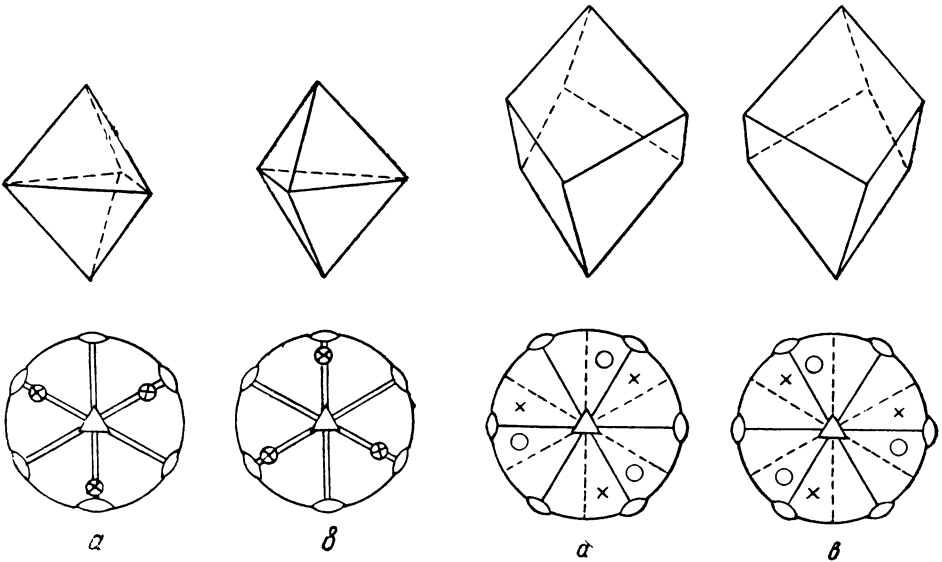


Рис. 151. Тригональные дипирамиды совмещаются при повороте вокруг  $G_3$ .

Рис. 152. Кристаллы правого (а) и левого (б) тригонального трапецоэдра.

ложность этому два равных тригональных трапецоэдра, изображенных на рис. 152, нельзя совместить друг с другом никакими поворотами; лишь отражение в зеркале одного из них совмещается с другим, подобно тому, как две руки, являясь зеркальным отражением друг друга, не совмещаются поворотами. Такие формы называются **энантиоморфными**<sup>1</sup> (противоположно равными).

**Энантиоморфными** называются две зеркально-равные формы, не совместимые друг с другом путем поворотов.

Среди кристаллов энантиоморфные формы могут существовать и в действительности наблюдаются лишь в тех видах симметрии, в которых отсутствуют *инверсионные оси симметрии* и их частные случаи — *центр инверсии* ( $\bar{C} = G_1$ ) и *плоскости симметрии* ( $P = G_2$ ). Такими видами симметрии являются *примитивные* и *аксиальные* виды симметрии всех сингоний (см. табл. 1, стр. 96—97).

<sup>1</sup> *Энантиос* (греч.) — противоположный; *морфе* (греч.) — форма.

Энантиоморфными могут быть как простые формы, так и комбинационные. На рис. 153 изображены комбинационные энантиоморфные формы кристаллов винной кислоты ( $C_4H_6O_6$ ) примитивного (диэдрического осевого) вида симметрии моноклинной сингонии; на рис. 154 даны энантиоморфные формы кристаллов кварца ( $SiO_2$ ) аксиального (тригонально-трапецеэдрического) вида симметрии тригональной сингонии.

Кристаллы всех указанных видов симметрии обладают особыми физическими свойствами. В противоположность всем другим эти кристаллы *вращают плоскость поляризации* (см. стр. 264). При этом одна из двух энантиоморфных форм вращает плоскость поляризации направо, другая — налево.

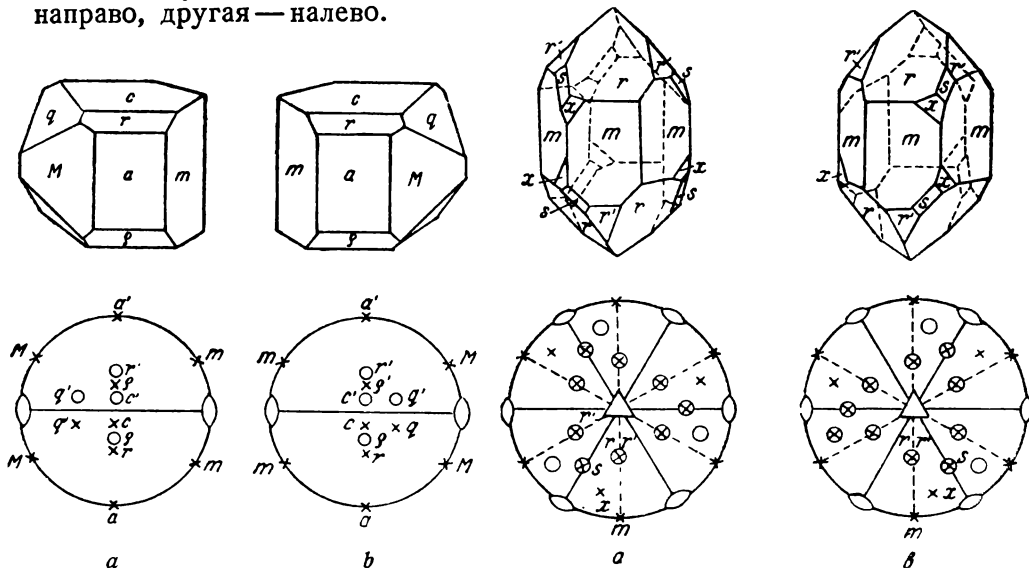


Рис. 153. Кристаллы левой (a) и правой (b) винной кислоты.

Рис. 154. Кристаллы левого (a) и правого (b) кварца.

Первая поэтому называется *правой* формой, вторая — *левой*. Из рис. 152, 153, 154 видно, что соответственно правое и левое расположение имеют и грани кристаллов как в простых формах, так и в комбинационных.

Кроме вращения плоскости поляризации, кристаллы примитивных и аксиальных видов симметрии обладают еще свойствами полярного пиро- и пьезоэлектричества (см. стр. 265), но эти свойства присущи многим кристаллам, не имеющим центра инверсии, а не только кристаллам примитивных и аксиальных видов симметрии.

## § 5. Усложненные формы кристаллов

До сих пор в настоящей главе говорилось только о формах кристаллов с плоскими гранями. Но нам уже известно, что очень часто грани являются ступенчатыми (рис. 32 и 33, стр. 49), источником которых служит послойное нарастание граней. В тех случаях, когда ступеньки на гранях спускаются к середине грани, последние получают несколько вогнутыми (рис. 32, b). На рис. 155

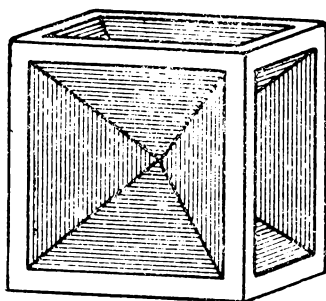


Рис. 155. Скелетная форма  
каменной соли.

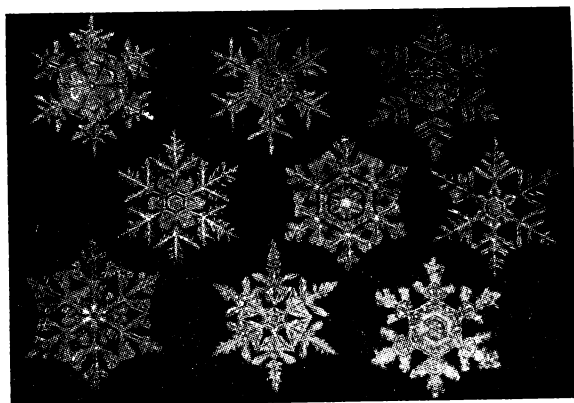


Рис. 156. Снежинки.

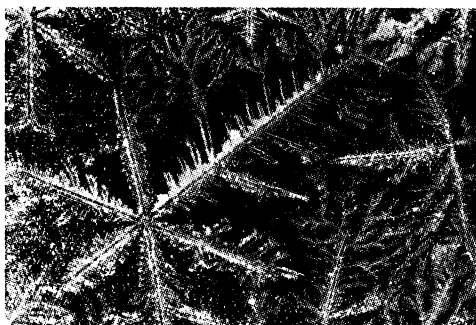


Рис. 157. Дендритные формы  
хлористого  
аммония.

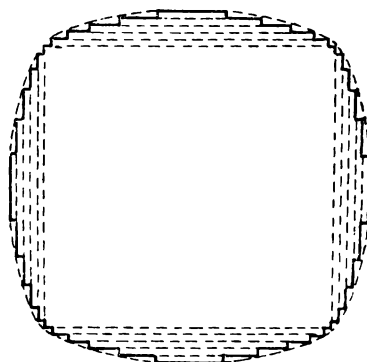


Рис. 158. Схема образования ан-  
тискелетных (округлых) форм  
роста кристаллов.



Рис. 159. Округлая форма роста кри-  
сталла гипсов.

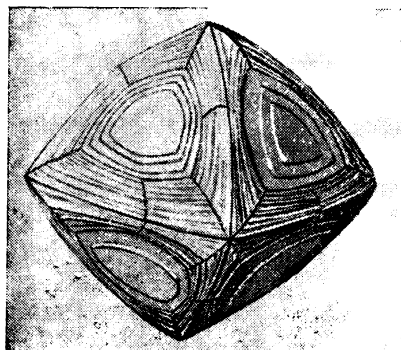


Рис. 160. Округлая форма роста  
алмаза.

представлен пример крайнего случая такой вогнутости граней, наблюдаемой нередко у кристаллов *каменной соли* ( $\text{NaCl}$ ). Такие формы называются *скелетными формами* кристаллов.

Значительно более сложные скелетные формы представляют собой всем известные снежинки (рис. 156). Менее правильны возникающие нередко в стесненных условиях кристаллизации так называемые *дендритные (древовидные ветвистые) формы* кристаллов. На рис. 157 представлены дендриты хлористого аммония ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ).

Нередки случаи нарастания слоев на грани не от углов и ребер, а от середины грани. Если при этом нарастание слоев происходит быстрее, чем разрастание их по грани, получают обратные скелетным — *выпуклые (или антискелетные) формы* роста кристаллов (рис. 158). Нередко при этом получают округлые формы, несколько сходные с округлыми формами растворения. На рис. 159 представлен округ-

лый октаэдр квасцов, выросший в очень сильно пересыщенном растворе при наличии сильных концентрационных потоков. На рис. 160 — округлая форма алмаза, принимаемая иногда за форму растворения.

Отсутствие плоскогранности как в скелетных, так и в антискелетных формах роста кристаллов, описанное выше, не связано с несовершенством строения кристал-



Рис. 161. Скрученный кристалл кварца.

лов. Но причиной искаженных форм кристаллов могут явиться также и искажения во внутреннем строении вследствие неполной параллельности отлагающихся слоев во время роста кристаллов. Примером таких отклонений от плоскогранности могут служить описанные на стр. 57 вицинальные грани. В некоторых случаях несомненно имеет место отклонение от плоскогранности кристаллов из-за наличия одновременно как ступенчатости граней, так и отклонения слоев от параллельности друг другу. Ярким примером искажения формы кристалла, связанного с искажением строения, могут служить скрученные кристаллы кварца (рис. 161).

## § 6. Закономерные срастания кристаллов

Кристаллы, соприкасаясь друг с другом во время роста, срастаются.

Два или большее число кристаллов, сросшихся друг с другом в случайных положениях, называются *незакономерными сrostками*.

Но в природе и при искусственном выращивании кристаллов наблюдаются часто и закономерно сросшиеся кристаллы одного и того же состава и строения. Среди закономерных сrostков различают *параллельные сrostки и двойники*.

В параллельных сrostках решетка каждого отдельного кристалла является продолжением решетки другого или других кристаллов,



участвующих в срастании. При дальнейшем росте входящие углы между отдельными сросшимися индивидами обычно зарастают, и образуется в конечном итоге один кристалл.

Особо важное значение имеют двойники.

*Двойником называется такой сrostок двух кристаллов, в котором один кристалл является зеркальным отражением другого или один кристалл повернут относительно другого на  $180^\circ$ .*

Плоскость, отражением в которой один индивид двойника совмещается<sup>1</sup> с другим, называется *двойниковой плоскостью*. На рис. 162, *a* изображен одиночный кристалл и 162, *b* — двойник минерала гипса ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Двойниковой плоскостью является здесь возможная грань (первый пинакоид; см. табл. 4, стр. 159), притупляющая угол между гранями *p*.

Направление, при повороте вокруг которого на  $180^\circ$  один индивид двойника совмещается с другим, называется *двойниковой осью*.

На рис. 163 изображен двойник минерала ортоклаза ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ). Двойниковой осью здесь является направление, параллельное ребру пересечения граней *M* и *e*.

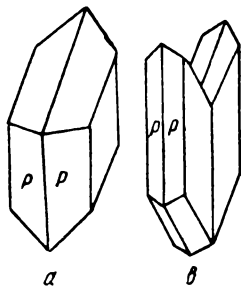


Рис. 162. Одиночный кристалл гипса (*a*) и двойник (*b*).

Необходимо, впрочем, иметь в виду, что кристаллы гипса и ортоклаза обладают центром инверсии. Благодаря этому в двойниках гипса одновременно с двойниковой плоскостью имеется и двойниковая ось, ей перпендикулярная, как равнодействующая плоскости симметрии (двойниковой плоскости) и центра инверсии; в двойниках ортоклаза, кроме двойниковой оси,

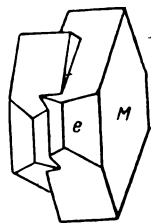


Рис. 163. Двойник ортоклаза.

имеется и двойниковая плоскость, перпендикулярная к оси.

Плоскость, по которой индивиды двойника срастаются друг с другом, называется *плоскостью срастания* двойника или *двойниковым швом*.

Двойниковый шов в одних случаях совпадает с двойниковой плоскостью, в других не совпадает. Например у гипса (рис. 162) двойниковый шов совпадает с двойниковой плоскостью; наоборот, в изображенном на рис. 163 двойнике ортоклаза двойниковый шов с ней не совпадает.

Двойниковым швом может быть только возможная грань кристалла, т. е. плоская сетка с большой ретикулярной плотностью. В одних случаях эта плоская сетка является общей для обоих индивидов двойника; в других — плоские сетки, по которым соприкасаются оба индивида двойника, имеют параллельные ряды, тождественные для той и другой сетки. Эти ряды должны быть достаточно плотными (с малыми промежутками), иначе говоря, должны быть возможными ребрами кристалла.

<sup>1</sup> «Совмещение» двух индивидов двойника при отражении в двойниковой плоскости или при повороте вокруг двойниковой оси необходимо понимать условно. Очень часто в природных двойниках сросшиеся кристаллы неодинаковой величины. В этих случаях «совмещение» надо понимать как расположение в параллельном положении.

Кристаллы одного и того же вещества и строения могут срastаться по различным законам *двойникования*, т. е. двойниковой осью, а также двойниковой плоскостью и двойниковым швом, в каждом отдельном случае могут быть различные направления и плоскости.

Двойники особенно часто встречаются среди минералов, и законы двойникования для каждого минерала подробно рассматриваются в минералогии и петрографии.

Отличаются также друг от друга *двойники срastания* и *двойники прорастания*.

В двойниках срastания двойниковым швом является одна плоскость, резко отграничивающая один индивид от другого (рис. 162, *b*). В двойниках прорастания кристаллы либо частично обрастают друг друга (рис. 163), либо насквозь пронизывают один другого (рис. 164). Двойниковый шов в этих случаях представляет собой извилистую ступенчатую поверхность.

Очень часто в двойниковом положении срastаются не два,

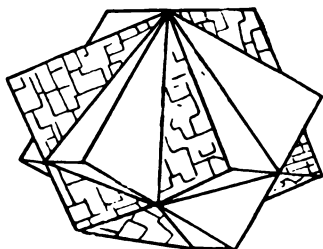


Рис. 164. Двойник прорастания флюорита. Двойниковая ось  $G_3$ .



Рис. 165. Полисинтетические двойники плагиоклаза в шлифе под микроскопом (при скрещенных николях).

а три, четыре и большее число кристаллов. Такие сростки называются *полисинтетическими двойниками*.<sup>1</sup> На рис. 165 представлена микрофотография полисинтетических двойников минерала плагиоклаза (в шлифе, под микроскопом, при скрещенных николях).

Полисинтетические двойники, в которых имеет место срastание более чем по одному закону, называются *сложными двойниками*.

Образование двойников чаще всего происходит, пока кристаллы находятся еще в зародышевом состоянии. Субмикроскопические или даже микроскопические кристаллики, в расплаве или растворе, находящиеся в Броуновском движении,<sup>2</sup> придя в соприкосновение друг с другом в параллельном или двойниковом положении, притягивают друг друга и срastаются.

При срastании в параллельном положении они дают при дальнейшем росте одиночный кристалл, в двойниковом — двойник. Кристал-

<sup>1</sup> Полисинтетический — многосоставной.

<sup>2</sup> Броуновское движение — беспорядочные движения твердых частиц в жидкости, вызываемые толчками молекул.

лики, сблизившиеся не в ориентированном положении, вновь удаляются друг от друга.

Если в растворе квасцов находится множество мелких, хотя и видимых невооруженным глазом, кристалликов и один более крупный кристалл и раствор перемешивается, можно наблюдать прилипание и дальнейшее прирастание мелких кристалликов к крупному в параллельном или двойниковом положении. Другие кристаллики, придя в соприкосновение с крупным в неориентированном положении, вновь удаляются от него струями раствора.

Двойники могут образоваться не только путем срастания. Они нередко образуются при переходе одной полиморфной модификации кристалла в другую (одного строения в другое). Так, высокотемпературный кварц гексагональной сингонии переходит ниже  $575^\circ$  в другую, низкотемпературную модификацию кварца тригональной сингонии. Последний при таком переходе получается не в виде одиночного кристалла и не в виде агрегата неориентированных кристаллов, как это имеет место во многих других случаях, а в виде двойников с очень прихотливыми плоскостями срастания между индивидами двойников. При этом сохраняется внешняя форма высокотемпературного кварца (рис. 166). (О двойниках скольжения см. на стр. 251).

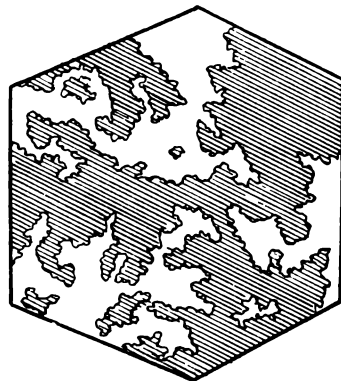


Рис. 166. Двойник прорастания кварца.

Закономерное срастание наблюдается не только для кристаллов одного и того же состава. Известны многочисленные случаи закономерного срастания кристаллов, по своему составу не имеющих между собой ничего общего. Все же в таких случаях те плоские сетки, по которым происходит срастание, если и не вполне тождественны, как при срастании кристаллов одного состава, то очень близки по своему строению. В этих плоских сетках должны быть близкими углы между рядами и промежутки рядов.

Закономерное срастание кристаллов различных веществ называется *эпитаксией*.<sup>1</sup>

Ярким примером эпитаксии может служить закономерное срастание слюды [мусковита  $(K, H)_2Al_2Si_2O_8$ ] и иодистого калия (KJ). Кристаллах иодистого калия параллельно граням октаэдра проходят чередующиеся плоские сетки ионов калия и ионов иода. Каждая из них



Рис. 167. Закономерное расположение кристаллов иодистого калия на слюде. Эпитаксия.

первой — моноклинной сингонии, второго — кубической. В кристаллах иодистого калия параллельно граням октаэдра проходят чередующиеся плоские сетки ионов калия и ионов иода. Каждая из них

<sup>1</sup> *Эпи* (греч.) — на; *таксис* (греч.) — правильное расположение.

представляет собой сеть правильных треугольников. Расстояние между ионами в этих сетках равно  $4.99 \text{ \AA}$ . В кристаллах мусковита параллельно плоскостям спайности имеются плоские сетки ионов калия, также располагающихся в вершинах почти правильных треугольников. Расстояние между ионами равно  $5.18 \text{ \AA}$ . Если каплю насыщенного раствора иодистого калия поместить на свежееотщепленный листочек мусковита, то многие из выпавших при испарении капли кристалликов иодистого калия прилипают к поверхности листочка гранями октаэдра. Все такие кристаллики займут строго ориентированное положение. Другие кристаллики, упавшие на поверхность слюды гранями куба, располагаются беспорядочно (рис. 167; наблюдение ведется под микроскопом).

За последние десятилетия число наблюдений закономерного срастания кристаллов различного состава быстро увеличивается. Многочисленные факты такого срастания наблюдаются как среди минералов, так и при искусственном выращивании кристаллов.

---

# ЗАКОН ЦЕЛЫХ ЧИСЕЛ И ЗАКОН ЗОН. КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ СИМВОЛЫ

---

Представление о строении кристаллического вещества дает нам возможность вывести один из весьма общих законов, относящийся к формам кристаллов.

Е. С. Федоров. *Курс кристаллографии*. 1897, стр. 45—46.

## § 1. Закон целых чисел

Ранее, в соответствующих главах, мы ознакомились с двумя геометрическими законами кристаллографии — законом постоянства углов (стр. 55) и законом симметрии (стр. 87). Познакомимся с третьим геометрическим законом кристаллографии, который, как и первые два, является следствием общей закономерности строения кристаллов, выражаемой законом пространственной решетки. Закон этот имеет несколько названий: *закон целых чисел*, *закон рациональности двойных отношений*, *закон рациональности отношений параметров* и некоторые другие. Смысл этих названий будет понятен из дальнейшего. Этот закон называется также «законом Аюи»<sup>1</sup> по имени французского ученого, его открывшего.

Закон заключается в следующем.

Возьмем два ребра —  $I$  и  $II$  (рис. 168,  $a$ ), пересекающиеся в точке  $O$ . Пусть две грани  $A_1D$  и  $B_2D$  или их продолжения пересекают эти ребра в точках  $A_1$ ,  $A_2$  и  $B_1$ ,  $B_2$ . Возьмем отношение отрезков, которые отсекают эти грани на ребре  $I$  и  $II$ , и затем — отношение этих отношений, иначе говоря, *двойные отношения*:  $\frac{OA_2}{OA_1} : \frac{OB_2}{OB_1}$ . Сократив эти двойные отношения и приведя к общему знаменателю, мы обязательно получим целые числа, т. е.

$$\frac{OA_2}{OA_1} : \frac{OB_2}{OB_1} = p : q,$$

где  $p$  и  $q$  — *целые числа*. Целыми эти числа могут получиться только в том случае, если числители и знаменатели во взятых отношениях тоже целые числа или, во всяком случае, *рациональные* (не непрерывные дроби).

---

<sup>1</sup> Rene Just Haüy, 1743—1826; часто произносится — Гаюи.

Прежде всего необходимо объяснить, почему в каждом отношении отрезков, отсекаемых двумя гранями на ребрах кристалла, должны получаться в числителе и знаменателе целые или, во всяком случае, рациональные числа. Объяснение находим в законе решетчатого строения кристаллов.

Ребра кристалла есть ряды, а грани — плоские сетки пространственной решетки. Плоские сетки, пересекающие данные ряды, проходят через соответственные точки этих рядов и отсекают на них целое число промежутков (рис. 168, *a*).

Пусть  $a$  — промежуток ряда I и  $b$  — ряда II. Тогда

$$OA_1 = ma, OA_2 = na, OB_1 = sb \text{ и } OB_2 = tb,$$

где  $m, n, s$  и  $t$  — число промежутков — целые числа. Беря двойные отношения, получим

$$\frac{OA_2}{OA_1} : \frac{OB_2}{OB_1} = \frac{na}{ma} : \frac{tb}{sb} = \frac{n}{m} : \frac{t}{s}.$$

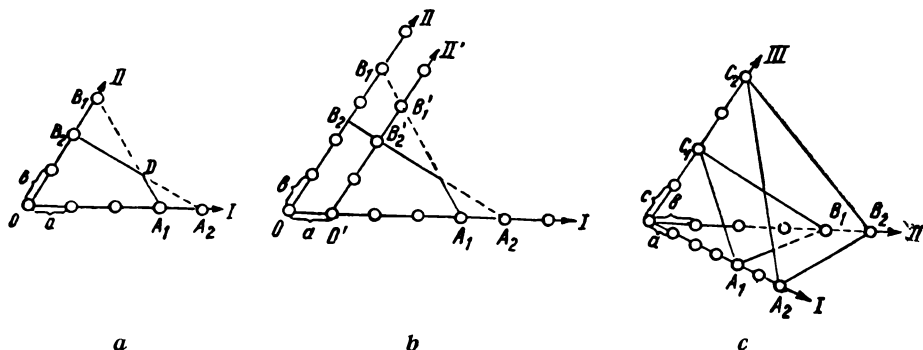


Рис. 168. Рациональность двойных отношений отрезков, отсекаемых двумя гранями на двух (*a* и *b*) и на трех (*c*) ребрах.

В полученных дробях числители и знаменатели — целые числа. Приведя дроби к общему знаменателю и отбросив его, получаем отношение целых чисел.

В нашем случае (рис. 168, *a*) имеем:

$$\frac{OA_2}{OA_1} : \frac{OB_2}{OB_1} = \frac{4a}{3a} : \frac{2b}{3b} = \frac{4}{3} : \frac{2}{3} = 2 : 1.$$

На рис. 168, *b* представлен случай, когда грань (плоская сетка)  $A_2B_2$  не пересекает ряда II в соответственной точке. Отрезок  $OB_2$  не содержит целого числа промежутков ряда. Дадим краткий схематический ход доказательства того, что это число будет все же рациональным.

Плоская сетка не может проходить только через одну соответственную точку ( $A_2$ ), она не была бы плоской сеткой. (Каждая плоская сетка определяется по крайней мере тремя соответственными точками).

Пусть наша плоская сетка  $A_2B_2$  проходит еще через соответственную точку  $B'_2$ . Через каждую соответственную точку пространственной решетки проходит ряд, параллельный данному ряду с теми же промежутками. Через точку  $B'_2$  проводим ряд II', параллельный ряду II.

Из подобия треугольников  $A_2OB_2$  и  $A_2OB'_2$  находим:

$$\frac{OB_2}{O'B'_2} = \frac{OA_2}{O'A_2}.$$

Пусть

$$OB_2 = mb, O'B'_2 nb, OA_2 = sa \text{ и } O'A'_2 = ta,$$

где  $m$  — число дробное, а  $n, s$  и  $t$  — целые.

Подставив в предыдущее выражение, получим:

$$\frac{mb}{nb} = \frac{sa}{ta}; \quad \frac{m}{n} = \frac{s}{t}.$$

Отношение  $\frac{m}{n}$  может равняться отношению  $\frac{s}{t}$  только в том случае, если дробное число  $m$  рационально.

Таким образом, если грань отсекает на ребрах не целое число промежутков, это число все же рациональное, и двойные отношения отрезков остаются равными отношению целых чисел.

В нашем случае (рис. 168, *b*) имеем:

$$\frac{OA_2}{OA_1} : \frac{OB_2}{OB_1} = \frac{5a}{4a} : \frac{\frac{5}{2}b}{4b} = \frac{5}{4} : \frac{5}{8} = 2 : 1.$$

К тому же результату мы могли бы прийти и другим путем, а именно, переносом грани  $A_2B_2$  параллельно самой себе так, чтобы она проходила через соответственные точки в *I* и во *II* ряде.

В пространственной решетке каждая плоская сетка имеет параллельные ей плоские сетки и среди них такие, которые отсекают целое число промежутков на избранных нами рядах. Ясно без доказательств, что замена одной плоской сетки другой, ей параллельной, не меняет рассмотренных выше двойных отношений. Не меняет этого отношения и перенос начала координат — точки  $O$ .

Отметим, что в дальнейшем (при определении символов) нам придется всегда прибегать к параллельному переносу граней и ребер. Впрочем, такой перенос осуществляется сам собой при росте кристаллов.

Рис. 168, *c* демонстрирует рациональность двойных отношений отрезков, отсекаемых двумя гранями на трех ребрах.

Здесь мы имеем:

$$\frac{OA_2}{OA_1} : \frac{OB_2}{OB_1} : \frac{OC_2}{OC_1} = p : q : r,$$

где  $p, q$  и  $r$  — целые числа.

С тем же результатом может быть взято и большее число ребер.

Пока мы имеем дело с плоскими сетками и рядами пространственной решетки, рассматриваемые двойные отношения могут быть и небольшими целыми числами и сколько угодно большими. Не то получится, если брать грани и ребра кристаллов, действительно наблюдаемые при различных условиях кристаллизации.

По отношению к действительным граням и ребрам эти целые числа в большинстве случаев оказываются *небольшими*, чаще всего не больше 6 и, как исключение, больше 10. Объяснения этому факту мы находим в законе Бравэ (стр. 40).

На рис. 169 ребра *I* и *II* пересекаются различными гранями. Для простоты одну из граней ( $A_1B_1$ ) возьмем такую, которая отсекает на данных ребрах по одному промежутку ряда. Другие грани ( $A_2B_1$ ,  $A_3B_1$  и т. д.) будем брать со все увеличивающимися отрезками по ребру *I*. По мере увеличения отрезков по этому ребру ретикулярные плотности граней уменьшаются, так как увеличиваются расстояния между соответственными точками.

В двойных отношениях будем делить отрезки каждой грани на отрезки грани  $A_1B_1$ . Например, для грани  $A_3B_1$  получим:

$$\frac{OA_3}{OA_1} : \frac{OB_1}{OB_1} = 3 : 1.$$

Двойные отношения отрезков для грани  $A_1B_1$  1:1; для грани  $A_2B_1$  2:1; для грани  $A_3B_1$  3:1 далее 4:1;  $n:1$  и т. д.

Из рассмотренного простого случая видим, что двойные отношения выражаются большими числами лишь для граней с очень малыми ретикулярными плотностями, которых по закону Браве на кристаллах не бывает.

Итак, формулируем в окончательном виде закон целых чисел.

*Двойные отношения отрезков, отсекаемых любыми двумя гранями кристалла на его ребрах, равны отношению целых небольших чисел.*

Закон этот был впервые выведен Аюи. При помощи предложенной им теории строения кристаллов (стр. 115). Ныне теория эта оставлена, но закон сохранил свою силу и объясняется, как мы видели, законом решетчатого строения кристаллов.

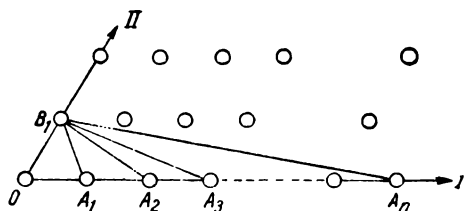


Рис. 169. Двойные отношения отрезков равны отношению небольших целых чисел.

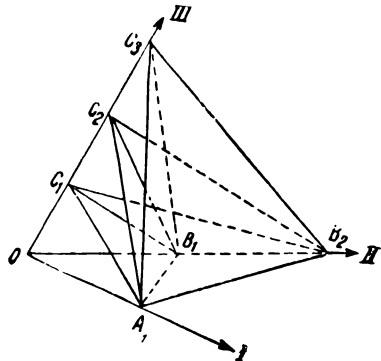


Рис. 170. Вывод возможных граней кристаллов.

Пользуясь законом Аюи, мы имеем возможность, не зная строения кристалла, находить построением положение возможных его граней, или точнее — положение различных плоских сеток. Для этого берем три непараллельные ребра кристалла:  $I$ ,  $II$  и  $III$  на рис. 170. (Если ребра не пересекаются, мы переносим их параллельно самим себе в одну точку  $O$ ). Берем одну грань  $A_1B_1C_1$ , пересекающую эти ребра, и увеличиваем в целое число раз отрезки, отсекаемые этой гранью; сначала на одном ребре, затем на другом и, наконец, на третьем. На рис. 170 таким образом найдено положение плоских сеток  $A_1B_1C_2$ ,  $A_1B_1C_3$ ,  $A_1B_2C_1$ ,  $A_1B_2C_2$  и  $A_1B_2C_3$ . Ясно, что таким путем можно найти положение какого угодно числа плоских сеток. Из них плоские сетки с большой ретикулярной плотностью могут являться гранями кристалла.

Законом целых чисел широко пользуются в кристаллографии для обозначения граней и ребер кристалла так называемыми «символами», к чему мы и перейдем в следующем параграфе.

## § 2. Символы граней

В кристаллографии для определения положения граней и ребер пользуются координатными осями, подобно тому, как это делается в аналитической геометрии для определения положения плоскостей



и направлений. Координатные оси проводятся в кристаллах обязательно параллельно рядам пространственной решетки. Только при таком выборе координатных осей мы можем использовать закон целых чисел и выражать положение граней и ребер относительно координатных осей целыми небольшими числами.

Координатные оси, проведенные в кристалле параллельно рядам пространственной решетки, называются кристаллографическими осями.

Если строение кристалла не известно, кристаллографические оси проводятся параллельно ребрам кристалла, наблюдаемым или найденным построением.

Если в кристалле имеются оси и плоскости симметрии, кристаллографические оси проводятся параллельно осям симметрии или перпендикулярно к плоскостям симметрии, или по направлениям, проходящим в плоскости симметрии перпендикулярно к находящейся в той же плоскости оси симметрии. По теоремам (стр. 103—107) все эти направления совпадают с рядами пространственной решетки или параллельны им.

Отрезки, отсекаемые гранью на кристаллографических осях, называются параметрами данной грани.

На рис. 171 направления  $I$ ,  $II$  и  $III$  — кристаллографические оси;  $OA_1$ ,  $OB_1$ ,  $OC_1$  — параметры грани  $A_1B_1C_1$ ;  $OA_x$ ,  $OB_x$ ,  $OC_x$  — параметры грани  $A_xB_xC_x$ .

Если строение кристалла известно, единицами измерения по каждой кристаллографической оси (масштабом) служат промежутки рядов, принятых за кристаллографические оси. При неизвестном строении за единицы измерения (единичные отрезки) по каждой оси принимаются параметры какой-либо из граней кристалла, пересекающей все три кристаллографические оси. В общем случае единичные отрезки по каждой оси различны; в частных случаях единичные отрезки могут быть равными по двум кристаллографическим осям или даже по всем трем.

Грань кристалла, параметры которой по каждой кристаллографической оси приняты за единицы измерения (единичные отрезки), называются единичной гранью.

Примем грань  $A_1B_1C_1$  (рис. 171) за единичную. Тем самым ее параметры  $OA_1$ ,  $OB_1$  и  $OC_1$  мы принимаем за единицы измерения по осям  $I$ ,  $II$  и  $III$ .

Пусть дана какая-либо другая грань  $A_xB_xC_x$ . Измерим ее параметры  $OA_x$ ,  $OB_x$  и  $OC_x$  соответственными единицами измерения по каждой оси; иначе говоря, разделим параметры грани  $A_xB_xC_x$  на параметры грани  $A_1B_1C_1$ . Получаем количество единичных отрезков, отсекаемых гранью  $A_xB_xC_x$  на каждой оси. По оси  $I$  число единичных отрезков равно  $\frac{OA_x}{OA_1}$ , по оси  $II$   $\frac{OB_x}{OB_1}$  и по оси  $III$   $\frac{OC_x}{OC_1}$ .

Возьмем теперь отношение полученных величин, приведем его к общему знаменателю и отбросим последний:

$$\frac{OA_x}{OA_1} : \frac{OB_x}{OB_1} : \frac{OC_x}{OC_1} = p : q : r.$$

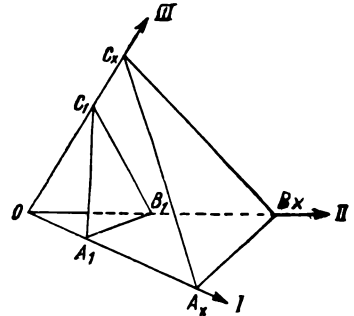


Рис. 171. Кристаллографические оси и параметры граней.

Согласно закону целых чисел взятые двойные отношения равны отношению целых чисел:  $p, q, r$ . Эти числа и могли бы служить числовой характеристикой данной грани  $A_x B_x C_x$ . Принято, однако, брать числа, обратные данным, так как при этом значительно упрощаются различные формулы для вычислений (с одной из таких формул мы встретимся на стр. 183). Обратные числа получим, разделив единицу на каждое из них.

Полученные дроби приводим к общему знаменателю и отбрасываем его:

$$\frac{1}{p} : \frac{1}{q} : \frac{1}{r} = qr : pr : pq = h : k : l.$$

Так как  $p, q$  и  $r$  — целые числа, то и произведения их — тоже целые числа. Производим сокращение на общего множителя, если таковой имеется, и окончательно получаем целые взаимно простые (без общих множителей) числа  $h, k$  и  $l$ , которые называются *индексами* (показателями) грани  $A_x B_x C_x$ .

Количество единичных отрезков по каждой оси, т. е. величины  $\frac{OA_x}{OA_1}$ ,  $\frac{OB_x}{OB_1}$  и  $\frac{OC_x}{OC_1}$  могут быть целыми числами и дробными. Проще всего для получения индексов грани брать непосредственно величины, обратные количеству единичных отрезков, и затем приводить их к общему знаменателю и сокращать.

*Индексами называются целые взаимно простые числа, обратно пропорциональные числу единичных отрезков, отсекаемых данной гранью на кристаллографических осях.*

Для грани  $A_x B_x C_x$  (рис. 171) получим следующее число единичных отрезков по каждой оси:

$$\frac{OA_x}{OA_1} = 3, \quad \frac{OB_x}{OB_1} = 2 \quad \text{и} \quad \frac{OC_x}{OC_1} = \frac{3}{2}.$$

Для получения индексов грани берем отношение обратных величин:

$$\frac{1}{3} : \frac{1}{2} : \frac{2}{3} = 2 : 3 : 4.$$

2, 3 и 4 — индексы грани  $A_x B_x C_x$ .

*Совокупность индексов грани называется символом данной грани.*

Индексы в символе не отделяются никакими знаками, и символ грани берется в круглые скобки:  $(hkl)$ . Грань  $A_x B_x C_x$  (рис. 171) имеет символ (234). Читается не двести тридцать четыре, а два-три-четыре.

Кристаллографические оси, как и координатные оси в аналитической геометрии, имеют положительные и отрицательные концы.

Положительный конец первой кристаллографической оси принято направлять к наблюдателю. Вторая ось направляется слева направо, ее положительный конец — вправо от начала координат. Третья ось направляется снизу вверх, с положительным концом выше начала координат.

Какая-либо грань, пересекающая ту или другую ось с отрицательного конца, имеет соответствующий индекс отрицательный. Знак минус ставится над индексом; так,  $(h\bar{k}l)$  — символ грани, пересекающей вторую ось с отрицательного конца (влево от начала координат). Параллельная ей грань, пересекающая кристаллографические оси

с противоположных концов, будет иметь те же индексы, но знаки обратные:  $(\bar{h}k\bar{l})$ .

Рассмотрим некоторые частные случаи символов граней.

*Единичная грань всегда имеет символ (111), независимо от того, равны или не равны друг другу единичные отрезки по кристаллографическим осям, так как сами они являются единицами измерения и число единичных отрезков по каждой оси, т. е. числа  $\frac{OA_1}{OA_1}$ ,  $\frac{OB_1}{OB_1}$ ,  $\frac{OC_1}{OC_1}$  всегда равны единице; обратные величины также равны единице, т. е.  $h:k:l=1:1:1$ .*

*В символе грани, параллельной одной из кристаллографических осей, соответствующий индекс равен нулю.*

На рис. 172 грань  $A_xB_xCD$  параллельна третьей оси. Число единичных отрезков по каждой оси равно:

$$\frac{OA_x}{OA_1}, \frac{OB_x}{OB_1} \text{ и } \frac{\infty}{OC_1}.$$

Отношение обратных величин равно:

$$\frac{OA_1}{OA_x} : \frac{OB_1}{OB_x} : 0 = h : k : 0.$$

Итак, символ грани, параллельной третьей оси ( $hk0$ ).

Равным образом мы нашли бы, что символ грани, параллельной первой оси — ( $0kl$ ) и параллельной второй оси ( $h0l$ ).

*Символ грани, параллельной двум кристаллографическим осям, выражается единицей с двумя нолями.*

На рис. 172 грань  $A_xCFE$  параллельна второй и третьей осям (пересекает только первую ось). Число единичных отрезков этой грани по каждой оси равно:

$$\frac{OA_x}{OA_1}, \frac{\infty}{OB_1} \text{ и } \frac{\infty}{OC_1}.$$

Отношение обратных величин равно:

$$\frac{OA_1}{OA_x} : 0 : 0 = h : 0 : 0.$$

Сокращая на общего множителя  $h$  (или непосредственно на  $\frac{OA_1}{OA_x}$ ), получаем отношение индексов:

1:0:0. Символ грани (100). (Читается не сто, а один-ноль-ноль).

Равным образом символ грани, пересекающей только вторую ось, будет (010) и только третью (001).

На рис. 173 представлен многогранник ромбической сингонии дипирамидального вида симметрии ( $3G_2C3P$ ). За кристаллографические оси выбираем  $3G_2$ , за единичную грань  $p$ . Ее символ (111).

Грань  $p$  непосредственно пересекает только первую ось. Чтобы получить единичные отрезки по второй и третьей осям, мысленно (или

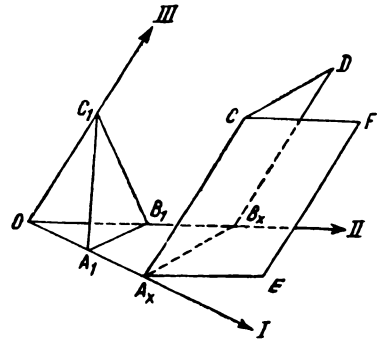


Рис. 172. Параметры граней, параллельных одной и двум кристаллографическим осям.

приложив линейку, картон и проч.) продолжаем грань до пересечения с этими осями. Получаем единичные отрезки —  $OA_1$ ,  $OB_1$  и  $OC_1$ .

Для определения символа грани  $k$ , переносим ее параллельно самой себе так, чтобы по третьей оси она отсекала единичный отрезок.

При переносе грани так, чтобы по одной из осей она отсекала единичный отрезок, отношение не меняется, количество же единичных отрезков по другим осям будет выражаться сразу же либо целыми числами, либо совсем простыми дробями, что облегчает определение индексов. Получим параметры грани  $k$  —  $A_k, B_k, C_k$ . Число единичных отрезков по первой и второй оси будет по 3, по третьей 1. На равное число единичных отрезков по первой и второй оси указывает одинаковый наклон к этим осям граней  $k$  и  $p$ . Отношение индексов грани  $k$  равно:

$$\frac{1}{3} : \frac{1}{3} : 1 = 1 : 1 : 3.$$

Символ грани  $k$  (113).

Грань  $q$  параллельна первой оси и одинаково с единичной гранью  $p$  наклонена ко второй и к третьей осям. Ее символ (011).

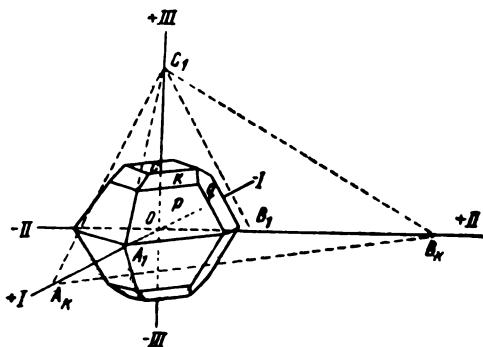


Рис. 173. Продолжение и перенос граней параллельно самим себе при определении отрезков на кристаллографических осях.

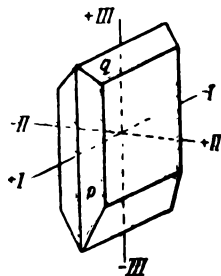


Рис. 174. Двухединичные грани  $p$  и  $q$ .

Грань  $s$  пересекает только третью ось, и ее символ (001).

Для определения единичных отрезков на кристаллографических осях не обязательно иметь грань, пересекающую все три оси. Такую грань могут заменить две грани, каждая из которых пересекает только две кристаллографические оси. На рис. 174 грань  $p$  пересекает только первую и вторую оси. Параметры этой грани мы можем принять за единичные отрезки по первой и второй оси. Тогда символ грани  $p$  будет (110).

Единичный отрезок по третьей оси может определить грань  $q$ . Перенесем ее параллельно самой себе так, чтобы на второй оси она отсекала известный уже единичный отрезок.

Параметр, отсекаемый при этом гранью  $q$  на третьей оси, и примем за единичный отрезок по этой оси. Символ грани  $q$  будет (011).

Единичные отрезки по всем трем осям определены, и ими измеряются параметры остальных граней, если они имеются.

*Грани, пересекающие только две кристаллографические оси и параметры которых принимаются за единицы измерения по этим осям, называются двухединичными.*

Различные грани одной простой формы каждого кристалла имеют одни и те же численные значения индексов (при выборе кристаллографических осей по правилам, изложенным в § 3).

В кристаллах низших сингоний у различных граней одной простой формы меняется лишь знак индекса.

Так, на рис. 173 грань  $k$  — одна из граней ромбической дипирамиды — имеет, как указывалось, символ  $(11\bar{3})$ . Левая верхняя грань той же формы имеет символ  $(\bar{1}1\bar{3})$ , правая нижняя —  $(11\bar{3})$ , левая нижняя —  $(1\bar{1}\bar{3})$ . Символы граней, параллельных перечисленным, состоят из тех же индексов, лишь с обратными знаками.

В кристаллах средних и высшей сингоний численные значения индексов граней одной и той же формы также сохраняются, но здесь при переходе от одной грани к другой может измениться как знак индекса, так и последовательность индексов. Рис. 175 может служить примером изменения последовательности одних и тех же индексов различных граней гексоктаэдра.

Вся простая форма целиком также обозначается символом. Символом всей простой формы служит символ одной из ее граней. Но этот символ ставится не в круглые скобки, а в фигурные. Символ ромбической дипирамиды грани  $p$  (рис. 173)  $\{111\}$ , ромбической дипирамиды  $k$   $\{11\bar{3}\}$  и т. д.

Индексы граней точно и безошибочно могут быть определены только после гониометрического исследования кристалла (стр. 58). Существуют точные графические и вычислительные методы определения символов граней после измерения кристалла на гониометре и точного нанесения проекций граней. С ними учащийся знакомится в специальном курсе «Гониометрия кристаллов».

В общем курсе кристаллографии для минералогических целей необходимо научиться связывать символы с формами. Для этого нет нужды определять обязательно численные значения индексов. Например в многограннике рис. 173 для грани  $k$  может быть дан вместо  $(11\bar{3})$  символ  $(hhl)$ , указывающий лишь на равенство первого и второго индексов.

Символ грани должен указывать на положение грани относительно кристаллографических осей, а именно: занимает ли грань общее (косое) положение относительно осей и отсекает на них неодинаковое число единичных отрезков или какое-либо частное положение, т. е. пересекает только две кристаллографические оси, или только одну, или отсекает на осях равное число единичных отрезков.

Если грань занимает общее положение относительно кристаллографических осей и отсекает на них неодинаковое число единичных отрезков, то индексы такой грани все различны и символ ее  $(hkl)$ . Символ с различными индексами —  $\{hkl\}$  — всегда отвечает общей форме.

Только в кубической сингонии общей простой форме отвечает исключительно данный общий тип символа —  $\{hkl\}$ . Во всех низших сингониях и во многих видах симметрии средних сингоний общие формы могут иметь и частные типы символов, перечисленные далее.

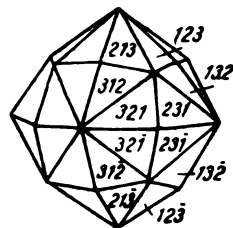


Рис. 175. Гексоктаэдр. Пример изменения последовательности и знаков индексов граней одной простой формы.

Во всех сингониях необходимо научиться отличать следующие частные типы символов для определения по ним простых форм:

$$\{0kl\}, \{h0l\}, \{hk0\}, \{100\}, \{010\}, \{001\};$$

в средних сингониях,<sup>1</sup> кроме указанных, еще

$$\{hhl\} \text{ и } \{011\}, \{101\}, \{110\}.$$

Наконец, в кубической сингонии, кроме всех указанных, необходимо научиться устанавливать типы символов  $\{hkk\}$  в отличие от  $\{hhl\}$  и  $\{111\}$ . В табл. 4—8 (стр. 159—163) указано, каким простым формам каждого вида симметрии отвечает каждый из указанных символов.

В минералогии часто отличают друг от друга одни и те же простые формы, если символы их меняются в зависимости от различного положения граней относительно кристаллографических осей. Отличаются эти формы и названием. Например в пинакоидальном виде симметрии триклинной сингонии пинакоид, грани которого пересекают все три кристаллографические оси, называется пинакоидом 4-го рода: в этом случае форма имеет символ  $\{hkl\}$  или  $\{hhl\}$ , или  $\{111\}$ ; пинакоид, грани которого параллельны оси I и символ формы  $\{0kl\}$  или  $\{011\}$ , называется пинакоидом 1-го рода; если грани параллельны оси II и символ формы  $\{h0l\}$ , или  $\{101\}$ , — пинакоидом 2-го рода; если грани параллельны оси III и символ  $\{hk0\}$  или  $\{110\}$ , — пинакоидом 3-го рода.

Если грань пинакоида пересекает только кристаллографическую ось I, получим символ  $\{100\}$  — 1-й пинакоид, ось II — символ  $\{010\}$  — 2-й пинакоид и, наконец, ось III — символ  $\{001\}$  — 3-й пинакоид.

Принцип, по которому даются названия простых форм в каждом из подобных случаев, легко усваиваются при рассмотрении табл. 4—8. Табл. 4—8 имеют силу лишь при надлежащей *установке* кристаллов, о чем речь идет в следующем параграфе. После ознакомления с установкой кристаллов, табл. 4—8 надлежит внимательно изучить, сопоставляя их данные с данными табл. 9 (стр. 164 и сл.).

### § 3. Установка кристаллов

*Установкой кристалла называется выбор кристаллографических осей и единичной грани, определяющей единицы измерения на каждой кристаллографической оси.*

Определенная, однозначная, установка кристаллов возможна лишь на основе их строения. Если известно строение кристалла, за кристаллографические оси принимаются в общем случае ряды с наиболее густым расположением структурных единиц (атомов, ионов, молекул). В частных случаях учет симметрии ведет к небольшим отклонениям от этого общего правила. Единицами измерения служат промежутки рядов, принятых за кристаллографические оси. Это — так называемая *структурная установка* кристаллов.

Далее излагаются правила установок, основанных лишь на внешней огранке кристаллов и на их симметрии. Правила эти в значительной мере условны, и установки, придаваемые кристаллам на основании

<sup>1</sup> О специфических особенностях символов в гексагональной и тригональной сингонии см. стр. 155.

этих правил, не являются однозначными. Иначе говоря, каждая установка может быть заменена другой установкой, столь же законной в отношении этих правил. Только в кристаллах кубической сингонии правила установок не условны. Они основаны исключительно на симметрии и ведут всегда к однозначной установке, отвечающей структурной.

Как при структурных установках, так и при обычных, описанных далее установках индексы граней одной и той же простой формы получают одинаковые числовые значения. При этом должно оставаться неизменным основное правило: *кристаллографические оси должны совпадать или быть параллельными рядам пространственной решетки*. На стр. 145 указано, как в кристаллическом многограннике находятся направления рядов пространственной решетки. За единичную грань также принимают какую-либо плоскую сетку пространственной решетки, беря для этого либо грань, присутствующую на кристалле, либо найденную на основании теорем 3, 4 и др. (стр. 105—107), либо найденную построениями при помощи закона Аюи (стр. 141) или чаще — закона Вейса (стр. 189).

Перейдем к правилам установки кристаллов каждой сингонии.

### Триклинная сингония

Оси и плоскости симметрии в кристаллах триклинной сингонии отсутствуют; поэтому *кристаллографические оси проводятся параллельно ребрам* (рис. 176, двуххромовокислый калий  $K_2Cr_2O_7$ ).

За III кристаллографическую ось обычно принимают ось наиболее развитой зоны, т. е. параллельную наибольшему числу граней, пересекающихся в параллельных ребрах (о зонах см. стр. 186—189).

В кристаллической решетке кристаллов триклинной сингонии не может быть перпендикулярных рядов; поэтому на кристаллах не может быть перпендикулярных друг к другу ребер. Все три угла между кристаллографическими осями косые. Все направления в кристаллах триклинной сингонии, в том числе и кристаллографические оси, единичны. Поэтому промежутки рядов, параллельных каждой кристаллографической оси, не равны друг другу, и не может быть грани, отсекающей на осях равные отрезки.

*За единичную принимается любая грань, пересекающая все три кристаллографические оси*. Как и все другие грани триклинной сингонии, это будут либо моноэдры, либо грани пинакоида [на рис. 176 единичную грань заменяют две двуединичные — (110) и (011)]. Другие примеры установок см. в табл. 9, виды симметрии 1 и 2 (стр. 164—165).

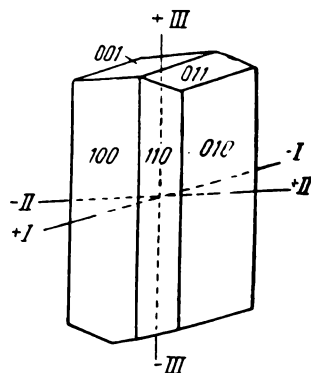


Рис. 176. В кристаллах триклинной сингонии кристаллографические оси проводятся параллельно ребрам.

### Моноклинные сингония

В кристаллах моноклиновой сингонии имеется либо одна  $G_2$ , либо одна  $P$ , либо и то и другое. *За вторую кристаллографическую ось принимается  $G_2$  или перпендикуляр к  $P$* . В пространствен-





отсекающих на этих осях равные отрезки. За единичную грань принимается любая грань, пересекающая все три кристаллографические оси.

Это будут грани ромбической дипирамиды или ромбической пирамиды, или ромбического тетраэдра.

На рис. 178 (двухлористая ртуть  $\text{HgCl}_2$ ) приведен пример установки кристаллов ромбической сингонии ромбодипирамидального вида симметрии. Другие примеры приведены в табл. 9, виды симметрии 6—8 (стр. 166—167).

### Тетрагональная сингония

В тетрагональной сингонии за третью кристаллографическую ось всегда принимается  $G_4$  или  $G_{i4}$  (вертикальная ось).

Наличие  $G_4$  или  $G_{i4}$  вызывает наличие перпендикулярных к ней: 1) плоской сетки пространственной решетки (теорема 4, стр. 106) и 2) двух лежащих в этой плоской сетке перпендикулярных друг

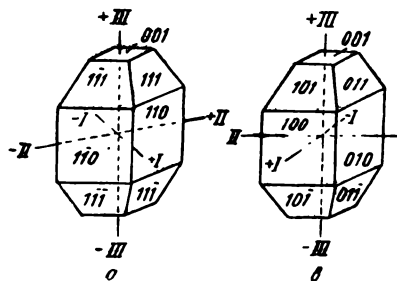


Рис. 179. Две равноправные установки кристаллов тетрагональной сингонии.

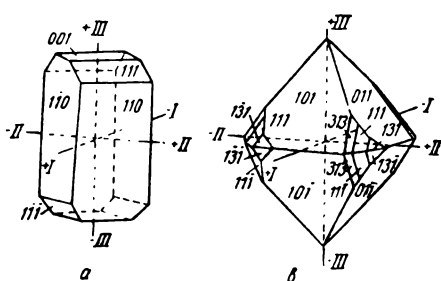


Рис. 180. В кристаллах тетрагональной сингонии за кристаллографическую ось III принимается  $G_4$  (а) или  $G_{i4}$  (б), за I и II —  $G_2$  (а) или направления, параллельные двум перпендикулярным ребрам (б).

к другу рядов с равными промежутками. На основании этого за первую и вторую кристаллические оси принимаются два симметрично равных перпендикулярных друг к другу и перпендикулярных к третьей оси направления (горизонтальные оси).

Этими направлениями служат две перпендикулярные друг к другу  $G_2$  или перпендикуляры к двум перпендикулярным друг к другу плоскостям симметрии, или два перпендикулярных друг к другу направления, параллельных ребрам кристалла.

За единичную принимается грань, пересекающая все три кристаллографические оси и отсекающая при этом на осях I и II равные отрезки.

На кристаллографической оси III не может быть равного им отрезка, так как  $G_4$  или  $G_{i4}$  — единичные направления. Единичными в кристаллах тетрагональной сингонии принимают грани тетрагональной дипирамиды, или тетрагональной пирамиды, или тетрагонального тетраэдра.

Рис. 179 показывает, что во многих случаях кристаллам тетрагональной сингонии может быть придана двоякая установка, в зависимости от того, какую пару равных взаимно перпендикулярных

направлений мы примем за кристаллографические оси I и II. Соответственно меняются при этом и символы граней.

На рис. 180, *a* дан пример установки кристалла тетрагонально-скаленоэдрического вида симметрии (мочевина  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ) и 180, *b* — тетрагонально-дипирамидального вида симметрии (минерал шеелит —  $\text{CaWO}_4$ ). Другие примеры см. в табл. 9, виды симметрии 14—20 (стр. 170—173).

### Кубическая сингония

В кристаллах кубической сингонии имеются всегда три равные взаимно перпендикулярные направления, связанные тройными осями симметрии. Эти направления  $3C_4$  или  $3C_2$ .

За кристаллографические оси в кристаллах кубической сингонии принимаются три равные взаимно перпендикулярные направления —  $3C_4$  или, при отсутствии последних,  $3C_2$ .

В кристаллах кубической сингонии всегда имеются  $4C_3$ , одинаково наклоненные к  $3C_4$  или  $3C_2$ , а следовательно, имеются и плоские

сетки, перпендикулярные к каждой  $C_3$  и отсекающие равные отрезки на кристаллографических осях. Этим плоским сеткам отвечают возможные грани октаэдра или тетраэдра.

За единичные грани в кристаллах кубической сингонии принимаются грани октаэдра или тетраэдра.

Пример установки кристаллов гексоктаэдрического вида симметрии кубической сингонии представлен на рис. 181, *a*

Рис. 181. В кристаллах кубической сингонии кристаллографические оси совмещаются с  $3C_4$  (а) или с  $3C_2$  (б).

(минерал анальцит  $\text{NaAl}[\text{SiO}_3]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) и пентагон-трететраэдрического — на рис. 181, *b* [азотнокислый свинец  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ]. Другие примеры см. в табл. 9, виды симметрии 28—32 (стр. 176—179).

Единичные отрезки в кристаллах кубической сингонии, как указано, по всем трем кристаллографическим осям равны. Поэтому при определении индексов граней отпадает необходимость определять число единичных отрезков, отсекаемых гранью на осях.

В двойных отношениях

$$\frac{OA_x}{OA_1} : \frac{OB_x}{OB_1} : \frac{OC_x}{OC_1}$$

знаменатели сокращаются, так как

$$OA_1 = OB_1 = OC_1.$$

Таким образом для определения индексов достаточно найти отношение параметров данной грани и, не определяя числа единичных отрезков, взять отношение обратных величин:

$$\frac{1}{OA_x} : \frac{1}{OB_x} : \frac{1}{OC_x} = h : k : l.$$

Так, например, в многограннике рис. 181, *a* символ грани тетрагон-триоктаэдра (211) определяем следующим образом. Эта грань отсекает на кристаллографической оси I параметр в два раза меньший, чем на II и на III. Принимаем параметры по оси II и III за единицы. Получаем отношение параметров:

$$\frac{1}{2} : 1 : 1$$

Берем отношение обратных величин:

$$2 : 1 : 1.$$

Символ (211).

То же самое получим, конечно, если примем за единицу параметр грани по первой оси. Получим отношение параметров:

$$1 : 2 : 2.$$

Обратное отношение

$$1 : \frac{1}{2} : \frac{1}{2} = 2 : 1 : 1.$$

### Тригональная и гексагональная сингонии

В кристаллах тригональной и гексагональной сингоний в плоскости, перпендикулярной к  $G_3$ , или  $G_6$ , или  $G_{12}$ , имеются всегда три симметрично

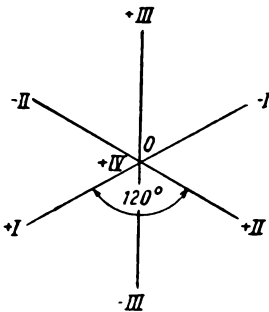


Рис. 182. Кристаллографические оси в кристаллах гексагональной и тригональной сингоний.

равных направления под углом  $60^\circ$  друг к другу, совпадающих или параллельных трем рядам пространственной решетки с равными промежутками. В связи с этим в кристаллах тригональной и гексагональной сингоний принято брать не три кристаллографические оси, как в других сингониях, а четыре, и символы граней выражают не тремя, а четырьмя индексами.

*Кристаллографическая ось IV совмещается с  $G_3$ ,  $G_6$  или  $G_{12}$  (вертикальная ось).* Кристаллографические оси I, II и III (горизонтальные) либо совмещаются с  $3G_2$ , либо с перпендикулярами к  $3P$ , либо берутся в плоскостях симметрии (на основании теорем стр. 103—108), либо, наконец, при отсутствии двойных осей и плоскостей симметрии проводятся параллельно возможным ребрам кристалла.

Положительные концы трех горизонтальных осей берутся через  $120^\circ$  против часовой стрелки, как это изображено на рис. 182.

За единичную принимается грань, отсекающая на двух горизонтальных кристаллографических осях равные отрезки (на оси IV отрезок, не равный им, так как  $G_3$ ,  $G_6$  и  $G_{12}$  — единичные направления).

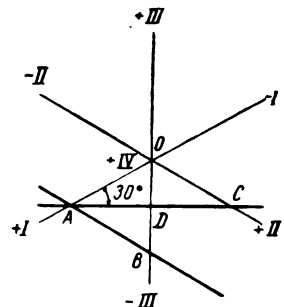


Рис. 183. В кристаллах гексагональной и тригональной сингоний за единичную грань принимается либо грань, параллельная одной из горизонтальных осей (AB), либо грань, отсекающая равные отрезки на двух из горизонтальных осей (AC).

Единичными являются здесь грани следующих простых форм: гексагональной дипирамиды или гексагональной пирамиды, или тригональной дипирамиды, или тригональной пирамиды, или ромбоэдра.

Как видно из рис. 183, грань не может отсекает равные отрезки на всех трех горизонтальных осях. Равные отрезки могут быть отсечены гранью только на двух осях и при этом двояким образом:

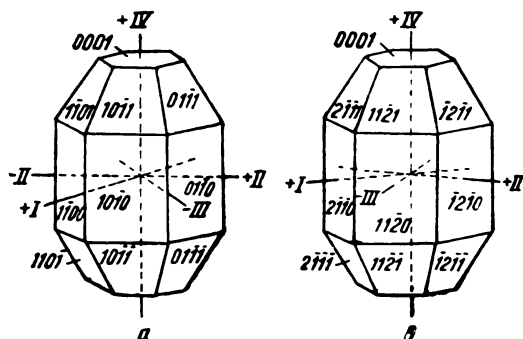


Рис. 184. Две равноправные установки кристаллов гексагональной сингонии.

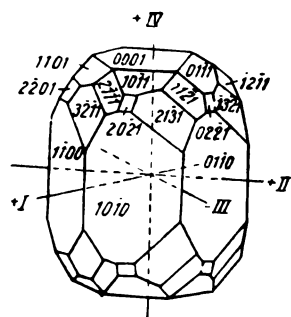


Рис. 185. Пример установки кристаллов гексагональной сингонии.

1) Грань  $AB$  (рис. 183) отсекает равные отрезки на двух соседних осях: на положительном конце одной оси и отрицательном — другой.

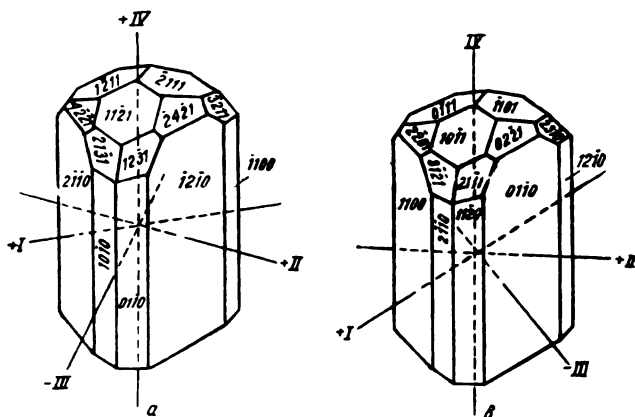


Рис. 186. Две равноправные установки кристаллов тригональной сингонии (турмалин).

В этом случае грань параллельна третьей горизонтальной оси ( $AB \parallel II$ ). Символ единичной грани в этом случае  $(10\bar{1}1)$ . (Ср. рис. 184, а и рис. 185).

2) Грань  $AC$  (рис. 183) отсекает равные отрезки на двух несоседних горизонтальных осях. В этом случае отрезок, отсекаемый гранью на горизонтальной оси III, проходящей между двумя первыми, в два раза меньше отрезков на первых двух. Это ясно из того, что в прямоугольном треугольнике  $AOD$  катет  $OD$  лежит против угла в  $30^\circ$ , а следовательно, он равен половине гипотенузы  $OA$  ( $OD = \frac{1}{2} OA = \frac{1}{2} OC$ ).

Символ единичной грани в этом случае будет  $(11\bar{2}1)$ . (Ср. рис. 184, *b* и рис. 186, *a*).

Таким образом, в кристаллах тригональной и гексагональной сингонии только четвертый индекс единичной грани всегда единица; из первых трех — два индекса единицы, а третий — либо 0, либо 2. На кристалле, изображенном на рис. 185 [минерал апатит  $\text{Ca}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ ], за единичную можно с одинаковым правом принять и грань  $(10\bar{1}1)$  и грань  $(11\bar{2}1)$ .

Другие грани с равными промежутками по двум горизонтальным осям получают символ  $(h0\bar{h}l)$  (из первых трех индексов два равны, третий — ноль); например  $(20\bar{2}1)$  (рис. 185), или  $(hh\bar{2}hl)$  (из первых трех индексов два равны, третий вдвое больше), например  $(42\bar{2}1)$  (рис. 186, *a*).

Соответствующие грани, параллельные кристаллографической оси IV, т. е. грани призм, имеют символы  $(10\bar{1}0)$  (рис. 184, *a*, 185) или  $(11\bar{2}0)$  (рис. 184, *b* и др.).

В общем случае при неравенстве параметров по горизонтальным осям, получаем символы граней общего типа  $(hik\bar{l})$ , например  $(21\bar{3}1)$  (рис. 185) и для граней призмы  $(hik\bar{0})$ .

На рис. 184, *a* и *b* представлен пример двух совершенно равноправных установок. В том и другом случае за горизонтальные кристаллографические оси приняты три из шести  $G_2$ , перпендикулярных к  $G_6$ . Мы видим, как при этом одни и те же простые формы получают различные символы.

Встречаются, наоборот, случаи, когда две различные формы получают при изменении установки один и тот же символ.

На рис. 186, *a* и *b* представлены две установки кристаллов турмалина. На рис. 186, *a* горизонтальные кристаллографические оси проведены в плоскостях симметрии, на рис. 186, *b* — перпендикулярно к плоскостям симметрии.

В первом случае символ  $\{01\bar{1}0\}$  получает форма гексагональной призмы, во втором — тригональной призмы; символ  $\{21\bar{1}0\}$  при первой установке имеет форма тригональной призмы, при второй — гексагональной.

Другие подобные случаи приведены в табл. 5 (№№ 11 и 13) и 7 (№ 25).

Рассматривая все символы граней в указанных примерах, легко убедиться, что алгебраическая сумма первых трех индексов каждой грани в кристаллах тригональной и гексагональной сингонии равна нулю. Например, на рис. 185 имеем для грани  $(10\bar{1}1)$ :  $1 + 0 - 1 = 0$ , для грани  $(1\bar{3}21)$ :  $-1 + 3 - 2 = 0$ , и т. д.

Эта теорема может быть доказана в общем виде.

Пусть дана какая-либо грань с символом  $(P_1P_2P_3P_4)$ . Докажем, что  $P_1 + P_2 + P_3 = 0$ . Пусть (рис. 187) на трех горизонтальных осях эта грань соответственно отсекает отрезки  $OA$ ,  $OB$  и  $OC$  (по оси III отрицательный отрезок). Так как единицы измерения по каждой горизонтальной оси равны, имеем:

$$P_1 : P_2 : P_3 = \frac{1}{OA} : \frac{1}{OB} : -\frac{1}{OC}.$$

Отсюда

$$P_1 = \frac{K}{OA}, \quad P_2 = \frac{K}{OB} \quad \text{и} \quad P_3 = -\frac{K}{OC},$$

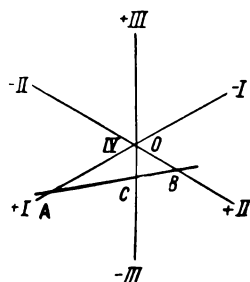


Рис. 187. В кристаллах гексагональной и тригональной сингоний сумма первых трех индексов каждой грани равна нулю.

где  $K$  — коэффициент пропорциональности.

$$\frac{1}{OA} = \frac{P_1}{K}, \quad \frac{1}{OB} = \frac{P_2}{K} \quad \text{и} \quad \frac{1}{OC} = -\frac{P_3}{K}.$$

Далее:

$$\text{пл. } \triangle AOB = \text{пл. } \triangle BOC + \text{пл. } \triangle AOC;$$

$$\text{пл. } \triangle AOB = \frac{1}{2} OA \cdot OB \cdot \sin 120^\circ = \frac{1}{2} OA \cdot OB \cdot \sin 60^\circ;$$

$$\text{пл. } \triangle BOC = \frac{1}{2} OB \cdot OC \cdot \sin 60^\circ$$

и

$$\text{пл. } \triangle AOC = \frac{1}{2} OA \cdot OC \cdot \sin 60^\circ.$$

Отсюда

$$OA \cdot OB = OB \cdot OC + OA \cdot OC.$$

Разделив каждый член равенства на произведение  $(OA \cdot OB \cdot OC)$ , получим:

$$\frac{1}{OC} = \frac{1}{OA} + \frac{1}{OB}.$$

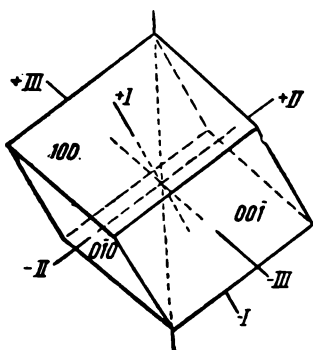


Рис. 188. Особая установка кристаллов тригональной сингонии.

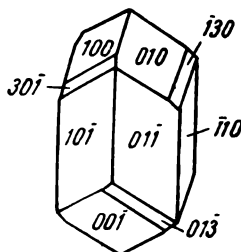


Рис. 189. Пример особой тригональной установки (диоптаз).

Подставляя вместо каждого члена их выражения через индексы, получим:

$$-\frac{P_3}{K} = \frac{P_1}{K} + \frac{P_2}{K}$$

или

$$-P_3 = P_1 + P_2,$$

т. е.

$$P_1 + P_2 + P_3 = 0,$$

что и требовалось доказать

Пользуясь этой теоремой, очень удобно, найдя первые два индекса, как отношение величин, обратных числу единичных отрезков, делаемых гранями на осях I и II, третий индекс определить как сумму двух первых с обратным знаком.

Очень часто в кристаллах тригональной сингонии за кристаллографические оси выбираются три симметрично равных направления, параллельных возможным ребрам кристалла и расположенных под равными косыми углами относительно  $G_3$  (рис. 188). При этой установке мы имеем три кристаллографические оси, как и в других сингониях, кроме гексагональной. Символы граней состоят из трех индексов.

За единичную грань принимается возможная грань, перпендикулярная к  $G_3$ , т. е. грань пинакоида или моноэдра. Единицы измерения по каждой оси равны друг другу, как и в кристаллах кубической сингонии.

Таблица 4  
Символы и названия простых форм кристаллов низших сингоний

Сингонии	Виды симметрии	$\{hkl\}$ $\{hhl\}$ $\{111\}$	$\{0kl\}$ $\{011\}$	$\{h0l\}$ $\{101\}$	$\{hk0\}$ $\{110\}$	$\{100\}$	$\{010\}$	$\{001\}$
Трикли- нная	1. Монокриче- ский	Моноэдр 4-го рода	Моноэдр 1-го рода	Моноэдр 2-го рода	Моноэдр 3-го рода	1-й моноэдр	2-й моноэдр	3-й моноэдр
	2. Пинакоидаль- ный $C$	Пинакоид 4-го рода	Пинакоид 1-го рода	Пинакоид 2-го рода	Пинакоид 3-го рода	1-й пина- коид	2-й пина- коид	3-й пина- коид
Моно- клинная	3. Диздрический осевой $G_2$	Диздр 4-го рода	Диздр 1-го рода	Пинакоид 2-го рода	Диздр 3-го рода	1-й пина- коид	2-й моноэдр	3-й пина- коид
	4. Диздрический безосный $P$	Диздр 4-го рода	Диздр 1-го рода	Моноэдр 2-го рода	Диздр 3-го рода	1-й моноэдр	2-й пина- коид	3-й моноэдр
	5. Призматический $G_2CP$	Ромбическая призма 4-го рода	Ромбическая призма 1-го рода	Пинакоид 2-го рода	Ромбическая призма 3-го рода	1-й пина- коид	2-й пина- коид	3-й пина- коид
Ромби- ческая	6. Ромбопирами- дальный $G_22P$	Ромбическая пирамида	Диздр 1-го рода	Диздр 2-го рода	Ромбическая призма 3-го рода	1-й пина- коид	2-й пина- коид	Моноэдр
	7. Ромботетраэдр- ический $3G_2$	Ромбический тетраэдр	Ромбическая призма 1-го рода	Ромбическая призма 2-го рода	Ромбическая призма 3-го рода	1-й пина- коид	2-й пина- коид	3-й пина- коид
	8. Ромбодипирами- дальный $3G_2C3P$	Ромбическая дипирамида	Ромбическая призма 1-го рода	Ромбическая призма 2-го рода	Ромбическая призма 3-го рода	1-й пина- коид	2-й пина- коид	3-й пина- коид

Таблица 5  
Символы и названия простых форм кристаллов тригональной сингонии

Виды симметрии	$\{h\bar{k}l\}$	$\{h0\bar{l}\}$ $\{10\bar{1}1\}$	$\{h\bar{h}2\bar{l}\}$ $\{11\bar{2}1\}$	$\{h\bar{k}l0\}$	$\{10\bar{1}0\}$	$\{11\bar{2}0\}$	$\{0001\}$
9. Тригонально-пирамидальный $G_3$	Тригональная пирамида 3-го рода	Тригональная пирамида 1-го рода	Тригональная пирамида 2-го рода	Тригональная пирамида 3-го рода	Тригональная пирамида 1-го рода	Тригональная пирамида 2-го рода	Моноэдр
10. Ромбоэдрический $G_3C (G_4)$	Ромбоэдр 3-го рода	Ромбоэдр 1-го рода	Ромбоэдр 2-го рода	Гексагональная пирамида 3-го рода	Гексагональная пирамида 1-го рода	Гексагональная пирамида 2-го рода	Пинакoid
11. Дитригонально-пирамидальный $G_33P$	Дитригональная пирамида	Тригональная пирамида <sup>1</sup> 1-го рода. Гексагональная пирамида <sup>2</sup> 1-го рода	Гексагональная пирамида <sup>1</sup> 2-го рода. Тригональная пирамида <sup>2</sup> 2-го рода	Дитригональная пирамида	Тригональная пирамида <sup>1</sup> 1-го рода. Гексагональная пирамида <sup>2</sup> 1-го рода	Гексагональная пирамида <sup>1</sup> 2-го рода. Тригональная пирамида <sup>2</sup> 2-го рода	Моноэдр
12. Тригонально-трапецоэдрический $G_33G_2$	Тригональный трапецоэдр	Ромбоэдр 1-го рода	Тригональная дипирамида 2-го рода	Дитригональная пирамида	Гексагональная пирамида 1-го рода	Тригональная пирамида 2-го рода	Пинакoid
13. Тригонально-скеленоэдрический $G_3 (G_4) 3C_2 3P$	Тригональный скеленоэдр	Ромбоэдр <sup>1</sup> 1-го рода. Гексагональная дипирамида <sup>2</sup> 1-го рода	Гексагональная дипирамида <sup>1</sup> 2-го рода. Ромбоэдр <sup>2</sup> 2-го рода	Дигексагональная пирамида	Гексагональная пирамида 1-го рода	Гексагональная пирамида 2-го рода	Пинакoid

<sup>1</sup> За горизонтальные кристаллографические оси приняты перпендикуляры к плоскостям симметрии.  
<sup>2</sup> За горизонтальные кристаллографические оси приняты направления в плоскостях симметрии.



Таблица 6

Символы и названия простых форм кристаллов тетрагональной симметрии

Виды симметрии	$\{hkt\}$	$\{hhl\}$ $\{111\}$	$\{h0l\}$ $\{0kl\}$ $\{101\}$ $\{011\}$	$\{hk0\}$	$\{110\}$	$\{010\}$ $\{100\}$	$\{001\}$
14. Тетрагонально-пирамидалный $G_4$	Тетрагональная пирамида 3-го рода	Тетрагональная пирамида 1-го рода	Тетрагональная пирамида 2-го рода	Тетрагональная пирамида 3-го рода	Тетрагональная пирамида 1-го рода	Тетрагональная пирамида 2-го рода	Моноэдр
15. Тетрагонально-тетраэдрический $G_{4i}$	Тетрагональный тетраэдр 3-го рода	Тетрагональный тетраэдр 1-го рода	Тетрагональный тетраэдр 2-го рода	Тетрагональная пирамида 3-го рода	Тетрагональная пирамида 1-го рода	Тетрагональная пирамида 2-го рода	Пинаконт
16. Тетрагонально-дипирамидалный $G_4CP$	Тетрагональная дипирамида 3-го рода	Тетрагональная дипирамида 1-го рода	Тетрагональная дипирамида 2-го рода	Тетрагональная пирамида 3-го рода	Тетрагональная пирамида 1-го рода	Тетрагональная пирамида 2-го рода	Пинаконт
17. Дитетрагонально-пирамидалный $G_4P$	Дитетрагональная пирамида	Тетрагональная пирамида 1-го рода	Тетрагональная пирамида 2-го рода	Дитетрагональная пирамида	Тетрагональная пирамида 1-го рода	Тетрагональная пирамида 2-го рода	Моноэдр
18. Тетрагонально-скеленоэдрический $G_{4i}^2G_22P$	Тетрагональный скеленоэдр	Тетрагональный тетраэдр 1-го рода	Тетрагональная дипирамида 2-го рода	Дитетрагональная пирамида	Тетрагональная пирамида 1-го рода	Тетрагональная пирамида 2-го рода	Пинаконт
19. Тетрагонально-трапецоэдрический $G_4G_2$	Тетрагональный трапецоэдр	Тетрагональная дипирамида 1-го рода	Тетрагональная дипирамида 2-го рода	Дитетрагональная пирамида	Тетрагональная пирамида 1-го рода	Тетрагональная пирамида 2-го рода	Пинаконт
20. Дитетрагонально-дипирамидалный $G_4G_2C_5P$	Дитетрагональная дипирамида	Тетрагональная дипирамида 1-го рода	Тетрагональная дипирамида 2-го рода	Дитетрагональная пирамида	Тетрагональная пирамида 1-го рода	Тетрагональная пирамида 2-го рода	Пинаконт

Т а б л и ц а 7

Символы и названия простых форм кристаллов гексагональной сингонии

Виды симметрии	$\{hk\ell\}$	$\{h0\ell\}$ $\{10\bar{1}1\}$	$\{h\bar{2}h\ell\}$ $\{11\bar{2}1\}$	$\{hk\bar{h}0\}$	$\{10\bar{1}0\}$	$\{11\bar{2}0\}$	$\{0001\}$
21. Гексагонально-пирамидальный $C_6$	Гексагональная пирамида 3-го рода	Гексагональная пирамида 1-го рода	Гексагональная пирамида 2-го рода	Гексагональная пирамида 3-го рода	Гексагональная пирамида 1-го рода	Гексагональная пирамида 2-го рода	Моноэдр
22. Тригонально-дипирамидальный $(C_{4h}) C_3P$	Тригональная дипирамида 3-го рода	Тригональная дипирамида 1-го рода	Тригональная дипирамида 2-го рода	Тригональная пирамида 3-го рода	Тригональная пирамида 1-го рода	Тригональная пирамида 2-го рода	Пинакоид
23. Гексагонально-дипирамидальный $C_6CP$	Гексагональная дипирамида 3-го рода	Гексагональная дипирамида 1-го рода	Гексагональная дипирамида 2-го рода	Гексагональная пирамида 3-го рода	Гексагональная пирамида 1-го рода	Гексагональная пирамида 2-го рода	Пинакоид
24. Дигексагонально-пирамидальный $C_6bP$	Дигексагональная пирамида	Гексагональная пирамида 1-го рода	Гексагональная пирамида 2-го рода	Дигексагональная пирамида	Гексагональная пирамида 1-го рода	Гексагональная пирамида 2-го рода	Моноэдр
25. Дитригонально-дипирамидальный $(C_{4h}) C_3C_2AP$	Дитригональная дипирамида	Гексагональная дипирамида 1-го рода Тригональная дипирамида 2-го рода	Тригональная дипирамида 2-го рода Гексагональная дипирамида 2-го рода	Дитригональная пирамида	Гексагональная пирамида 1-го рода Тригональная пирамида 1-го рода	Тригональная пирамида 2-го рода Гексагональная пирамида 2-го рода	Пинакоид
26. Гексагонально-трапецоэдрический $C_6bC_2$	Гексагональный трапецоэдр	Гексагональная дипирамида 1-го рода	Гексагональная дипирамида 2-го рода	Дигексагональная пирамида	Гексагональная пирамида 1-го рода	Гексагональная пирамида 2-го рода	Пинакоид
27. Дигексагонально-дипирамидальный $C_6bC_2CP$	Дигексагональная дипирамида	Гексагональная дипирамида 1-го рода	Гексагональная дипирамида 2-го рода	Дигексагональная пирамида	Гексагональная пирамида 1-го рода	Гексагональная пирамида 2-го рода	Пинакоид

1 За горизонтальные кристаллографические оси приняты двойные оси симметрии (в плоскостях симметрии).

2 За горизонтальные кристаллографические оси приняты перпендикуляры к плоскостям симметрии.

Т а б л и ц а 8

Символы и названия простых форм кристаллов кубической сингонии

Виды симметрии	$\{hkl\}$	$\{hhl\}$ $h > l$	$\{hkk\}$ $h > k$	$\{111\}$	$\{hk0\}$	$\{110\}$	$\{100\}$
28. Пентагон-тригетраэдрический $3C_24C_3$	Пентагон-тригетраэдр	Тетрагон-тригетраэдр	Тригон-тригетраэдр	Тетраэдр	Пентагон-декаэдр	Ромбододекаэдр	Куб (гексаэдр)
29. Дидодекаэдрический $3C_24C_3C_2$	Дидодекаэдр	Тригон-триоктаэдр	Тетрагон-триоктаэдр	Октаэдр	Пентагон-декаэдр	Ромбододекаэдр	Куб (гексаэдр)
30. Гекстетраэдрический $3C_2(3C_4)4C_36C_2$	Гекстетраэдр	Тетрагон-тригетраэдр	Тригон-тригетраэдр	Тетраэдр	Тетрагексаэдр	Ромбододекаэдр	Куб (гексаэдр)
31. Пентагон-триоктаэдрический $3C_44C_36C_2$	Пентагон-триоктаэдр	Тригон-триоктаэдр	Тетрагон-триоктаэдр	Октаэдр	Тетрагексаэдр	Ромбододекаэдр	Куб (гексаэдр)
32. Гексоктаэдрический $3C_44C_36C_2C_3$	Гексоктаэдр	Тригон-триоктаэдр	Тетрагон-триоктаэдр	Октаэдр	Тетрагексаэдр	Ромбододекаэдр	Куб (гексаэдр)

Т а б

Сингония	Вид симметрии	Возможные простые формы и их проекции
Триклинная (Моноклирная)	1. Моноэдрический (Примитивный) ( $G_1$ )	Моноэдры
	2. Пинакоидальный (Инверсионно-примитивный) ( $G_{H1} = C$ )	Пинакоиды (1, 2, 3, 4) 
Моноклинная (Моноклирная)	3. Диэдрический осевой (Примитивный) $G_2$	Диэдры (1, 2, 3) Моноэдры (4, 5) Пинакоиды (6, 7) 
	4. Диэдрический безосный (Инверсионно-примитивный) ( $G_{H2} = P$ )	Диэдры (1, 2, 3) Моноэдры (4) Пинакоид (5) 

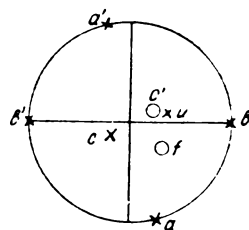
лица 9

## Примеры комбинационных форм и их проекции

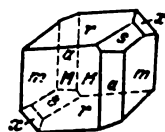
Кислая праввиннокислая стронциевая соль  
 $[\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{H}]_2\text{Sr} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$



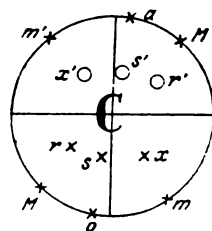
$a$ — моноэдр	$\{100\}$
$a'$ »	$\{\bar{1}00\}$
$b$ »	$\{010\}$
$b'$ »	$\{0\bar{1}0\}$
$c$ »	$\{001\}$
$c'$ »	$\{00\bar{1}\}$
$u$ »	$\{\bar{1}12\}$
$f$ »	$\{101\}$



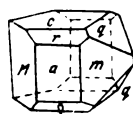
Аксинит  $\text{H}(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{B}(\text{SiO}_4)_4$



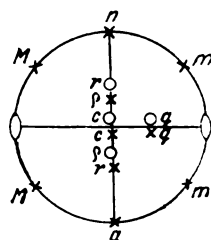
$a$ — пинакоид	$\{100\}$
$m$ »	$\{110\}$
$M$ »	$\{1\bar{1}0\}$
$r$ »	$\{111\}$
$s$ »	$\{101\}$
$x$ »	$\{111\}$



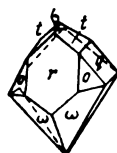
Правая винная кислота  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$



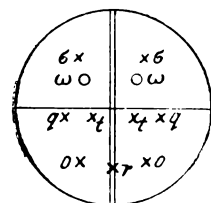
$a$ пинакоид	$\{110\}$
$c$ »	$\{001\}$
$r$ »	$\{101\}$
$s$ »	$\{10\bar{1}\}$
$m$ диэдр	$\{110\}$
$M$ »	$\{1\bar{1}0\}$
$q$ »	$\{011\}$

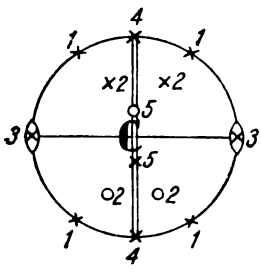
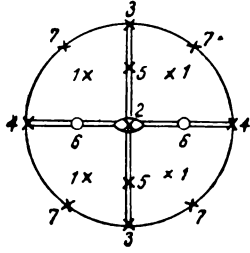
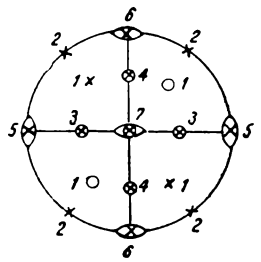
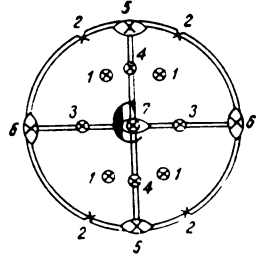


Водный метасиликат натрия  $\text{SiO}_3\text{Na}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

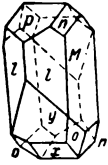


$o$ — диэдр	$\{111\}$
$t$ »	$\{012\}$
$q$ »	$\{011\}$
$\omega$ »	$\{111\}$
$\sigma$ »	$\{\bar{1}11\}$
$r$ моноэдр	$\{102\}$

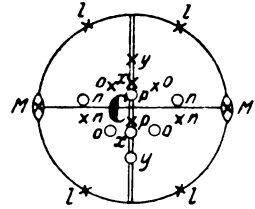
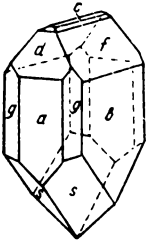


Сингония	Вид симметрии	Возможные простые формы и их проекции
Моноклинная (Монодигирная)	5. Призматический (Центральный) $G_2CP$	Ромбические призмы (1, 2) Пинакоиды (3, 4, 5) 
Ромбическая (Тридигирная)	6. Ромбо-пирамидальный (Планальный) $G_22P$	Ромбические пирамиды (1) Моноэдры (2) Пинакоиды (3, 4) Диэдры (5, 6) Ромбические призмы (7) 
	7. Ромбо-тетраэдрический (Аксиальный) $3G_2$	Ромбические тетраэдры (1) Ромбические призмы (2, 3, 4) Пинакоиды (5, 6, 7) 
	8. Ромбо-дипирамидальный (Аксиально-центральный) $3G_2C3P$	Ромбические дипирамиды (1) Ромбические призмы (2, 3, 4) Пинакоиды (5, 6, 7) 

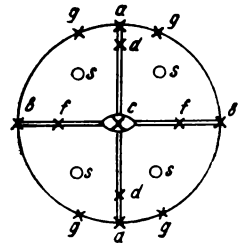
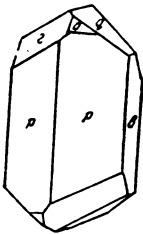
## Примеры комбинационных форм и их проекции

Ортоклаз  $\text{Si}_3\text{O}_8\text{AlK}$ 

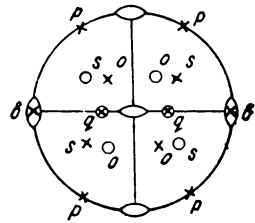
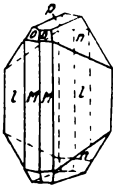
- $M$  — пинакоид  $\{010\}$   
 $P$  » »  $\{001\}$   
 $x$  » »  $\{101\}$   
 $y$  » »  $\{201\}$   
 $l$  — ромбическая  
 призма  $\{110\}$   
 $o$  » »  $\{1\bar{1}1\}$   
 $n$  » »  $\{021\}$

Каламин  $\text{SiO}_3 \cdot (\text{ZnOH})_2$ 

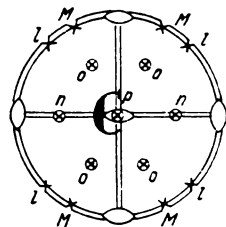
- $a$  — пинакоид  $\{100\}$   
 $b$  » »  $\{010\}$   
 $c$  — моноэдр  $\{001\}$   
 $g$  — ромбическая  
 призма  $\{110\}$   
 $s$  — ромбическая  
 пирамида  $\{121\}$   
 $d$  — диэдр  $\{301\}$   
 $f$  — диэдр  $\{031\}$

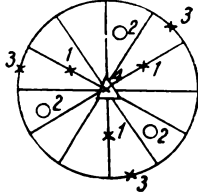
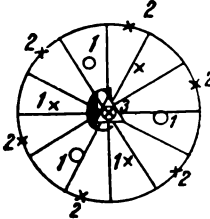
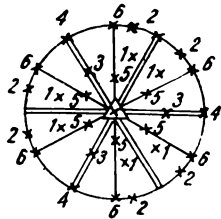
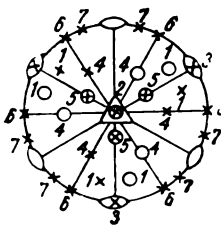
Муравьинокислый стронций  $\text{Sr}(\text{CHO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 

- $o$  — ромбический  
 тетраэдр  $\{111\}$   
 $s$  » »  $\{1\bar{2}1\}$   
 $p$  — ромбическая  
 призма  $\{110\}$   
 $q$  » »  $\{011\}$   
 $b$  — пинакоид  $\{010\}$

Топаз  $\text{Al}(\text{F}, \text{OH})_2\text{AlSiO}_4$ 

- $M$  — ромбическая  
 призма  $\{110\}$   
 $l$  » »  $\{120\}$   
 $n$  » »  $\{021\}$   
 $o$  — ромбическая  
 дипирамида  $\{111\}$   
 $p$  — пинакоид  $\{001\}$



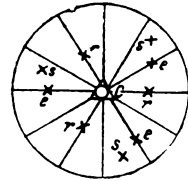
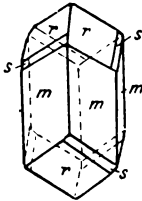
Сингония	Вид симметрии	Возможные простые формы и их проекции
Тригональная (Тригирная)	9. Тригонально-пирамидальный (Примитивный) $G_3$	Тригональные пирамиды (1, 2) Тригональные призмы (3) Моноэдр (4) 
	10. Ромбоэдрический (Инверсионно-примитивный) $G_3C(G_{3i})$	Ромбоэдры (1) Гексагональные призмы (2) Пинакоид (3) 
	11. Дитригонально-пирамидальный (Планальный) $G_33P$	Дитригональные пирамиды (1) Дитригональные призмы (2) Тригональные пирамиды (3) Тригональные призмы (4) Гексагональные пирамиды (5) Гексагональные призмы (6) Моноэдр (7) 
	12. Тригонально-трапецоэдрический (Аксиальный) $G_33G_2$	Тригональные трапецоэдры (1) Пинакоид (2) Тригональные призмы (3) Ромбоэдры (4) Тригональные дипирамиды (5) Гексагональные призмы (6) Дитригональные призмы (7) 



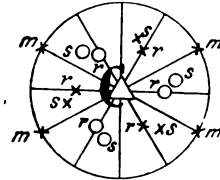
## Примеры комбинационных форм и их проекции

Иоднокислый натрий  $\text{Na}_2\text{J}_2\text{O}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 

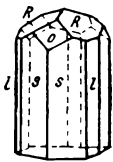
- $r$  — тригональная пирамида  $\{10\bar{1}1\}$   
 $e$  — тригональная пирамида  $\{02\bar{2}1\}$   
 $s$  — тригональная пирамида  $\{21\bar{3}1\}$   
 $c$  — моноэдр  $\{0001\}$

Диоптаз  $\text{CuH}_2\text{SiO}_4$ 

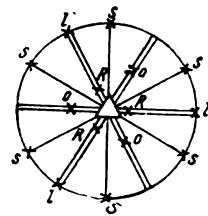
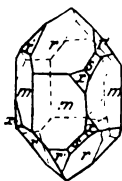
- $m$  — гексагональная призма  $\{1120\}$   
 $r$  — ромбоэдр  $\{0\bar{2}1\}$   
 $s$  — ромбоэдр  $\{1.14.13.6\}$



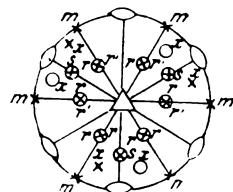
Турмалин  $\text{Si}_8\text{O}_{38}(\text{B} \cdot \text{OH})_4\text{R}_3\text{Al}_6$   
 где  $\text{R} = \text{Al}_2, \text{Mg}_3, \text{Fe}_3, \text{K}_6, \text{Li}_6, \text{Na}^9, \text{H}_6$

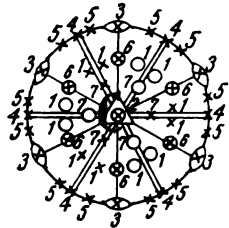
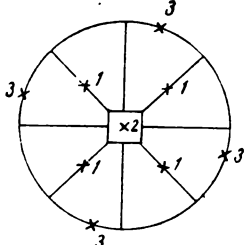
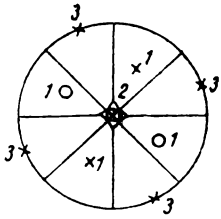
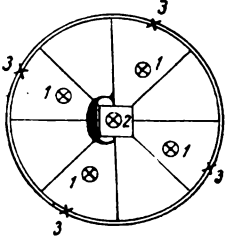


- $R$  — тригональная пирамида  $\{10\bar{1}1\}$   
 $o$  — тригональная пирамида  $\{02\bar{2}1\}$   
 $l$  — тригональная призма  $\{1010\}$   
 $s$  — гексагональная призма  $\{11\bar{2}0\}$

Кварц  $\text{SiO}_2$ 

- $m$  — гексагональная призма  $\{10\bar{1}0\}$   
 $r$  — ромбоэдр  $\{1011\}$   
 $r'$  — »  $\{01\bar{1}1\}$   
 $s$  — тригональная дипирамида  $\{1121\}$   
 $x$  — тригональный трапецоэдр  $\{51\bar{6}1\}$

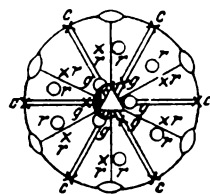
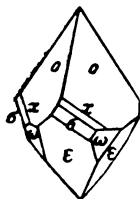


Сингония	Вид симметрии	Возможные простые формы и их проекции
Тригональная (Тригирная)	13 Дитригонально-скаленоэдрический (Аксиально-центральный) $G_3(G_{i3})3G_2C3P$	<p>Дитригональные скаленоэдры (1)  Пинакоид (2)  Гексагональные призмы (3, 4)  Дигексагональные призмы (5)  Гексагональные пирамиды (6)  Ромбоэдры (7)</p> 
Тетрагональная (Тетрагирная)	14. Тетрагонально-пирамидальный (Примитивный) $G_4$	<p>Тетрагональные пирамиды (1)  Моноэдр (2)  Тетрагональные призмы (3)</p> 
	15. Тетрагонально-тетраэдрический (Инверсионно-примитивный) $G_{i4}$	<p>Тетрагональные тетраэдры (1)  Пинакоид (2)  Тетрагональные призмы (3)</p> 
	16. Тетрагонально-дипирамидальный (Центральный) $G_4CP$	<p>Тетрагональные дипирамиды (1)  Пинакоид (2)  Тетрагональные призмы (3)</p> 

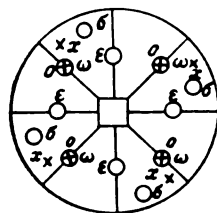
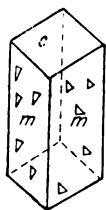
## Примеры комбинационных форм и их проекции

Кальцит  $\text{CaCO}_3$ 

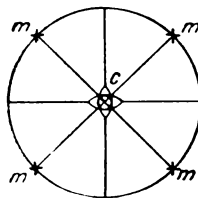
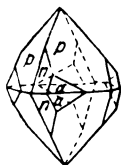
$c$  — гексагональная  
призма  $\{10\bar{1}0\}$   
 $g$  — ромбоэдр  $\{10\bar{1}1\}$   
 $r$  — дитригональный  
скеленоэдр  $\{21\bar{3}1\}$

Вульфенит  $\text{PbMoO}_4$ 

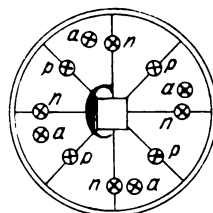
$o$  — тетрагональная  
пирамида  $\{111\}$   
 $\epsilon$  — тетрагональная  
пирамида  $\{10\bar{1}\}$   
 $\omega$  »  $\{11\bar{1}\}$   
 $\sigma$  »  $\{31\bar{1}\}$   
 $x$  »  $\{432\}$

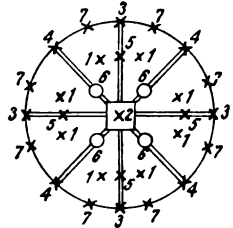
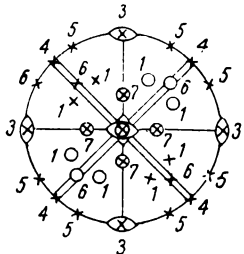
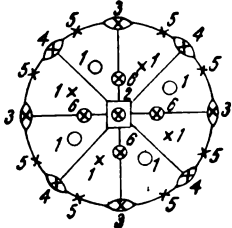
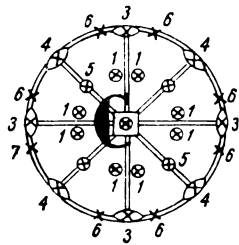
Алюмосиликат кальция  $\text{SiO}_7\text{Al}_2\text{Ca}_2$ 

$m$  — тетрагональная  
призма  $\{110\}$   
 $c$  — пинакоид  $\{001\}$

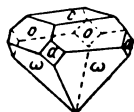
Шеелит  $\text{CaWO}_4$ 

$p$  — тетрагональная  
дипирамида  $\{111\}$   
 $n$  — тетрагональная  
дипирамида  $\{201\}$   
 $a$  — тетрагональная  
дипирамида  $\{311\}$

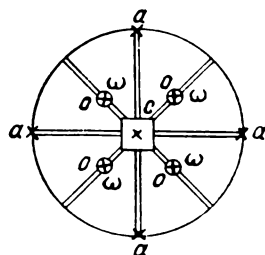


Сингония	Вид симметрии	Возможные простые формы и их проекции
Тетрагональная (Тетрагирная)	17. Дитетрагонально-пирамидальный (Планальный) $G_4P$	<p>Дитетрагональные пирамиды (1) Моноэдры (2) Тетрагональные призмы (3, Тетрагональные пирамиды (5, 6) Дитетрагональные призмы (7)</p> 
	18. Тетрагонально-скаленоэдрический (Инверсионно-планальный) $G_4i2G_22P$	<p>Тетрагональные скаленоэдры (1) Пинакоид (2) Тетрагональные призмы (3, 4) Дитетрагональные призмы (5) Тетрагональные тетраэдры (6) Тетрагональные дипирамиды (7)</p> 
	19. Тетрагонально-трапецоэдрический (Аксиальный) $G_44G_2$	<p>Тетрагональные трапецоэдры (1) Пинакоид (2) Тетрагональные призмы (3, 4) Дитетрагональные призмы (5) Тетрагональные дипирамиды (6)</p> 
	20. Дитетрагонально-дипирамидальный (Аксиально-центральный) $G_44G_2CP$	<p>Дитетрагональные дипирамиды (1) Пинакоид (2) Тетрагональные призмы (3, 4) Тетрагональные дипирамиды (5) Дитетрагональные призмы (6)</p> 

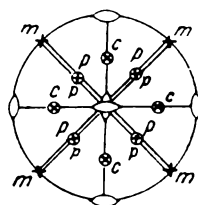
## Примеры комбинационных форм и их проекции

Пентаэритрит  $C_5H_{12}O_4$ 

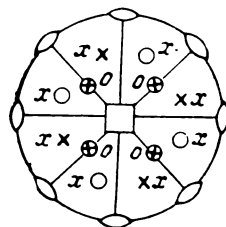
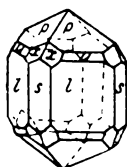
- $c$  — моноэдр  $\{001\}$   
 $o$  — тетрагональная пирамида  $\{111\}$   
 $\omega$  — »  $\{1\bar{1}1\}$   
 $a$  — тетрагональная призма  $\{100\}$

Медный колчедан  $CuFeS_2$ 

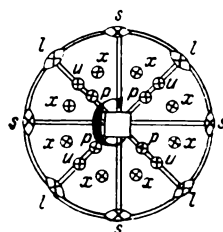
- $m$  — тетрагональная призма  $\{110\}$   
 $P$  — тетрагональный тетраэдр  $\{\bar{1}11\}$   
 $p$  — »  $\{111\}$   
 $c$  — тетрагональная дипирамида  $\{201\}$

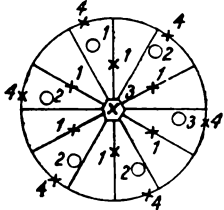
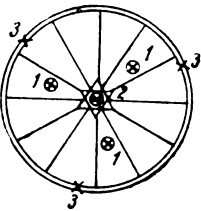
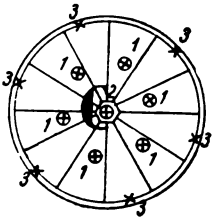
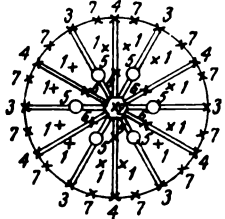
Калийтрихлорацетат  $CCl_3(CO_2K)$ ,  $CCl_3(CO_2H)$ 

- $o$  — тетрагональная дипирамида  $\{111\}$   
 $x$  — тетрагональный трапецоэдр  $\{311\}$

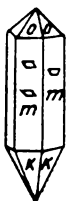
Циркон  $ZrSiO_4$ 

- $s$  — тетрагональная призма  $\{100\}$   
 $l$  — тетрагональная призма  $\{110\}$   
 $p$  — тетрагональная дипирамида  $\{111\}$   
 $u$  — тетрагональная дипирамида  $\{331\}$   
 $x$  — дитетрагональная дипирамида  $\{311\}$

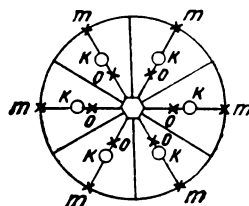


Сингония	Вид симметрии	Возможные простые формы и их проекции
Гексагональная (Гексагирная)	21. Гексагонально-пирамидальный (Примитивный) $G_6$	Гексагональные пирамиды (1, 2) Моноэдры (3) Гексагональные призмы (4) 
	22. Тригонально-дипирамидальный (Инверсионно-примитивный) ( $G_{i6}$ ) $G_3P$	Тригональные дипирамиды (1) Пинакоид (2) Тригональные призмы (3) 
	23. Гексагонально-дипирамидальный (Центральный) $G_6CP$	Гексагональные дипирамиды (1) Пинакоид (2) Гексагональные призмы (3) 
	24. Дигексагонально-пирамидальный (Планальный) $G_66P$	Дигексагональные пирамиды (1) Моноэдры (2) Гексагональные призмы (3, 4) Гексагональные пирамиды (5, 6) Дигексагональные призмы (7) 

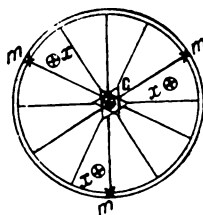
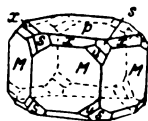
## Примеры комбинационных форм и их проекции

Виннокислый антимолил-стронций  $\text{Sr}(\text{SbO})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2$ 

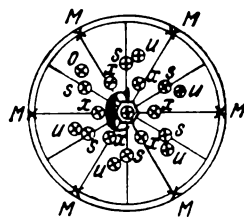
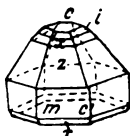
- m* — гексагональная  
призма  $\{10\bar{1}0\}$   
*o* — гексагональная  
пирамида  $\{10\bar{1}1\}$   
*k* — гексагональная  
пирамида  $\{20\bar{2}1\}$

Кислый фосфат серебра  $\text{Ag}_2\text{HPO}_4$ 

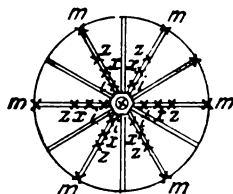
- c* — пинакоид  $\{0001\}$   
*m* — тригональная  
призма  $\{10\bar{1}0\}$   
*x* — тригональная ди-  
пирамида  $\{hk\bar{l}l\}$

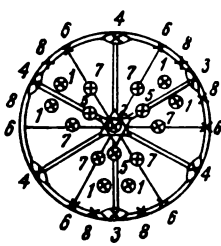
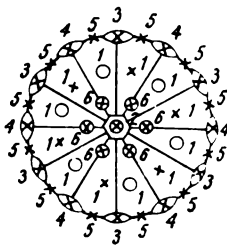
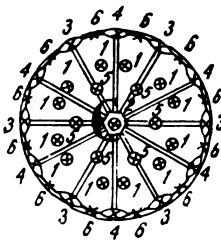
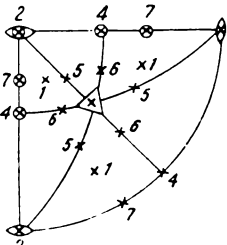
Апатит  $(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl})\text{Ca}_5$ 

- p* — пинакоид  $\{0001\}$   
*M* — гексагональная  
призма  $\{10\bar{1}0\}$   
*x* — гексагональная ди-  
пирамида  $\{10\bar{1}1\}$   
*s* — гексагональная ди-  
пирамида  $\{11\bar{2}1\}$   
*u* — гексагональная ди-  
пирамида  $\{21\bar{3}1\}$

Гринокит  $\text{CdS}$ 

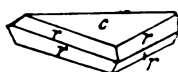
- c* — моноэдр  $\{0001\}$   
*c'* — »  $\{000\bar{1}\}$   
*m* — гексагональная  
призма  $\{10\bar{1}0\}$   
*z* — гексагональная ди-  
пирамида  $\{20\bar{2}1\}$   
*x* — гексагональная ди-  
пирамида  $\{10\bar{1}1\}$   
*i* — гексагональная ди-  
пирамида  $\{1012\}$



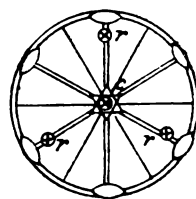
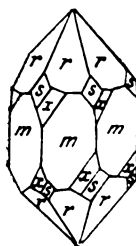
Сингония	Вид симметрии	Возможные простые формы и их проекции
Гексагональная (Гексагирная)	25. Дитригонально-дипирамидальный (Инверсионно-плана- льный) ( $G_{16}$ ) $G_3$ $3G_2$ $4P$	Дитригональные дипи- рамиды (1) Пинакоид (2) Тригональные призмы (3, 4) Тригональные дипира- миды (5) Гексагональные приз- мы (6) Гексагональные дипи- рамиды (7) Дитригональные приз- мы (8) 
	26. Гексагонально-трапецоэдрический (Аксиальный) $G_6$ $6G_2$	Гексагональные тра- пецоэдры (1) Пинакоид (2) Гексагональные приз- мы (3, 4) Дигексагональные призмы (5) Гексагональные дипи- рамиды (6) 
	27. Дигексагонально-дипирамидальный (Аксиально-центральный) $G_6$ $6G_2$ $C_7P$	Дигексагональные ди- пирамиды (1) Пинакоид (2) Гексагональные призмы (3, 4) Гексагональные дипи- рамиды (5) Дигексагональные призмы (6) 
Кубическая (Гексаэдриче- ская) (Тетратригир- ная)	28. Пентагон-трите- траэдрический (Примитивный) $4G_3$ $3G_2$	Пентагон-трите- траэдры (1) Гексаэдр (2) Тетраэдр (3) Ромбододекаэдр (4) Тригон-трите- траэдры (5) Тетрагон-трите- траэдры (6) Пентагон-додекаэдры (7) 



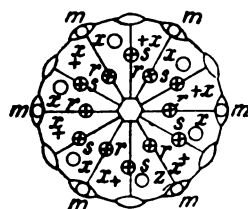
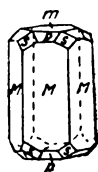
## Примеры комбинационных форм и их проекции

Ферросилиций  $\text{Fe}_{24}\text{Si}_m$ 

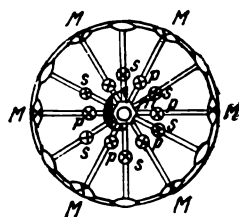
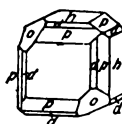
$c$  — пинакоид  $\{0001\}$   
 $r$  — тригональная ди-  
 пирамида  $\{2\bar{1}11\}$

Кварц высокотемпературный  $\text{SiO}_2$ 

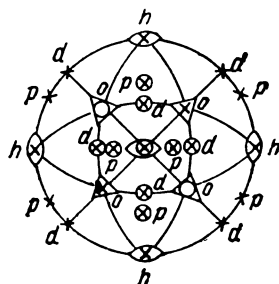
$m$  — гексагональная  
 призма  $\{10\bar{1}0\}$   
 $r$  — гексагональная ди-  
 пирамида  $\{10\bar{1}1\}$   
 $s$  — гексагональная ди-  
 пирамида  $\{11\bar{2}1\}$   
 $x$  — гексагональный  
 трапецоэдр  $\{51\bar{6}1\}$

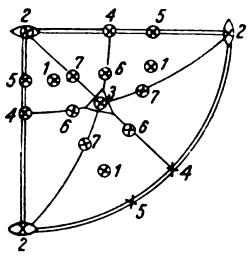
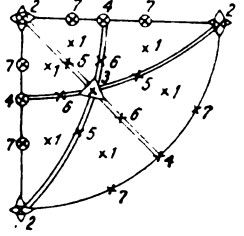
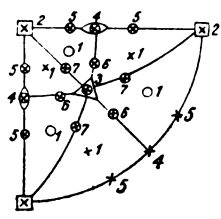
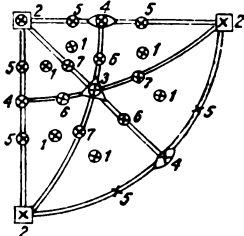
Берилл  $\text{Al}_2\text{Be}_3(\text{SiO}_3)_6$ 

$m$  — пинакоид  $\{0001\}$   
 $M$  — гексагональная  
 призма  $\{10\bar{1}0\}$   
 $p$  — гексагональная ди-  
 пирамида  $\{10\bar{1}1\}$   
 $s$  — гексагональная ди-  
 пирамида  $\{11\bar{2}1\}$

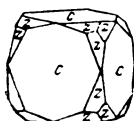
Хлорноватокислый натрий  $\text{NaClO}_3$ 

$h$  — гексаэдр  $\{100\}$   
 $o$  — тетраэдр  $\{1\bar{1}1\}$   
 $d$  — ромбододе-  
 каэдр  $\{110\}$   
 $p$  — пентагон-  
 додекаэдр  $\{120\}$

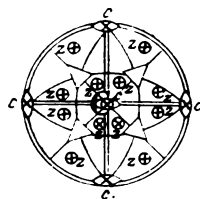
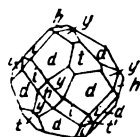


Сингония	Вид симметрии	Возможные простые формы и их проекции
Кубическая (Гексаэдриче- ская) (Тетрагирная)	29. Дидодекаэдриче- ский (Центральный) $4G_23G_2C3P$	<p>Дидодекаэдры (1) Гексаэдр (2) Октаэдр (3) Ромбододекаэдр (4) Пентагон-додекаэдр (5) Тригон-триокта- эдр (6) Тетрагон-триокта- эдр (7)</p> 
	30. Гекстетраэдриче- ский (Планальный) $4G_33G_2(3G_4)6P$	<p>Гекстетраэдры (1) Гексаэдр (2) Тетраэдр (3) Ромбододекаэдр (4) Тригон-тритетраэдр (5) Тетрагон-тритетраэдр (6) Тетрагексаэдры (7)</p> 
	31. Пентагон-триокта- эдрический (Аксиальный) $4G_33G_46G_2$	<p>Пентагон-триоктаэдр (1) Гексаэдр (2) Октаэдр (3) Ромбододекаэдр (4) Тетрагексаэдр (5) Тригон-триоктаэдр (6) Тетрагон-триоктаэдр (7)</p> 
	32. Гексоктаэдрический (Аксиально-центральный) $4G_33G_46G_2C9P$	<p>Гексоктаэдры (1) Гексаэдр (2) Октаэдр (3) Ромбододекаэдр (4) Тетрагексаэдры (5) Тригон-триоктаэдры (6) Тетрагон-триокта- эдры (7)</p> 

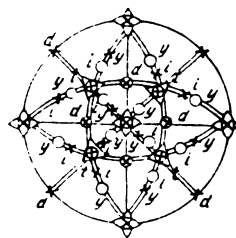
## Примеры комбинационных форм и их проекции

Пирит  $\text{FeS}_2$ 

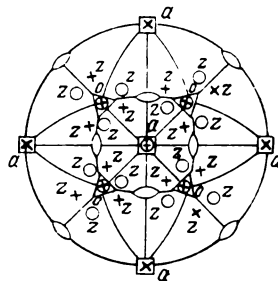
- $c$  — гексаэдр  $\{100\}$   
 $z$  — дидодекаэдр  $\{421\}$

Цинковая обманка  $\text{ZnS}$ 

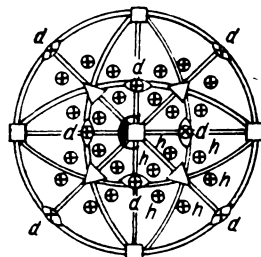
- $d$  — ромбододекаэдр  $\{110\}$   
 $t$  — тетраэдр  $\{111\}$   
 $t'$  — »  $\{1\bar{1}1\}$   
 $y$  — тригон-тритетраэдр  $\{311\}$   
 $i$  — тригон-тритетраэдр  $\{2\bar{1}1\}$   
 $h$  — гексаэдр  $\{100\}$

Куприт  $\text{Cu}_2\text{O}$ 

- $a$  — гексаэдр  $\{100\}$   
 $o$  — октаэдр  $\{111\}$   
 $z$  — пентагон-триоктаэдр  $\{hkl\}$

Гранат  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ 

- $d$  — ромбододекаэдр  $\{110\}$   
 $h$  — гексоктаэдр  $\{321\}$



Эта установка называется тригональной или ромбоэдрической в отличие от гексагональной установки с четырьмя кристаллографическими осями. От установки кристаллов кубической сингонии эта установка отличается только тем, что углы между кристаллографическими осями в кристаллах тригональной сингонии не прямые, как в кубической, а косые.

Пример тригональной установки представлен на рис. 189 (минерал диоптаз  $\text{CuH}_2\text{SiO}_4$ ).

#### § 4. Геометрические константы, или элементы кристаллов

На рис. 190 изображено расположение относительно друг друга кристаллографических осей в кристаллах каждой сингонии. В общем случае, для кристаллов триклинной сингонии (рис. 190, а) углы между кристаллографическими осями косые и не равны друг другу.

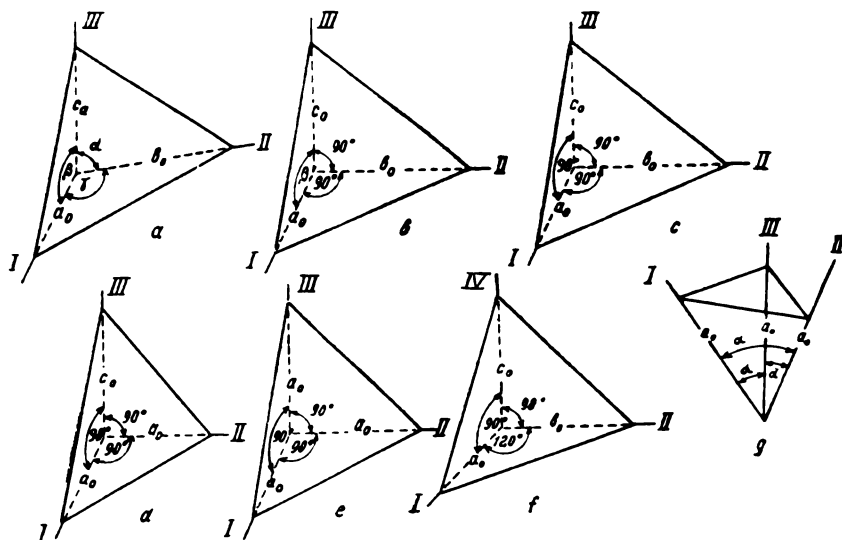


Рис. 190. Геометрические константы кристаллов: а — триклинной, б — моноклинной, с — ромбической, d — тетрагональной, e — кубической, f — гексагональной и g — тригональной сингоний.

Углы между кристаллографическими осями принято обозначать греческими буквами  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , причем  $\alpha$  — угол между осью II и III,  $\beta$  — между I и III и  $\gamma$  — между II и III.

В общем случае различны и единицы измерения по каждой кристаллографической оси, определяемые единичной гранью. Они обозначаются через  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$ .

Углы между кристаллографическими осями и отношение единичных отрезков на осях при одной и той же их установке постоянны для всех кристаллов данного соединения и данного строения. Эти величины называются геометрическими константами (постоянными) кристаллов, в отличие от физических, в частности, оптических констант.

Геометрическими константами, или элементами, кристаллов данного состава и строения называются углы между кристаллографическими осями этих кристаллов и отношение единичных отрезков на осях.

Кристаллы всякого другого состава или того же состава, но другого строения, характеризуются другими константами.

Обычно единичный отрезок по кристаллографической оси II принимают за единицу. Получаем следующее отношение единичных отрезков:

$$a_0 : b_0 : c_0 = \frac{a_0}{b_0} : \frac{b_0}{b_0} : \frac{c_0}{b_0} = a : 1 : c.$$

В связи с симметрией и условиями установки кристаллов, изложенными в предыдущем параграфе, число геометрических констант в кристаллах различных сингоний различно.

В кристаллах *триклинной сингонии* (рис. 190, а)

$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ \text{ и } a_0 \neq b_0 \neq c_0.$$

Для этих кристаллов имеем, следовательно, *пять констант*, а именно:

$$\alpha, \beta, \gamma, a, c.$$

В кристаллах *моноклинной сингонии* (рис. 190, б)  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ . Поэтому указанные углы перестают быть константами, так как они одинаковы для всех кристаллов моноклинной сингонии. Остаются только *три константы*:  $\beta, a, c$ .

В кристаллах *ромбической сингонии* (рис. 190, в)

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ.$$

Все три угла перестают быть константами; остаются *две константы*:  $a, c$ .

В кристаллах *тетрагональной сингонии* (рис. 190, д)  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  и, кроме того,  $a_0 = b_0$ . В отношении единичных отрезков получаем:

$$\frac{a_0}{a_0} : \frac{a_0}{a_0} : \frac{c_0}{a_0} = 1 : 1 : c.$$

Остается только *одна* константа:  $c$ .

В кристаллах *кубической сингонии* (рис. 190, е)

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ \text{ и } a_0 = b_0 = c_0.$$

Геометрические константы *отсутствуют*. В этом отношении все кристаллы кубической сингонии одинаковы, в отличие от кристаллов других сингоний.

В кристаллах *гексагональной сингонии* (рис. 190, ф)

$$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ \text{ и } a_0 = b_0.$$

Таким образом, как и в тетрагональной сингонии, остается *одна* константа:  $c$ .

В кристаллах *тригональной сингонии* также *одна* константа  $c$ , если кристаллам придавать ту же установку, как и гексагональным (рис. 190, с).

При другой установке (рис. 190, г), описанной на стр. 158, все углы между кристаллографическими осями равны друг другу, но не равны  $90^\circ$ , т. е.  $\alpha \neq 90^\circ$ . Эти углы различны у кристаллов различных веществ или одного вещества, но различных строений.

Единичные отрезки на осях, как и в кристаллах кубической сингонии, равны, т. е.  $a_0 = b_0 = c_0$ .

Таким образом, при данной установке кристаллов тригональной сингонии константой является один угол:  $\alpha$ .

## § 5. Символы ребер

На рис. 191 *I*, *II* и *III* — кристаллографические оси и  $A_1B_1C_1$  — единичная грань, отсекающая единичные отрезки на каждой оси:  $OA_1$ ,  $OB_1$ ,  $OC_1$ .  $OX$  — какое-либо ребро кристалла (ряд пространственной решетки), перенесенное параллельно самому себе в начало координат — точку  $O$ .

Возьмем какую-либо соответственную точку  $N$  на данном ряде  $OX$  и найдем координаты этой точки по кристаллографическим осям. Для этого проведем из точки  $N$  прямую, параллельную кристаллографической оси *III*, до пересечения с плоскостью осей *I* и *II* в точке  $M$ . Из точки  $M$  проведем прямую, параллельную оси *II*, до пересечения в точке  $L$  с осью *I*. Получаем три координаты: по оси *I*  $OL$ , по *II*  $LM$  ( $=OP$ ) и по *III*  $NM$  ( $=OQ$ ).

Найдем число единичных отрезков в каждой координате:

$$\frac{OL}{OA_1}, \frac{LM}{OB_1}, \frac{MN}{OC_1}.$$

Берем их отношение, приводим к общему знаменателю и сокращаем на общих множителей, если они имеются:

$$\frac{OL}{OA_1} : \frac{LM}{OB_1} : \frac{MN}{OC_1} = r_1 : r_2 : r_3;$$

$r_1, r_2, r_3$  — целые взаимно простые числа; на рис. 191

$$\frac{LO}{OA_1} : \frac{LM}{OB_1} : \frac{MN}{OC_1} = 3 : 2 : 4.$$

Если построить координаты не соответственной точки ряда  $OX$  (не точки  $M$ ), а любой точки того же ряда, то число единичных отрезков к каждой координате будет дробным, но их отношение не изменится. Приведя отношение к общему знаменателю, отбросив его и сократив на общих множителей, получим отношение тех же целых чисел. Эти числа называются *индексами ребра*.

При определении индексов ребер берутся прямые отношения чисел единичных отрезков, а не обратные, как при определении индексов граней.

*Индексами ребра называются целые взаимно простые числа прямо пропорциональные числу единичных отрезков, заключающихся в координатах любой точки ребра.*

Ребро при этом проводится параллельным переносом через начало координат (впрочем, результат не изменится, если начало координат перенести в какую-либо точку ребра, чем мы воспользуемся в дальнейшем).

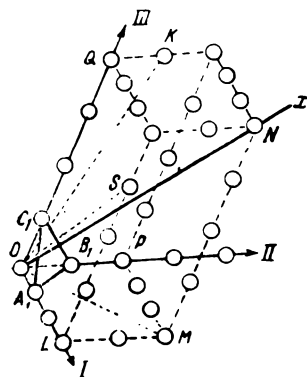


Рис. 191. Символы ребра  $OX[324]$ .

Совокупность индексов ребра называется символом данного ребра.

Символ ребра, в отличие от символа грани, ставится не в круглые, а в квадратные скобки:  $[r_1 r_2 r_3]$  или в нашем случае  $[324]$  (произносится: три-два-четыре).

Для ребер, находящихся в координатных плоскостях (или параллельных им), один из индексов равен нулю. Для ребра, находящегося в плоскости осей II и III, символ  $[Or_2 r_3]$ , для ребра в плоскости осей I и III  $[r_1 Or_3]$ , и для ребра в плоскости осей I и II  $[r_1 r_2 O]$ .

На рис. 191 — соответствующие символы, например: ребра  $OK$ — $[014]$ , ребра  $OS$ — $[101]$  и ребра  $OM$ — $[320]$ .

Сами кристаллографические оси или ребра, им параллельные, имеют такие символы: ось I— $[100]$ , II— $[010]$  и III— $[001]$ .

На рис. 192 указаны символы: ребер куба  $[100]$ ,  $[010]$  и  $[001]$ ; возможных ребер, параллельных диагоналям граней,  $[110]$ ,  $[\bar{1}10]$ ,  $[101]$ ,  $[\bar{1}01]$ ,  $[011]$ ,  $[0\bar{1}1]$ ; возможных ребер, параллельных внутренним диагоналям куба,  $[111]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ ,  $[\bar{1}11]$ ,  $[1\bar{1}\bar{1}]$ .

Противоположные концы направлений выражаются теми же символами, но все индексы имеют обратные знаки.

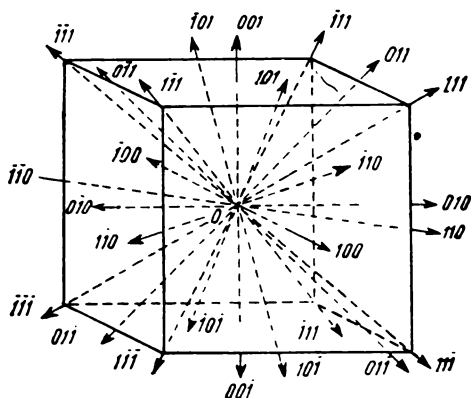


Рис. 192. Символы некоторых возможных ребер в кристаллах кубической сингонии.

## § 6. Зависимость между индексами ребра и проходящей через него грани

Между индексами ребра и грани, проходящей через ребро (или параллельной ему), существует простое, но очень важное, соотношение. Если  $(p_1 p_2 p_3)$ —символ грани, а  $[r_1 r_2 r_3]$ —символ ребра, лежащего в грани или параллельного ей, то

$$p_1 r_1 + p_2 r_2 + p_3 r_3 = 0.$$

Сумма произведений индексов ребра на соответствующие индексы грани, параллельной ребру или проходящей через него, равна нулю.

Например, на рис. 193 грань октаэдра  $ABC$  имеет символ  $(\bar{1}\bar{1}1)$ , а ребро  $AB$ —символ  $[110]$ . Беря указанные произведения и складывая, получаем:

$$1 \cdot 1 - 1 \cdot 1 + 1 \cdot 0 = 0.$$

Докажем теорему в общем виде.

На рис. 194 I, II и III—кристаллографические оси,  $ABC$ —грань с символом  $(p_1 p_2 p_3)$  и  $Ox$ —ребро с символом  $[r_1 r_2 r_3]$ , параллельное грани. Пусть  $a_0$ ,  $b_0$  и  $c_0$ —единичные отрезки на кристаллографических осях.

Тогда

$$p_1 : p_2 : p_3 = \frac{a_0}{OA} : \frac{b_0}{OB} : \frac{c_0}{OC}.$$

Отсюда

$$p_1 = K \frac{a_0}{OA}, p_2 = K \frac{b_0}{OB} \text{ и } p_3 = K \frac{c_0}{OC},$$

где  $K$  — коэффициент пропорциональности.

Перенесем начало координат с ребром  $Ox$  в точку  $A$ . Ребро займет положение  $Ax'$ , будет находиться на грани  $ABC$  и пересечет  $BC$  в точке  $N$ . Координаты точки  $N$  ребра  $Ax'$  будут  $AO$  или  $-OA$  по оси I,  $OM$  — по II и  $MN$  — по III.

Отсюда

$$r_1 : r_2 : r_3 = -\frac{OA}{a_0} : \frac{OM}{b_0} : \frac{MN}{c_0};$$

$$r_1 = -K_1 \frac{OA}{a_0}, \quad r_2 = K_1 \frac{OM}{b_0} \text{ и } r_3 = K_1 \frac{MN}{c_0},$$

где  $K_1$  — коэффициент пропорциональности.

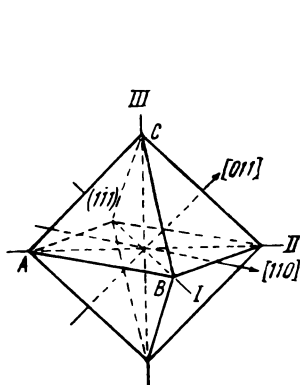


Рис. 193. Пример к теореме о сумме произведений индексов граней и ребер.

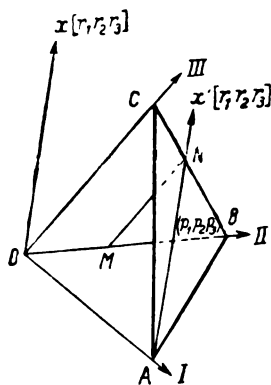


Рис. 194. К теореме о сумме произведений индексов граней и ребер.

Найдем произведения индексов грани и ребра:

$$p_1 r_1 = K \frac{a_0}{OA} \cdot -K_1 \frac{OA}{a_0} = -KK_1;$$

$$p_2 r_2 = K \frac{b_0}{OB} \cdot K_1 \frac{OM}{b_0} = KK_1 \frac{OM}{OB};$$

$$p_3 r_3 = K \frac{c_0}{OC} \cdot K_1 \frac{MN}{c_0} = KK_1 \frac{MN}{OC}.$$

Из подобия треугольников  $BOC$  и  $BMN$  имеем:

$$\frac{MN}{OC} = \frac{MB}{OB} = \frac{OB - OM}{OB} = 1 - \frac{OM}{OB}.$$

Отсюда

$$p_3 r_3 = KK_1 \left(1 - \frac{OM}{OB}\right) = KK_1 - KK_1 \frac{OM}{OB}.$$

Теперь возьмем сумму произведений индексов:

$$p_1 r_1 + p_2 r_2 + p_3 r_3 = -KK_1 + KK_1 \frac{OM}{OB} + KK_1 - KK_1 \frac{OM}{OB} = 0.$$

Что и требовалось доказать.



Данной формулой обычно пользуются для определения по символам двух граней  $(p_1 p_2 p_3)$  и  $(q_1 q_2 q_3)$  символа ребра их пересечения  $[r_1 r_2 r_3]$ .

Ребро пересечения двух граней находится как в той, так и в другой грани. Поэтому можем написать:

$$p_1 r_1 + p_2 r_2 + p_3 r_3 = 0;$$

$$q_1 r_1 + q_2 r_2 + q_3 r_3 = 0.$$

Этих двух уравнений достаточно, чтобы найти отношение  $r_1 : r_2 : r_3$ . Разделим каждый член уравнений на  $r_3$ . Получим:

$$p_1 \frac{r_1}{r_3} + p_2 \frac{r_2}{r_3} + p_3 = 0;$$

$$q_1 \frac{r_1}{r_3} + q_2 \frac{r_2}{r_3} + q_3 = 0.$$

Решаем совместно эти два уравнения относительно

$$\frac{r_1}{r_3} \text{ и } \frac{r_2}{r_3}.$$

Получим следующий результат:

$$\frac{r_1}{r_3} = \frac{p_2 q_3 - p_3 q_2}{p_1 q_2 - p_2 q_1}, \quad \frac{r_2}{r_3} = \frac{p_3 q_1 - p_1 q_3}{p_1 q_2 - p_2 q_1}.$$

Отсюда

$$\frac{r_1}{r_3} : \frac{r_2}{r_3} : 1 = \frac{p_2 q_3 - p_3 q_2}{p_1 q_2 - p_2 q_1} : \frac{p_3 q_1 - p_1 q_3}{p_1 q_2 - p_2 q_1} : 1;$$

$$r_1 : r_2 : r_3 = (p_2 q_3 - p_3 q_2) : (p_3 q_1 - p_1 q_3) : (p_1 q_2 - p_2 q_1).$$

Гораздо быстрее отношение индексов находится при помощи так называемого «перекрестного умножения».

Пишем два раза рядом индексы одной грани. Под ними, также два раза, пишем индексы другой грани. Отделяем первые и последние индексы и производим перекрестное умножение, как это указано далее. Отношение разностей полученных произведений и равняется отношению индексов ребра:

$$\begin{array}{c} p_1 \mid p_2 \ p_3 \ p_1 \ p_2 \mid p_3 \\ \times \times \times \\ q_1 \mid q_2 \ q_3 \ q_1 \ q_2 \mid q_3 \\ \hline r_1 : r_2 : r_3 = (p_2 q_3 - p_3 q_2) : (p_3 q_1 - p_1 q_3) : (p_1 q_2 - p_2 q_1) \end{array}.$$

Пример. Даны символы граней  $(\bar{3}01)$  и  $(121)$ . Определить символ ребра их пересечения  $[r_1 r_2 r_3]$ .

$$\begin{array}{c} \bar{3} \mid 0 \ 1 \ \bar{3} \ 0 \mid 1 \\ \times \times \times \\ 1 \mid 2 \ 1 \ 1 \ 2 \mid 1 \\ \hline r_1 : r_2 : r_3 = (0 \cdot 1 - 1 \cdot 2) : (1 \cdot 1 - \bar{3} \cdot 1) : (\bar{3} \cdot 2 - 0 \cdot 1) = (0 - 2) : (1 + 3) : (-6 - 0); \\ r_1 : r_2 : r_3 = -2 : 4 : -6 = -1 : 2 : -3. \end{array}$$

Итак, символ ребра  $[\bar{1}2\bar{3}]$ .

Необходимо иметь в виду, что знаки у индексов ребра получаются обратные, если символ второй грани поставить наверху, а символ

первой — внизу. Символ ребра получим  $[\bar{1}2\bar{3}]$ . Тот и другой символ относятся к двум противоположным концам одного и того же ребра.

Для кристаллов гексагональной и тригональной сингонии, при установке с четырьмя кристаллографическими осями, индексы ребра и грани, проходящей через ребро, связаны следующей формулой:

$$(p_1 - p_3)r_1 + (p_2 - p_3)r_2 + p_4r_4 = 0.$$

Таким образом, чтобы по символам двух граней найти символ ребра их пересечения, необходимо сначала найти числа в скобках — *субиндексы*, а затем перекрестным умножением находим 1-й, 2-й и 4-й индексы ребра. Например, находим символ ребра пересечения граней  $(3\bar{1}21)$  и  $(\bar{1}101)$ . Вычитаем из 1-го и 2-го индексов 3-й. Получаем следующие субиндексы:

для первой грани:  $3 - \bar{2} = 5$ ;  $\bar{1} - \bar{2} = 1$ ; 1

для второй:  $\bar{1} - 0 = \bar{1}$ ;  $1 - 0 = 1$ ; 1.

$$\begin{array}{r} 5 | 1 \ 1 \ 5 \ 1 | 1 \\ \times \times \times \\ \hline \bar{1} | 1 \ 1 \ \bar{1} \ 1 | 1 \\ \hline r_1 : r_2 : r_3 = 0 : -6 : 6 = 0 : \bar{1} : 1 \end{array}$$

Третий индекс находим как сумму двух первых с обратным знаком (стр. 158). Итак, символ ребра  $[0\bar{1}11]$ .

Совершенно таким же образом, как находится символ ребра пересечения двух граней по символам этих граней, решается и обратная задача — определение символа грани по символам двух ребер, параллельных грани или находящихся в грани.

Например, на рис. 193 ребро  $AB$  имеет символ  $[110]$  и ребро  $AC$  —  $[011]$ . Найдем символ грани  $ABC$ , проходящей через эти ребра:

$$\begin{array}{r} 1 | 1 \ 0 \ 1 \ 1 | 0 \\ \times \times \times \\ \hline 0 | 1 \ 1 \ 0 \ 1 | 1 \\ \hline 1\bar{1}1 \end{array}$$

Символ грани  $(1\bar{1}1)$ .

Если при перекрестном умножении  $[011]$  поставить наверху и  $[110]$  — внизу, получим символ грани, параллельной данной, с обратными знаками индексов, а именно:  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ .

## § 7. Символы граней на пересечении двух зон

*Зоной, или поясом, называется совокупность граней кристалла, пересекающихся в параллельных ребрах.*

*Направление, параллельное ребрам зоны, называется осью данной зоны.*

На рис. 195,  $a$  (минерал эпсомит  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ , ромботетраэдрического вида симметрии —  $3G_2$ ) грани  $a, p, b, \dots$  образуют зону, осью которой служит направление  $MN$ . Грани  $q, t, b, \dots$  образуют другую зону с осью зоны  $AB$ . Направление  $CD$  служит осью зоны, образованной гранями  $r, s, a, \dots$ ;  $EF$  — ось зоны, образованной гранями  $q, o, v, a, \dots$ , и т. д.

Зоны особенно удобно представлять в виде стереографических проекций.

За стереографическую проекцию зоны принимается стереографическая проекция плоскости, перпендикулярной к оси зоны. Эта плоскость проходит через перпендикуляры к граням данной зоны; поэтому стереографическая проекция этой плоскости — дуга большого круга — проходит через стереографические проекции перпендикуляров к граням данной зоны, т. е. через гномо-стереографические проекции этих граней.

На рис. 195, *b* представлены гномо-стереографические проекции граней многогранника, изображенного на рис. 195, *a* (спроектированы только верхние грани) и проведен ряд зон, в том числе и указанные выше зоны  $a-p-b$ ;  $q-t-b$  и проч.

При достаточно точном нанесении проекций граней, принадлежность граней той или другой зоне обнаруживается гораздо легче в проекциях, чем непосредственно на многограннике.

Так, принадлежность граней  $t, o, s, p$  к одной зоне непосредственно видна на рис. 195, *b*, в то время как на многограннике (рис. 195, *a*) с трудом можно представить себе, что эти грани при продолжении пересекутся в параллельных ребрах.

Как это видно на рис. 195, *a* и *b*, каждая грань кристалла принадлежит по крайней мере двум зонам, или иначе — каждая грань находится на пересечении по крайней мере двух зон.

Если нам дана какая-либо грань на пересечении двух зон и в каждой из этих зон даны еще по две грани с известными символами, мы можем перекрестным умножением определить символ данной грани. Пусть, например (рис. 195, *b*), даны символы четырех граней:  $a$  (100),  $b$  (010),  $c$  (001) и  $o$  (111) (грань  $c$  отсутствует, но она возможная грань, как перпендикулярная  $G_2$ ). Определим символ грани  $q$ . Она лежит на пересечении зоны  $b$  (010) —  $c$  (001) и зоны  $a$  (100) —  $o$  (111).

Перекрестным умножением определим сначала символ ребра пересечения граней  $b$  (010) и  $c$  (001), или, что то же — символ оси данной зоны. (Параллельные направления имеют одинаковые символы). Символ ребра или оси зоны будет  $[100]$ . Так же определим символ оси зоны  $a$  (100) и  $o$  (111). Этот символ  $[0\bar{1}1]$ .

Так как грань  $q$  находится в той и другой зоне, она параллельна осям  $[100]$  и  $[0\bar{1}1]$  (проходит через оба ребра).

Перекрестным умножением находим символ искомой грани  $q$ .

$$\begin{array}{r} 0\bar{1}10\bar{1}1 \\ | \times \times \times \\ 100100 \\ \hline 011 \end{array}$$

Рис. 195. Пример распределения граней по зонам (*a*).  
То же, в стереографической проекции (*b*).

Символ грани  $q$  (011).

Таким же путем можем найти символ грани  $p$  (110) из зон  $a$  (100)— $b$  (010) и  $c$  (001)— $o$  (111).

После определения символа грани  $p$  можно уже найти символ грани  $x$ , лежащей на пересечении зон  $p$  (110)— $q$  (011) и  $b$  (010)— $o$  (111). Найдем символ этой грани:

$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{c|c|c|c|c|c} 1 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ \times & \times & \times & & & \\ \hline 0 & 1 & 1 & 0 & 1 & 1 \end{array} & \begin{array}{c|c|c|c|c|c} 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ \times & \times & \times & & & \\ \hline 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \end{array} & \begin{array}{c|c|c|c|c|c} 1 & \bar{1} & 1 & 1 & \bar{1} & 1 \\ \times & \times & \times & & & \\ \hline 1 & 0 & \bar{1} & 1 & 0 & \bar{1} \end{array} \\ \hline [1\bar{1}1] & [10\bar{1}] & 121 \end{array}$$

Символ грани  $x$  (121).

Таким образом, переходя от грани к грани и от зоны к зоне, можно определить символы всех граней кристалла. Для этого в общем случае необходимо знать символ четырех граней, три из которых не лежат в одной зоне, из чего мы и исходим в нашем примере.

Символ грани, лежащей на пересечении двух зон, в каждой из которых известны символы двух граней, может быть определен и другим путем. Этот путь часто проще, чем описанный, требующий трехкратного перекрестного умножения.

Пусть даны две грани ( $p_1p_2p_3$ ) и ( $q_1q_2q_3$ ).

Пусть  $[r_1r_2r_3]$  — символ зоны, проходящей через эти грани. (Символ зоны, символ оси зоны, символ ребра пересечения граней данной зоны — все это одно и то же).

На основании изложенного на стр. 183 можем написать:

$$p_1r_1 + p_2r_2 + p_3r_3 = 0;$$

$$q_1r_1 + q_2r_2 + q_3r_3 = 0.$$

Умножим обе части первого равенства на некоторое целое положительное или отрицательное число  $m$  и второго — на целое число  $n$ , тоже положительное или отрицательное, а затем почленно сложим полученные произведения.

$$\begin{array}{r} + \quad m(p_1r_1 + p_2r_2 + p_3r_3) = 0 \\ + \quad n(q_1r_1 + q_2r_2 + q_3r_3) = 0 \\ \hline r_1(mp_1 + nq_1) + r_2(mp_2 + nq_2) + r_3(mp_3 + nq_3) = 0 \end{array}$$

Числа в скобках целые, так как и индексы граней и числа  $m$  и  $n$  целые. Возьмем отношение этих чисел:

$$(mp_1 + nq_1) : (mp_2 + nq_2) : (mp_3 + nq_3) = x_1 : x_2 : x_3.$$

После сокращения на общего множителя  $x_1, x_2, x_3$  будут индексами грани ( $x_1x_2x_3$ ), находящейся в той же зоне, что и грани ( $p_1p_2p_3$ ) и ( $q_1q_2q_3$ ), так как по предыдущему:  $r_1x_1 + r_2x_2 + r_3x_3 = 0$ .

Отношение сумм соответствующих индексов двух граней, умноженных на любые целые (положительные или отрицательные) числа, равно отношению индексов третьей грани, лежащей в той же зоне, что схематически можно выразить формулой:

$$m(p_1p_2p_3) + n(q_1q_2q_3) = (x_1x_2x_3).$$

Посмотрим на двух примерах, как в простейших случаях удобно использовать данную формулу для очень простого и безошибочного определения символов.

Определим символ грани  $q$  (рис. 195,  $b$ ), находящейся на пересечении зон  $b$  (010)— $c$  (001) и  $a$  (100)— $o$  (111). Складываем индексы грани  $b$  и  $c$  ( $m=1, n=1$ ).

$$1 \cdot (010) + 1 \cdot (001) = (011).$$

Чтобы убедиться в том, что символ (011) имеет именно грань  $q$ , а не какая-либо другая грань данной зоны, установим, что грань с тем же символом имеется и в зоне  $a$  (100)— $o$  (111).

Вычитаем из индексов (111) индексы (100) ( $m=1$ ,  $n=-1$ ):

$$1 \cdot (111) - 1 \cdot (100) = (011).$$

Значит, грань с символом (011) входит и в ту и в другую зону, т. е. находится на пересечении данных зон. Следовательно, именно грань  $q$  имеет символ (011).

Определим символ грани  $s$ , находящейся в зонах  $o$  (111) —  $p$  ( $\bar{1}\bar{1}0$ ) и  $a$  (100) —  $c$  (001):

$$(111) + (\bar{1}\bar{1}0) = (201).$$

Тот же символ получим из другой зоны таким образом:

$$2(100) + (001) = (201).$$

Значит, символ грани  $s$  (201).

## § 8. Закон зон

Тот же закон (закон целых чисел) известен и совсем в другой форме, придающей ему вид совсем иного закона. Это так называемый закон поясов (закон Вейсса).

Е. Ф. Федоров. *Курс кристаллографии*, 1901, стр. 95.

В предыдущем параграфе отмечалось, что каждая грань кристалла находится на пересечении двух или большего числа зон. Ребра пересечения данной грани с соседними гранями указывают на число зон, пересекающихся в данной грани, на положение осей зон и самих зон.

Большее значение имеет обратное положение, выражающее зависимость положения граней от положения зон. Выражение это называется *законом зон, или поясов*, и является одним из четырех геометрических законов кристаллографии. Он называется также законом Вейсса по имени его автора (1780—1856).

Закон формулируется следующим образом:

*Плоскость, находящаяся на пересечении двух любых зон кристалла, является возможной гранью кристалла.*

Пользуясь этим законом, мы можем находить положение возможных граней, исходя из имеющихся на кристалле граней. Так, например, точка  $e$  на рис. 195,  $b$  является проекцией возможной грани, находящейся на пересечении зон:  $p-o$  и  $q-r$ . Точка  $y$  — проекция другой возможной грани на пересечении зон:  $p-s$  и  $q-o-v$ , и т. д.

Имея всего четыре грани, так расположенные, чтобы в одной зоне лежали только две грани, можно построить бесконечную серию возможных граней. На рис. 196 даны проекции четырех граней:  $a, b, c$  и  $d$ . Через каждую пару граней проводим зону. Всего таких зон — шесть. На пересечении этих зон получаем положение трех возможных граней:  $e, f, g$ . Проводим зоны через эти грани. В пересечении этих зон с прежними получаем проекции новых возможных граней:  $k, l, m$ . Проведя зоны через полученные новые точки и прежние, получаем еще ряд проекций возможных граней и т. д.

Эти построения, при помощи которых, пользуясь законом Вейсса, по положению данных граней находят положение возможных, называются *развитием зон*.

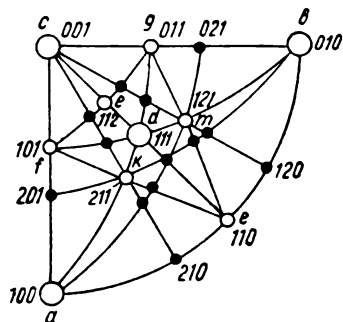
Пользуясь перекрестным умножением или сложением индексов, можно определить символы возможных граней, полученных развитием зон.

Закон Вейсса, как и другие геометрические законы кристаллографии, просто объясняется как следствие решетчатого строения кристаллов. Плоскость, находящаяся на пересечении двух зон, принадлежит той и другой зоне и, следовательно, параллельна осям той и другой зоны. Оси же зон параллельны ребрам пересечения граней этих зон, т. е. параллельны рядам пространственной решетки кристалла. Наша плоскость проходит, следовательно, через ряды пространственной решетки, а потому является плоской сеткой пространственной решетки.

Отсюда вытекает следующее второе выражение закона Вейсса, тождественное по существу с первым.

*Плоскость, параллельная двум ребрам кристалла, является возможной гранью кристалла.*

Рис. 196. Определение положения возможных граней по четырем граням путем развития зон.



Напомним, что положение возможных граней кристаллов может быть найдено также на основании закона Аюи (стр. 144)—отложением различного числа единичных отрезков на кристаллографических осях. Необходимо сделать существенную оговорку в отношении так называемых «возможных граней», получаемых построением как на основании закона Аюи, так и путем развития зон на основании закона Вейсса. По мере усложнения отношения числа единичных отрезков на кристаллографических осях в первом случае или по мере развития зон—во втором получаются в общем плоские сетки все меньшей ретикулярной плотности. Эти плоские сетки на основании закона Бравэ (стр. 40) становятся все менее возможными гранями, т. е. уменьшается возможность их появления, как бы ни менялись условия кристаллизации.

## Г Л А В А VII

# РЕНТГЕНОМЕТРИЯ КРИСТАЛЛОВ

---

Этот метод (рентгеноструктурный анализ. — О. А.) санкционировал экспериментально те теоретические выводы и построения, которые были сделаны до его появления, так что все полученные результаты входят в рамки возможных структур, предусмотренных раньше, а для этих структур были выработаны методы простейшего их выражения и изображения.

Е. С. Федоров. *Результаты первой стадии экспериментального исследования структуры кристаллов*. Изд. Акад. Наук, 1916, стр. 360.

### § 1. Предварительные сведения

К началу текущего века выводом 230 законов расположения частиц в кристалле (230 пространственных групп симметрии) в основном закончена разработка теории решетчатого строения кристаллов. Эта теория положена в основу учения о кристаллах, что наиболее последовательно сделано великим русским кристаллографом Е. С. Федоровым, впервые давшим и вывод 230 пространственных групп симметрии.

Доказательством правильности теории решетчатого строения кристаллов служило то, что все основные свойства кристаллов выводились как следствия закона пространственных решеток. Уверенный в правильности теории, Е. С. Федоров внедрил теорию строения кристаллов в науку и предпринял широкие изыскания по выработке методов определения строения кристаллов. Все же возможность вывода основных свойств кристаллов из закона пространственных решеток являлась пока лишь косвенным доказательством правильности теории. Но почва для появления прямого доказательства была вполне подготовлена, и оно не заставило себя долго ждать.

В 1912 г. М. Лауэ (M. Laue) открыл явление дифракции (закономерного рассеяния) рентгеновых лучей в кристалле, аналогичное дифракции видимых лучей при пропускании их через плоскую дифракционную решетку (или при отражении от последней). Это исключительное по важности открытие явилось непосредственным доказательством закономерного периодического расположения частиц в кристалле. Кроме подтверждения решетчатого строения кристаллов, открытие Лауэ вскрыло природу самих рентгеновых лучей как электро-

магнитную энергию, аналогичную энергии видимых и других лучей электромагнитного спектра. Сам В. К. Рентген, открывший в 1895 г. эти лучи, назвал их X-лучами, т. е. лучами неизвестной природы. При помощи кристаллов удалось установить их природу и определить их длину волны.

Рентгеновы лучи получаются в так называемых рентгеновских трубках — стеклянных или металлических баллонах с разреженным воздухом, через которые пропускается постоянный электрический ток высокого напряжения (от 20 до 200 кВ). Различными способами создают условия, при которых катод  $K$  трубки (рис. 197) начинает выделять катодные лучи (пучок электронов), несущиеся с громадной скоростью к антикатоду (аноду)  $A$ ; здесь они резко тормозятся и вызывают появление рентгеновых лучей  $r$ .

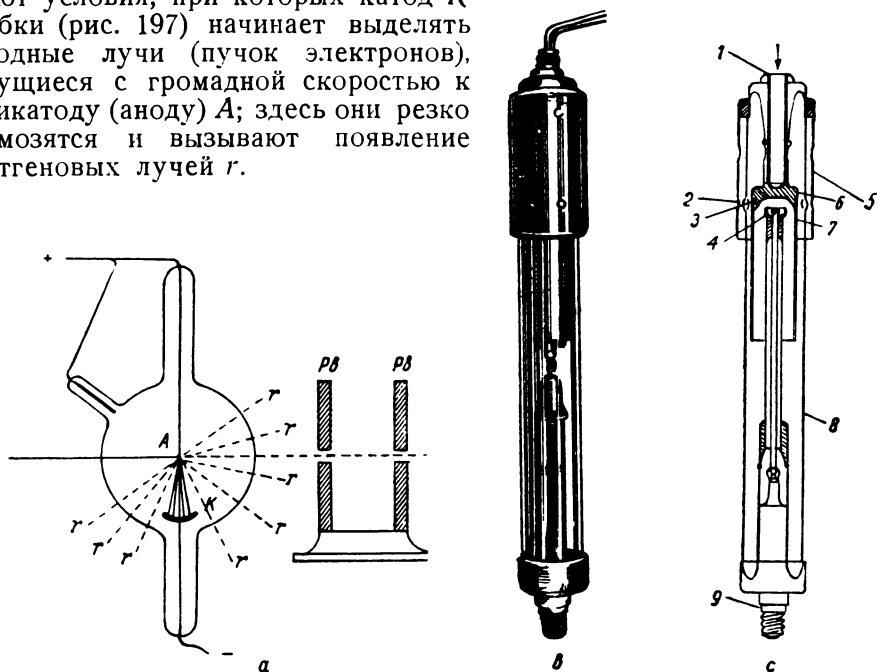


Рис. 197. *a* — рентгеновская трубка старого образца, *b* и *c* — современные.  
1 — водяное охлаждение; 2 — окошко из специального стекла; 3 — выход лучей через графитовые окна; 4 — раскаленная нить (катод); 5 — защитный кожух; 6 — анод; 7 — металлическая трубка; 8 — стеклянный баллон; 9 — патрон.

Антикатодом служит металлическая пластинка! (железная, медная, платиновая и проч.). При сравнительно небольших напряжениях, приложенных к полюсам трубки, получаются рентгеновы лучи, состоящие из множества волн различной длины и интенсивности. По аналогии с белым видимым светом эти рентгеновы лучи называются *белыми*. При достаточно больших напряжениях с антикатада выделяются лучи определенных длин волн, в зависимости от атомного номера вещества.

После Брэггов и по сей день *рентгеноструктурному анализу кристаллов*, т. е. исследованию строения кристаллов рентгеновыми лучами, посвящается большое число работ кристаллографов, физиков и химиков. Рентгеноструктурный анализ кристаллов является в настоящее время одним из важнейших отделов кристаллографии и физики твердого тела.



Дифракцию рентгеновых лучей Брэгги рассматривали как их отражение от плоских сеток пространственной решетки кристалла. Этой упрощенной схеме явления мы в дальнейшем и будем следовать.

## § 2. Формула Брэгга — Вульфа

Пусть на какую-либо грань кристалла падает пучок однородных рентгеновых лучей  $S_1, S_2, S_3, \dots$  (рис. 198). Пучок лучей берется очень тонкий, около 1 мм в поперечнике. Но и в таком пучке имеется бесконечное множество отдельных лучей. Параллельно данной грани в кристалле проходит серия плоских сеток  $I, II, III, \dots$  на равных расстояниях  $d$  друг от друга. Лучи, частично отражаясь от плоской сетки  $I$ , проникают внутрь кристалла и отражаются от  $II, III, \dots$

Для каждого луча  $S_1$ , отразившегося от первой плоской сетки, найдутся такие лучи  $S_2, S_3, \dots$  которые после отражения от других плоских сеток, параллельных первой, пойдут по тому же пути, что и луч  $S_1$ . Между лучами, отразившимися от различных плоских сеток, образуется некоторая *разность хода*. Найдем разность хода лучей, отраженных от двух *соседних* плоских сеток, например от  $I$  и от  $II$  (рис. 198). Через точку  $B$  проведем плоскость  $BC$ , перпендикулярную к направлению

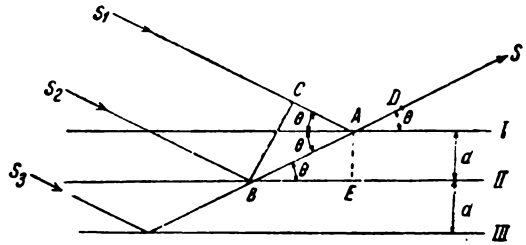


Рис. 198. К выводу формулы Брэгга—Вульфа.

лучей (поверхность волны). До этой плоскости, т. е. до точек  $C$  и  $B$ , лучи  $S_1$  и  $S_2$  достигают одновременно. До точки  $A$  лучу  $S_1$  надо пройти расстояние  $CA$ , равное катету прямоугольного треугольника  $ABC$ , а лучу  $S_2$  — расстояние  $BA$ , равное гипотенузе того же треугольника. В тот промежуток времени, пока луч  $S_2$  пройдет расстояние  $BA$ , луч  $S_1$  успеет отразиться в точке  $A$  и пройти еще расстояние  $AD$ , при этом

$$AC + AD = AB.^1$$

Таким образом луч  $S_2$  отстает от луча  $S_1$  на расстояние  $AD$ . Это отставание одного луча относительно другого и называется *разностью хода лучей* и обозначается  $\Delta$  (дельта). Такая же разность хода получается и для лучей, отраженных от второй и третьей, от третьей и четвертой плоских сеток... от сотой и сто первой и т. д. Итак,  $\Delta$  — *разность хода лучей, отраженных от двух соседних плоских сеток*:

$$\Delta = AD = AB - AC.$$

Как известно из оптики, лучи, идущие в одном направлении с некоторой разностью хода, *складываются друг с другом, интерферируют*. Они усиливают друг друга или ослабляют. Наибольшее усиление их интенсивности имеет место в том случае, если

$$\Delta = 2n \frac{\lambda}{2} = n\lambda,$$

<sup>1</sup> Скорости рентгеновых лучей в воздухе (или в безвоздушном пространстве) и в кристалле отличаются на столь малую величину, что эта разница не принимается во внимание.

где  $n$  — целое число, а  $\lambda$  (лямбда) — длина волны. Наоборот, если разность хода двух лучей равняется одной полуволне или нечетному числу полуволн, т. е. если  $\Delta = (2n + 1) \frac{\lambda}{2}$ , и если при этом интенсивность интерферирующих лучей одинакова, то эти лучи целиком гасят друг друга.

Отражение рентгеновых лучей от каждой плоской сетки в отдельности очень слабое и не может быть обнаружено. Практически оно происходит вследствие усиления интенсивности лучей при отражении от множества параллельных плоских сеток и лишь в том случае, когда *разность хода лучей, отраженных от двух соседних плоских сеток, равна одной длине волны или нескольким длинам волн*, т. е. если  $\Delta = n\lambda$ .

Пусть (рис. 198) рентгеновы лучи падают на плоские сетки под углом  $\theta$  (тэта). Этот угол, дополнительный до  $90^\circ$  к углу падения, называется *углом отблеска* или *брэгговским углом*. Пусть расстояние между плоскими сетками равно  $d$ . Выразим разность хода  $\Delta$  через это *межплоскостное расстояние*  $d$  и угол отблеска  $\theta$ . В прямоугольном треугольнике  $ABC \propto CAB = 2\theta$ .

$$\Delta = AB - AC;$$

$$AC = AB \cos 2\theta;$$

$$\Delta = AB - AB \cos 2\theta = AB(1 - \cos 2\theta) = 2 AB \sin^2 \theta.$$

Из точки  $A$  проведем прямую, перпендикулярную к плоским сеткам.  $AE = d$ . Из прямоугольного треугольника  $ABE$  найдем:

$$AB = \frac{d}{\sin \theta}.$$

Подставляя в предыдущую формулу, получаем:

$$\Delta = 2d \sin \theta.$$

Уже указывалось, что отражение рентгеновых лучей происходит лишь в том случае, если разность хода лучей, отраженных от двух соседних плоскостей сеток, равна целому числу длин волн, т. е. если  $\Delta = n\lambda$ . Объединив это равенство с только что выведенным, окончательно получаем:

$$\Delta = n\lambda = 2d \sin \theta.$$

Эта простая формула лежит в основе исследования строения кристаллов при помощи рентгеновых лучей. Она была выведена одновременно и независимо друг от друга Брэггом и русским кристаллографом Ю. В. Вульфом и потому называется *формулой Брэгга — Вульфа*.

### § 3. Закон отражения рентгеновых лучей от граней кристалла

В противоположность видимым лучам, рентгеновы лучи отражаются от граней кристалла не при всяких углах отблеска, а лишь при углах, подчиняющихся следующему закону:

*Рентгеновы лучи отражаются от граней кристалла лишь при таких углах отблеска, синусы которых относятся как целые числа.*

На рис. 198 легко убедиться, что по мере увеличения угла отблеска  $\theta$  увеличивается разность хода лучей  $\Delta = AB - AC$ . Будем увеличивать угол  $\theta$ , начиная с углов, близких к  $0^\circ$ . При очень малых углах разность хода  $\Delta$  будет равняться какой-либо дробной части длины волны  $\lambda$ . Так как отражение может происходить только в том случае, если  $\Delta = n\lambda$ , где  $n$  — целое число, то при этих малых углах отражение отсутствует. Первое отражение произойдет при таком минимальном угле  $\theta_1$ , при котором  $\Delta = 1\lambda$ . Это отражение называется *отражением первого порядка* (I порядка).

При дальнейшем увеличении угла разность хода снова окажется равной дробной части  $\lambda$  и отражение исчезает. Второе отражение произойдет при таком угле  $\theta_2$ , при котором  $\Delta = 2\lambda$ . Это отражение называется *отражением второго порядка* (II порядка). Отражения III, IV и следующих порядков будут иметь место при таких углах  $\theta_3, \theta_4, \theta_5, \dots$ , при которых  $\Delta = 3\lambda, 4\lambda, 5\lambda, \dots$

Воспользуемся теперь формулой Брэгга — Вульфа, переписав ее применительно к отражению каждого порядка:

$$\begin{aligned} 2d \sin \theta_1 &= \lambda \dots\dots \text{I порядок;} \\ 2d \sin \theta_2 &= 2\lambda \dots\dots \text{II порядок;} \\ 2d \sin \theta_3 &= 3\lambda \dots\dots \text{III порядок;} \\ &\dots\dots\dots \end{aligned}$$

Разделив почленно данные уравнения, получим:

$$\sin \theta_1 : \sin \theta_2 : \sin \theta_3 : \dots = 1 : 2 : 3 \dots$$

Этой формулой и выражается *закон отражения рентгеновых лучей от граней кристалла*, сформулированный ранее.

Необходимо иметь в виду, что часто отражения того или другого порядка оказываются погашенными, как, например, отражения нечетных порядков от грани октаэдра кристаллов хлористого калия (ср. стр. 201—202).

Отметим теперь же, что с повышением порядка отражения интенсивность отражения быстро падает. Теоретически вычислено, что интенсивность отражения различных порядков ( $I_1 : I_2 : I_3$  и т. д.) должна быть примерно пропорциональна следующим числам:

$$I_1 : I_2 : I_3 : I_4 : \dots = 100 : 30 : 7 : 3 \dots$$

На практике часто имеют место отклонения от данной последовательности интенсивности отражения различных порядков; учет этих отклонений играет весьма важную роль при рентгеноструктурном анализе кристаллов.

#### § 4. Типы решеток в кристаллах кубической сингонии и межплоскостные расстояния

Зная порядок отражения рентгеновых лучей от какой-нибудь грани кристалла и взяв, например, отражение I порядка, можно по формуле Брэгга — Вульфа определить межплоскостное расстояние  $d$  для плоских сеток, параллельных данной грани.

Из формулы  $\lambda = 2d \sin \theta_1$  находим

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_1}.$$

В правой части равенства  $\lambda$  известна, если известен антикатод рентгеновой трубки и получено характеристическое излучение. Угол отблеска  $\theta_1$  определяется экспериментально. В настоящее время существует ряд методов экспериментального определения угла  $\theta$ . Некоторые из них будут рассмотрены в § 6 этой главы (стр. 203). Зная  $\lambda$  и определив экспериментально  $\theta_1$  для различных граней кристалла, определяем по указанной формуле  $d$  для тех же граней.

Рассмотрим, как пользуются межплоскостными расстояниями  $d$  для определения строения кристаллов в простейших случаях.

Необходимо иметь в виду, что теория строения кристаллов разработана еще до того, как начали применять рентгеноструктурный анализ. Известны были главные типы структуры кристаллов и выведены формулы для вычисления межплоскостных расстояний.

Главные типы структур кристаллов кубической сингонии представлены на рис. 199. Здесь изображены отдельно элементарные ячейки, из которых состоят решетки каждого типа.

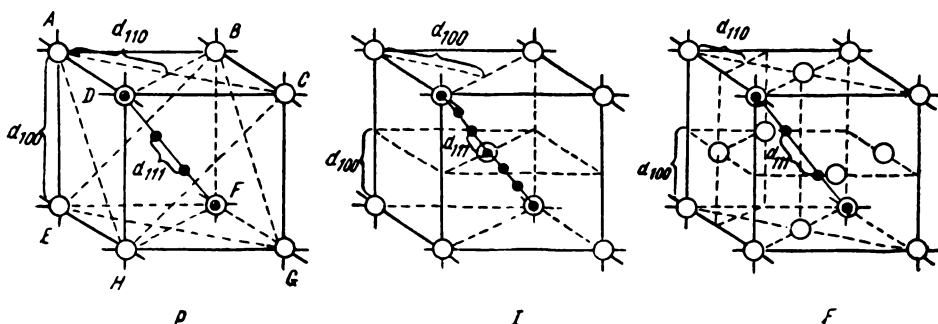


Рис. 199. Простая кубическая решетка (P), центрированная (I), центрогранная (F).

*P* — *простая кубическая решетка*, в которой соответственные точки расположены только в вершинах кубиков. *I* — *центрированная кубическая решетка*, в которой, кроме соответственных точек в вершинах, имеются еще соответственные точки в центрах кубиков. Эта решетка образована из двух простых кубических решеток, вставленных друг в друга так, что вершины кубиков одной приходятся в центрах кубиков другой. *F* — *центрогранная кубическая решетка*, в которой, кроме соответственных точек в вершинах, имеются еще соответственные точки в центрах граней каждого кубика. Эта решетка образована из четырех вставленных друг в друга простых кубических решеток, причем вершины каждой решетки приходятся в центрах граней другой. Межплоскостные расстояния  $d$  определяются для простой кубической решетки по следующей формуле:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}},$$

где  $a$  — длина ребра кубика (называемая *параметром решетки*),  $h, k, l$  — индексы грани, параллельно которой проходят данные плоской сетки.

Для плоских сеток, параллельных грани куба (100), ромбододекаэдра (110) и октаэдра (111) по этой формуле найдем:

$$d_{100} = a, \quad d_{110} = \frac{a}{\sqrt{2}}, \quad d_{111} = \frac{a}{\sqrt{3}}.$$

Впрочем, межплоскостные расстояния для плоских сеток с данными простыми символами легко найти и по рис. 199, *P*. Непосредственно видно, что  $d_{100} = a$ . Расстояние между плоскими сетками, параллельными граням ромбододекаэдра (перпендикулярными к  $G_2$ ), равно половине диагонали куба, т. е.  $d_{110} = \frac{a\sqrt{2}}{2} = \frac{a}{\sqrt{2}}$ . Расстояние между плоскими сетками, параллельными граням октаэдра (перпендикулярными к  $G_3$ ), равняется одной трети пространственной диагонали куба. Например диагональ  $DF$  делится плоскими сетками  $ACH$  и  $EGB$  на три равные части. Таким образом

$$d_{111} = \frac{a\sqrt{3}}{3} = \frac{a}{\sqrt{3}}.$$

Найдем отношение указанных межплоскостных расстояний.

$$d_{100} : d_{110} : d_{111} = a : \frac{a}{\sqrt{2}} : \frac{a}{\sqrt{3}} = 1 : \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{1}{\sqrt{3}}.$$

В центрированной кубической решетке (рис. 199, *I*)  $d_{100}$  и  $d_{111}$  уменьшаются в два раза, а  $d_{110}$  остается неизменным.

Таким образом

$$d_{100} = \frac{a}{2}, \quad d_{110} = \frac{a}{\sqrt{3}}, \quad d_{111} = \frac{a}{2\sqrt{3}};$$

$$d_{100} : d_{110} : d_{111} = 1 : \frac{2}{\sqrt{2}} : \frac{1}{\sqrt{3}}.$$

В центрогранной решетке (рис. 199, *F*) в два раза уменьшаются  $d_{100}$  и  $d_{110}$ ; остается без изменения  $d_{111}$ ;  $d_{100} = \frac{a}{2}$ ,  $d_{110} = \frac{a}{2\sqrt{2}}$ ,  $d_{111} = \frac{a}{\sqrt{3}}$ ;

$$d_{100} : d_{110} : d_{111} = \frac{a}{2} : \frac{a}{2\sqrt{2}} : \frac{a}{\sqrt{3}} = 1 : \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{2}{\sqrt{3}}.$$

Перепишем полученные отношения:

*простая* кубическая решетка:  $d_{100} : d_{110} : d_{111} = 1 : \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{1}{\sqrt{3}};$

*центрированная* кубическая решетка:  $d_{100} : d_{110} : d_{111} = 1 : \frac{2}{\sqrt{2}} : \frac{1}{\sqrt{3}};$

*центрогранная* кубическая решетка:  $d_{100} : d_{110} : d_{111} = 1 : \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{2}{\sqrt{3}}.$

В случае необходимости число членов, входящих в данные отношения, может быть сколь угодно увеличено вычислением межплоскостных расстояний для других граней.

## § 5. Рентгеноструктурный анализ кристаллов в простейших случаях

Приведенные отношения, полученные теоретическим путем, играют главную роль при рентгеноструктурном анализе кристаллов кубической сингонии. Дело в том, что отношения межплоскостных расстояний, полученные на основании экспериментальных данных по ф

муле Брэгга—Вульфа, должны равняться одному из приведенных выше отношений. В простейших случаях решение вопроса о строении кристаллов кубической сингонии в основном сводится к сравнению отношений межплоскостных расстояний, полученных из экспериментальных данных, с приведенными выше отношениями. Полученные по экспериментальным данным отношения  $d_{100} : d_{110} : d_{111} = 1 : \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{1}{\sqrt{3}}$  служат указанием, что мы имеем дело с простой кубической решеткой; отношение тех же межплоскостных расстояний, равное  $1 : \frac{2}{\sqrt{2}} : \frac{1}{\sqrt{3}}$ , указывает на центрированную решетку, и, наконец, получив отношение, равное  $1 : \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{2}{\sqrt{3}}$ , решаем, что у нас центрогранная решетка.

#### Медь (Cu)

Рассмотрим один из простейших примеров. Определим строение кристаллов меди.

Пусть нами получены экспериментально углы отблеска для грани куба, ромбододекаэдра и октаэдра кристаллов меди. Для отражений первого порядка эти углы следующие (при молибденовом антикатоде  $\lambda = 0.7105 \text{ \AA}$ ):

$$\theta_{100} = 11^\circ 23'; \theta_{110} = 16^\circ 13'; \theta_{111} = 9^\circ 51'.$$

Подставляя эти величины в формулу Брэгга—Вульфа, получаем:

$$\begin{aligned} d_{100} &= \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{100}} = \frac{\lambda}{2 \sin 11^\circ 23'}; \quad d_{110} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{110}} = \frac{\lambda}{2 \sin 16^\circ 13'}; \\ d_{111} &= \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{111}} = \frac{\lambda}{2 \sin 9^\circ 51'}; \\ d_{100} : d_{110} : d_{111} &= \frac{1}{\sin \theta_{100}} : \frac{1}{\sin \theta_{110}} : \frac{1}{\sin \theta_{111}} = \frac{1}{\sin 11^\circ 23'} : \frac{1}{\sin 16^\circ 13'} : \frac{1}{\sin 9^\circ 51'} = \\ &= \frac{1}{0.1974} : \frac{1}{0.2793} : \frac{1}{0.1711}; \\ d_{100} : d_{110} : d_{111} &= 1 : \frac{1}{1.41} : \frac{1}{0.867} = 1 : \frac{1}{1.41} : \frac{2}{1.73} = 1 : \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{2}{\sqrt{3}}. \end{aligned}$$

Сравнивая полученные отношения с теоретическими (стр. 197), находим, что кристаллы меди построены по центрогранной пространственной решетке, как это изображено на рис. 199, F.

Определив таким образом расположение атомов в кристаллах меди, легко найти и абсолютную длину ребра  $a$  элементарного кубика:

$$\lambda = 0.7105 \text{ \AA}, \quad \theta = 11^\circ 23'.$$

Подставив эти величины в формулу  $d_{100} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{100}}$ , получим:

$$\begin{aligned} d_{100} &= \frac{0.7105}{2 \sin 11^\circ 23'} = 1.80 \text{ \AA}. \\ a &= 2d_{100} \end{aligned}$$

(ср. рис. 199, F). Подставляя, получим:

$$a = 2 \cdot 1.80 \text{ \AA} = 3.60 \text{ \AA} = 3.60 \cdot 10^{-8} \text{ см.}$$

Длину ребра элементарного кубика  $a$  можно найти другим путем, а именно по формуле

$$a = \sqrt[3]{\frac{n \cdot M \cdot m}{\rho}},$$

где  $n$  — количество атомов в одном кубике,  $M$  — атомный вес данного элемента,  $m$  — абсолютный вес одного атома водорода в граммах,  $\rho$  — вес 1 куб. см данного элемента (удельный вес).

Формула выводится следующим образом. Объем одного элементарного кубика  $a^3$ ; его вес  $\rho \cdot a^3$ . Но вес элементарного кубика равен также  $n \cdot M \cdot m$ . Следовательно,  $\rho \cdot a^3 = n \cdot M \cdot m$ . Отсюда и вытекает вышеприведенная формула. Для меди имеем:  $M = 63.57$ ,  $m = 1.64 \cdot 10^{-24}$  г,  $\rho = 8.96$  г.

Количество атомов ( $n$ ) в 1 кубике центрогранной решетки находим таким образом. В 1 кубике 8 атомов расположены в вершинах; но в решетке к каждому кубику со всех сторон примыкают другие такие же кубики и каждый атом в вершине принадлежит 8 кубикам. Следовательно, на 1 кубик решетки приходится лишь один из этих атомов. Кроме того, в центрогранной решетке имеются атомы в центрах граней. Таких атомов в каждом кубике шесть, но каждый из них принадлежит 2 кубикам. Следовательно, этих атомов на 1 кубик придется три. Итого, на каждый кубик решетки приходится  $1 + 3 = 4$  атома. Итак, для меди  $n = 4$ .

Подставив эти величины в формулу, получим:

$$a = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 63.57 \cdot 1.64 \cdot 10^{-24}}{8.96}} = 3.60 \cdot 10^{-8} \text{ см.}$$

Впервые, когда не была еще известна длина волны рентгеновых лучей, длина ребра элементарных кубиков определялась по данной формуле.  $\lambda$  определялась по этой величине. Например, исходя из  $a = 3.60 \cdot 10^{-8}$  см для меди, имеем:

$$d_{100} = \frac{a}{2} = 1.80 \cdot 10^{-8} \text{ см};$$

$$\lambda = 2d_{100} \sin \theta_{100} = a \sin \theta_{100} = 3.60 \cdot 10^{-8} \sin 11^\circ 23' = 0.7105 \cdot 10^{-8} \text{ см.}$$

В настоящее время указанной формулой пользуются главным образом для определения  $n$  — числа частиц в элементарном параллелепипеде.

### Хлористый натрий (NaCl)

Кристаллы хлористого натрия — кубической сингонии. Как и для меди, берем углы отблеска  $\theta$  для отражений I порядка от грани куба (100), ромбодекаэдра (110) и октаэдра (111):

$$\theta_{100} = 6^\circ 00', \theta_{110} = 8^\circ 30', \theta_{111} = 5^\circ 11'.$$

(Антикатод палладиевый,  $\lambda_x = 0.584 \cdot 10^{-8}$  см).

Находим отношение межплоскостных расстояний:

$$\begin{aligned} d_{100} : d_{110} : d_{111} &= \frac{1}{\sin 6^\circ 00'} : \frac{1}{\sin 8^\circ 30'} : \frac{1}{\sin 5^\circ 11'} = \frac{1}{0.1045} : \frac{1}{0.1478} : \frac{1}{0.0903} = \\ &= 1 : \frac{1}{1.414} : \frac{1}{0.864} = 1 : \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{2}{\sqrt{3}}. \end{aligned}$$

Сравнивая с теоретическими отношениями (стр. 197), находим, что частицы NaCl расположены, как и у меди, по центрогранной решетке. Но при определении экспериментальным путем углов отблеска  $\theta$  различных порядков от граней кристаллов NaCl Брэгг обнаружил следующее важное обстоятельство. В то время как при отражении рент-

геновых лучей от граней куба (100) и ромбододекаэдра (110) наблюдается нормальное падение интенсивностей с повышением порядка отражения, от граней октаэдра (111) это падение резко отклоняется от нормального. Для граней куба и ромбододекаэдра имеем:

$$I_1 : I_2 : I_3 : I_4 = 100 : 30 : 7 : 3 \dots \text{ (стр. 195),}$$

а для граней октаэдра:

$$I_1 : I_2 : I_3 : I_4 \dots = 20 : 100 : 1 : 6 \dots$$

Отражения четных порядков, оказывается, для граней октаэдра более интенсивны, чем отражения предыдущих нечетных порядков, т. е. отражение II порядка более интенсивно, чем отражение I, отражение IV интенсивнее отражения III порядка и т. д.

Это явление находит свое полное объяснение в том, что в узлах пространственной решетки расположены не молекулы, как это раньше предполагали для всех соединений, а ионы, и эти ионы располагаются относительно друг друга так, как изображено на рис. 200. Две центро-гранные решетки — решетка, образованная ионами натрия, и решетка, со-

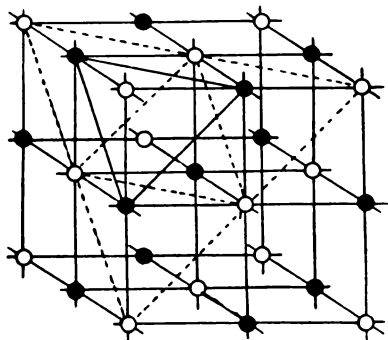


Рис. 200. Чередование «натриевых» и «хлорových» плоских сеток, параллельных граням октаэдра.

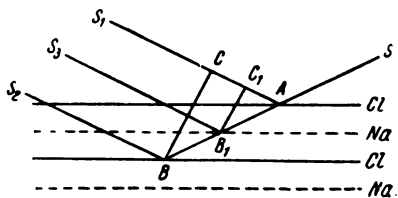


Рис. 201. Отражение рентгеновых лучей от чередующихся «хлорových» и «натриевых» плоских сеток.

стоящая из ионов хлора, вставлены друг в друга так, что в направлениях ребер куба ионы натрия чередуются на равных расстояниях с ионами хлора.

При таком расположении ионов плоские сетки, параллельные граням куба ( $\perp G_1$ ), все одинаковые, и каждая состоит из равного числа ионов Na и Cl. Плоские сетки, параллельные граням ромбододекаэдра ( $\perp G_2$ ), также все одинаковы; в них также расположено одинаковое число ионов хлора и ионов натрия. Не то мы наблюдаем в плоских сетках, параллельных граням октаэдра ( $\perp G_3$ ). Здесь имеет место чередование на равных расстояниях плоских сеток, образованных исключительно ионами хлора, с плоскими сетками, образованными исключительно ионами натрия (в дальнейшем для краткости первые будем называть «хлоровыми» плоскими сетками, вторые — «натриевыми»); на рис. 200 первые сетки отмечаем сплошными линиями, вторые — прерывистыми. Указанным чередованием и объясняется ненормальное убывание интенсивности отражений различных порядков. Остановимся на этом подробнее.

На рис. 201 изображены чередующиеся плоские сетки ( $\perp G_3$ ), содержащие только ионы Cl, с плоскими сетками, содержащими только



ионы Na. На плоские сетки падает и отражается пучок однородных рентгеновых лучей. Пусть разность хода лучей  $S_1$  и  $S_2$ , отразившихся от двух соседних хлоровых плоских сеток, равняется одной длине волны, т. е.  $\Delta_1 = AB - AC = \lambda$  (отражение I порядка). Эти лучи усиливают друг друга. Но между ними найдется такой луч  $S_3$ , который, отразившись от натровой плоской сетки, пойдет по тому же пути  $BS$ , как и лучи  $S_1$  и  $S_2$ . Для лучей  $S_1$  и  $S_3$   $\Delta_2 = AB_1 - AC_1 = \frac{\lambda}{2}$ . Отсюда следует, что при отражении I порядка лучи, отраженные от хлоровых плоских сеток, ослабляются лучами, отраженными от натриевых плоских сеток, так как разность хода между первыми и вторыми равна  $\frac{\lambda}{2}$ . Эти лучи не гасят друг друга целиком только потому, что отражение рентгеновых лучей от натровых плоских сеток менее интенсивно, чем от хлоровых.

*Интенсивности отражений одного и того же порядка пропорциональны: 1) ретикулярной плотности плоских сеток и 2) атомным номерам тех атомов, которые входят в плоские сетки, или (точнее для ионов) пропорциональны числу электронов во внешних оболочках атомов или ионов, входящих в плоские сетки.*

Ретикулярные плотности хлоровых и натровых плоских сеток, параллельных граням октаэдра, одинаковы (рис. 200), что видно по равенству треугольников, образованных черными и светлыми кружочками.

Атомный номер хлора 17; атомный номер натрия 11. Но при образовании хлористого натрия один электрон от атома натрия переходит к атому хлора. Следовательно, отношение интенсивностей

$$I_{\text{Cl}} : I_{\text{Na}} = 18 : 10.$$

Как видим, интенсивность отражения от хлоровых плоских сеток почти в два раза больше интенсивности отражения от натровых. Поэтому, если разности хода лучей, отраженных от этих плоских сеток, равна  $\frac{\lambda}{2}$ , лучи не гасят друг друга, а лишь ослабляются.

Итак, отражение I порядка от граней октаэдра кристаллов NaCl ослаблено.

Если теперь  $\Delta_1 = AB - AC = 2\lambda$  (рис. 201), то  $\Delta_2 = AB_1 - AC_1 = \lambda$ , т. е. при отражении II порядка лучи, отраженные как от хлоровых, так и от натриевых плоских сеток, усиливают друг друга. При отражении III порядка  $\Delta_1 = 3\lambda$  и  $\Delta_2 = \frac{3}{2}\lambda$ . Снова имеем ослабление интенсивности отраженных лучей, и т. д. Все отражения нечетных порядков оказываются ослабленными.

Таким образом, данные расчета интенсивности отражений различных порядков, основанные на изображенном на рис. 200 расположении ионов хлора и натрия, целиком совпадают с экспериментальными данными и тем самым подтверждают правильность найденного строения.

Кристаллы хлористого калия KCl построены так же, как и NaCl (рис. 200). Экспериментальные данные показывают нормальное убывание интенсивности отражений различного порядка от граней куба и ромбододекаэдра, как и у NaCl. Но отражения нечетных порядков от граней октаэдра кристаллов KCl не только ослабляются, как это

имеет место у кристаллов NaCl; они совсем гаснут. Объясняется это одинаковой интенсивностью отражений от хлорových и калиевых плоских сеток. Атомный номер хлора 17, калия 19. При соединении в хлористый калий один электрон от атома калия переходит к атому хлора, и во внешних оболочках ионов Cl и K окажется по равному числу электронов, т. е. по 18, чему и обязана одинаковая интенсивность лучей, отраженных от этих плоских сеток. Когда разность хода лучей, отраженных только от хлорových или только от калиевых плоских сеток, равна  $\lambda$ ,  $3\lambda$ ,  $5\lambda$ , ... (отражения нечетных порядков), разность хода лучей, отраженных от хлорových и калиевых, будет равна  $\frac{1}{2}\lambda$ ,  $\frac{3}{2}\lambda$ ,  $\frac{5}{2}\lambda$ , ..., и благодаря одинаковой интенсивности они погасят друг друга. Не приняв всего этого во внимание, можно притти к неправильному решению вопроса о строении кристаллов хлористого калия. Пользуясь исключительно углами отблеска, мы пришли бы не к центрогранной, а к простой кубической решетке.

### Цинковая обманка, сфалерит (ZnS)

При отражении рентгеновых лучей от граней кристаллов получают следующие результаты:

$$\begin{aligned}\theta_{100} &= 6^\circ 10' \dots I_1 < I_2; \\ \theta_{110} &= 8^\circ 40' \dots I_1 > I_2 > I_3; \\ \theta_{111} &= 5^\circ 20' \dots I_1 > I_2 < I_3.\end{aligned}$$

$\theta_{100}$ ,  $\theta_{110}$ ,  $\theta_{111}$  — углы отблеска отражения I порядка от граней куба, ромбододекаэдра и октаэдра;  $I_1$ ,  $I_2$ ,  $I_3$  — интенсивность отражений I, II и III порядков.

Находим отношение межплоскостных расстояний:

$$\begin{aligned}d_{100} : d_{110} : d_{111} &= \frac{1}{\sin 6^\circ 10'} : \frac{1}{\sin 8^\circ 40'} : \frac{1}{\sin 5^\circ 20'} = \frac{1}{0.107} : \frac{1}{0.151} : \frac{1}{0.093} = \\ &= 1 : \frac{1}{1.418} : \frac{1}{0.865}; \quad d_{100} : d_{110} : d_{111} = 1 : \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{2}{\sqrt{3}}.\end{aligned}$$

Решетка центрогранная.

На рис. 202 изображено расположение частиц Zn и S относительно друг друга. Две центрогранные решетки Zn и S вставлены одна в другую так, что ионы, образующие одну из них, приходятся в центрах четырех из восьми малых кубиков, на которые разбивается элементарная ячейка другой. Такое именно расположение и объясняет последовательность интенсивностей отражений различных порядков, полученных экспериментальным путем.

Отражение I порядка от граней куба (100) менее интенсивно, чем отражение II порядка ( $I_1 < I_2$ ). Это объясняется тем, что параллельно граням куба «серные» плоские сетки чередуются на равных расстояниях с «цинковыми» (рис. 203, а). При отражении I порядка разность хода лучей  $\Delta_1$ , отраженных от одинаковых плоских сеток, равняется  $\lambda$ , а от «цинковых» и соседних «серных» —  $\Delta_2 = \frac{\lambda}{2}$ . Так как порядковый номер цинка 30, а серы 16, то  $I_{Zn} : I_S = 29 : 17$  (один электрон от каждого атома цинка переходит к атому серы). Отражение I порядка оказывается ослабленным. При отражении II порядка  $\Delta_1 = 2\lambda$  и  $\Delta_2 = \lambda$ ,

так что все отраженные лучи усиливают друг друга. Поэтому отражение II порядка более интенсивно, чем I порядка, т. е.  $I_1 < I_2$ .

Интенсивность отражений различных порядков от граней ромбододекаэдра {110} убывает нормально ( $I_1 > I_2 > I_3$ ), так как все плоские сетки, параллельные этим граням, одинаковы и в каждую из них входит равное число ионов Zn и S (рис. 203, *b*).

Параллельно граням тетраэдра {111} плоские сетки цинка и серы чередуются; при этом серные плоские сетки располагаются на четверти расстояния между цинковыми, и наоборот (рис. 203, *c*). Поэтому особенно ослабляются отражения II порядка, когда разность хода ( $\Delta_1$ ) лучей, отраженных только от цинковых или только от серных плоских сеток, равняется  $2\lambda$ . В этом случае разность хода ( $\Delta_2$ ) лучей, отраженных от цинковых и серных плоских сеток, равняется  $\frac{1}{2}\lambda$ .

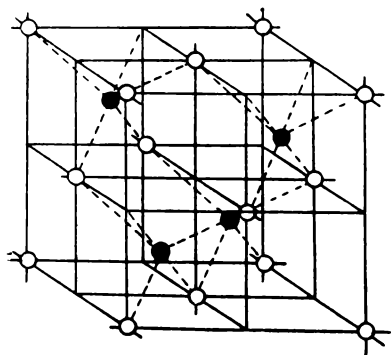


Рис. 202. Строение цинковой обманки.

Таким образом объясняется последовательность интенсивностей отраженных лучей, полученная экспериментально ( $I_1 > I_2 < I_3$ ), и при отражении от граней тетраэдра. Рентгеноструктурный анализ

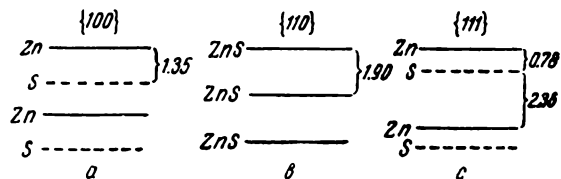


Рис. 203. Чередование плоских сеток, параллельных граням куба {100}, ромбододекаэдра {110} и октаэдра {111} кристаллов ZnS.

цинковой обманки приводит к строению, изображенному на рис. 202. На стр. 266 указаны особые физические свойства цинковой обманки, подтверждающие данное строение.

## § 6. Рентгенометрические методы исследования кристаллов

### Метод Брэггов

Метод Брэггов определения углов отблеска ( $\theta$ ) и интенсивности отраженных лучей заключается в следующем (рис. 204).

К металлическому кругу (лимбу)  $L$  с делениями прикрепляется кристалл  $K$ . Лимб вместе с кристаллом может вращаться. Кристалл устанавливается так, чтобы данная его грань была параллельна оси вращения лимба. На грань падает монохроматический тонкий пучок рентгеновых лучей  $S$ . Вращая лимб с кристаллом и постепенно увеличивая угол между падающим лучом и гранью, получают последовательно отражения I порядка, затем II, III и следующих порядков. Углы отблеска  $\theta_1$ ,  $\theta_2$ ,  $\theta_3$  и т. д. отсчитываются по нониусу лимба.

Отраженные лучи улавливаются *ионизационной камерой*  $J$  — толстостенным свинцовым цилиндром, наполненным каким-либо тяжелым газом, например сернистым газом ( $SO_2$ ). Ионизационная камера вращается

совместно с лимбом (на двойной угол) так, чтобы отраженные лучи попали в отверстие  $f$ , прикрытое алюминиевой фольгой, пропускающей рентгеновы лучи. Рентгеновы лучи, попадая в камеру, ионизируют газ и делают его проводником электричества. Благодаря этому в цепи аккумуляторной батареи  $A$  с электродами  $m$  и  $n$ , введенными в камеру, появляется электрический ток. Отклонение стрелки электрометра  $E$ , включенного в данную цепь, указывает на наличие тока, а следовательно, и на происшедшее отражение рентгеновых лучей от грани при данном угле поворота. Этим устанавливаются углы отблеска  $\theta$ .

Сила тока и величина отклонения стрелки электрометра пропорциональна степени ионизации газа в камере. Степень же ионизации газа прямо пропорциональна интенсивности отраженных от грани рентгеновых лучей. Таким образом, при помощи ионизационной камеры определяются углы отблеска  $\theta$  и интенсивность отраженных лучей  $I$ . В этом отношении данный метод дает наиболее точные результаты сравнительно с другими методами. В предыдущем параграфе указывалось, насколько важна точность этих величин, особенно точность определения интенсивности отраженных лучей.

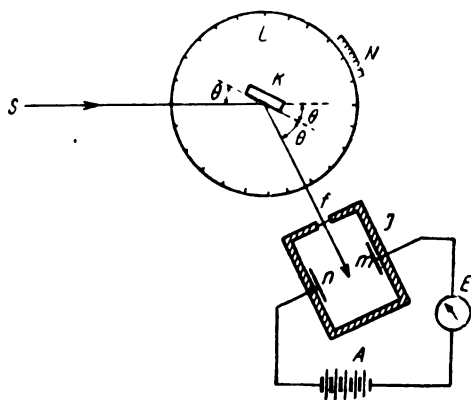


Рис. 204. Схема метода Брэгга.

Достоинством метода является также и то, что в противоположность излагаемому далее методу порошков этот метод применим для исследования строения кристаллов любых сингоний. Вместе с тем метод Брэггов является теоретически наиболее простым сравнительно с другими общими методами рентгеноструктурного анализа кристаллов (эти методы здесь не излагаются).

Недостатком метода является значительно большая сложность аппаратуры сравнительно со всеми другими методами.

### Метод порошков (Дебая и Шеррера)

При методе порошков для исследования берется не отдельный кристалл, а тонкокристаллический порошок, в котором диаметр зерен равен примерно  $2 \mu$ . Из такого порошка прессуется столбик диаметром около  $1 \text{ мм}$  (из металла готовится соответствующего диаметра проволока). Кристаллики в данном столбике расположены в беспорядке и никак не ориентированы относительно друг друга.

Через такой столбик пропускается тонкий монохроматический пучок рентгеновых лучей  $SO$  (рис. 205). Часть лучей проходит через порошок без отражений ( $KO$ ); частично же лучи отражаются от плоских сеток отдельных кристалликов ( $KA_1$  и другие).

Одни и те же плоские сетки в одних кристалликах отражают рентгеновы лучи, в других не отражают, в зависимости от того, под каким углом к падающим лучам эти сетки расположены в каждом кристаллике. Отражение  $I$  порядка, например, от плоских сеток (100) происходит только в кристалликах с таким положением, при котором

сетки (100) наклонены к падающим лучам под определенным углом  $\theta_{100}$ . По формуле Брэгга—Вульфа для отражения I порядка этот угол определяется выражением:

$$\sin \theta_{100} = \frac{\lambda}{2 d_{100}}.$$

Таким образом, если при методе Брэггов необходимое для отражения положение плоских сеток достигается вращением одного кристалла, то при методе порошков луч как бы сам выбирает из всевозможных положений сеток сетки такого положения, при котором возможно отражение, и от них отражается.

На рис. 205, *b* изображены две одинаковые плоские сетки 1 и 2, перпендикулярные к плоскости чертежа (в двух соответственно расположенных кристалликах). Отраженные от этих сеток лучи  $KA_1$  и  $KA_2$  лежат в плоскости чертежа. Но в нашем столбике имеется множество других кристалликов, в которых те же самые плоские сетки, расположенные под тем же углом к падающему лучу, дадут отраженные лучи в других плоскостях. Все такие лучи, отраженные от одинаковых сеток, в совокупности образуют конус. Угол раствора этого конуса ( $A_1KA_2$ ), как это видно на рис. 205, *b*, равняется  $4\theta$ .

На фотопластинке *P*, поставленной за столбиком перпендикулярно к падающему лучу  $SO$ , получим (после проявления пластинки) окружность, след пересечения конуса с фотопластинкой. Плоские сетки с другими межплоскостными расстояниями ( $d$ ) дадут конусы с другими углами раствора и другие concentric окружности на фотопластинке (рис. 205, *a*).

Плоские сетки с очень малым межплоскостным расстоянием (с очень малой ретикулярной плотностью) вообще не дают отражений рентгеновых лучей ни при каких углах. Приняв во внимание, что

$\sin \theta$  в формуле  $d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$  меняется от 0 до 1, найдем, что отражения возможны лишь при  $d \geq \frac{\lambda}{2}$ . Этим объясняется наличие светлых промежутков между темными кругами на фотопластинке.

Для определения  $\theta$  при плоской фотопленке измеряем расстояние

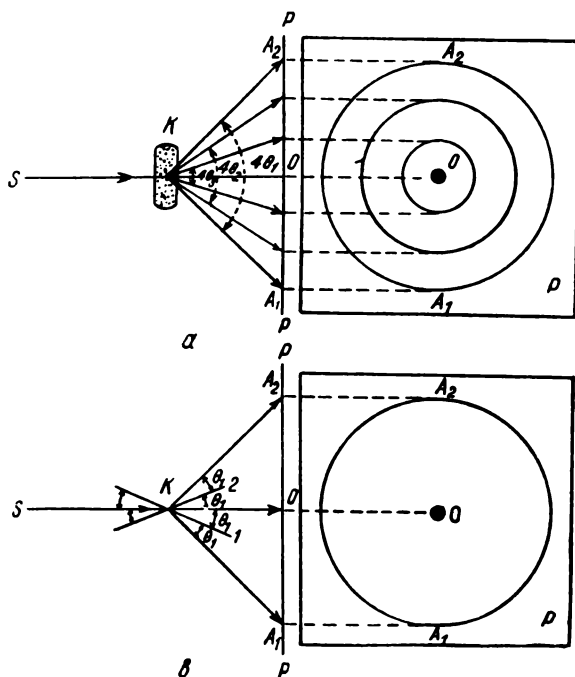


Рис. 205. Схема метода порошков.

$OA_1$  (рис. 205). Зная расстояние  $KO$  фотопластины  $P$  от объекта  $K$ , из прямоугольного треугольника  $A_1KO$  находим:

$$\operatorname{tg} 2\theta = \frac{OA_1}{KO}.$$

Но при методе порошков плоской фотопластинкой обычно не пользуются, так как многие конусы отражения на нее не попадают. Лучи, отраженные от плоских сеток, образующие с падающим лучом угол больший  $45^\circ$ , отражаются в сторону от фотопластины. Так, если бы на рис. 205,  $b \angle KO \geq 45^\circ$ , то  $\angle A_1KO \geq 90^\circ$  и луч  $KA_1$  не попал бы на фотопластинку.

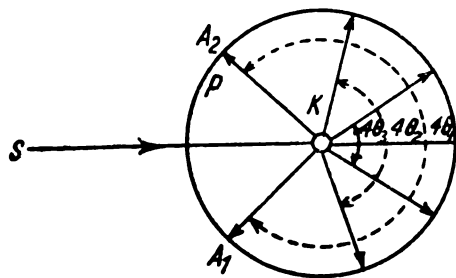


Рис. 206. Схема метода порошков при цилиндрической пленке.

Обычно при методе порошков берется изогнутая в виде цилиндра полоска фотопленки. Столбик из кристаллического порошка помещается в центре этого цилиндра (рис. 206). При такой постановке опыта все конусы отраженных лучей пересекут фотопленку.

На рис. 207 представлена развернутая после опыта фотопленка «порошкограмма», «дебаеграмма» хлористого натрия ( $\text{NaCl}$ ). В середине фотопленки лучами, прошедшими без отражения, образуется темное пятно. (В данном случае соответствующий участок вырезан). По обе стороны этого пятна — слегка загнутые темные линии — «дужки».

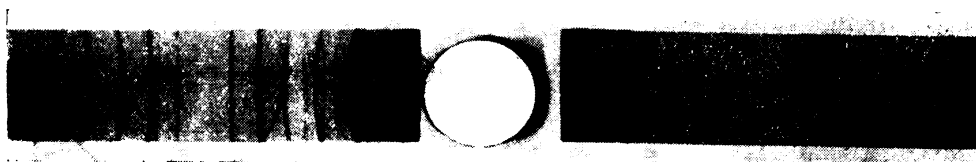


Рис. 207. Порошкограмма хлористого натрия.

Каждая пара симметрично расположенных относительно центрального пятна дужек представляет собой след одного конуса отраженных лучей.

Для определения углов отблеска  $\theta$  измеряют расстояния  $l$  между каждыми двумя дужками, принадлежащими одному конусу отражения. Тогда, если радиус основания цилиндра  $R$ , имеем:

$$\frac{4\theta}{360^\circ} = \frac{l}{2\pi R}, \text{ или } \theta = \frac{45^\circ}{\pi R} \cdot l.$$

Определить символы плоских сеток, отвечающих дужкам на порошкограммах, или, как говорят, «индексировать дужки» не представляет трудности лишь для кристаллов кубической сингонии. Это объясняется простотой формул, связывающих межплоскостные расстояния с индексами плоских сеток (ср. стр. 196). Поэтому методом порошков с удобством пользуются для определения структур кристал-

лов кубической сингонии и с несколько большими трудностями — кристаллов средней категории. Рентгеноструктурный анализ методом порошков кристаллов низшей категории встречает непреодолимые трудности.

Метод порошков широко применяется для определения неизвестных веществ. Кристаллы каждого вещества имеют свое особое строение и дают поэтому свою особую порошкограмму. Неизвестное вещество определяется сравнением полученной с него порошкограммы с эталонными порошкограммами.<sup>1</sup> Особенно большое значение имеет определение неизвестного вещества по порошкограмме в тех случаях, когда оно находится в смеси с другими веществами и не может быть определено кристаллооптическими методами по причине ли большой тонкозернистости или из-за непрозрачности зерен.

Химический анализ не всегда может дать нужные результаты, особенно если мы имеем смесь двух или нескольких веществ.

Для определения вещества методом порошков необходимо около  $1^3$  мм вещества.

Значение метода порошков важно в том отношении, что при его помощи устанавливается кристаллическое состояние ряда тонкокристаллических тел. Например впервые установлено кристаллическое состояние сажи, воска и других тел, считавшихся до того телами аморфными.

### Метод Лауэ

Данным методом автор его Лауэ впервые установил дифракцию и интерференцию рентгеновых лучей в кристалле. В этом и заключается главное значение метода.

Метод состоит в следующем. Берется одиночный кристалл  $K$  (рис. 208), как и при методе Брэггов; но в отличие от метода Брэггов кристалл этот не вращается, а закрепляется неподвижно. При этих условиях монохроматический пучок рентгеновых лучей, каким пользуются при методе Брэггов и методе порошков, может не дать никакого эффекта. Может оказаться, что ни одна из плоских сеток неподвижного кристалла не будет наклонена к падающему пучку лучей под таким углом  $\theta$ , при котором возможно отражение, и отраженных лучей вообще не получится. Поэтому *при методе Лауэ пользуются не монохроматическим, а смешанным (белым) пучком рентгеновых лучей*. Из формулы  $\sin \theta = \frac{\lambda}{2a}$  видим, что угол  $\theta$  зависит не только

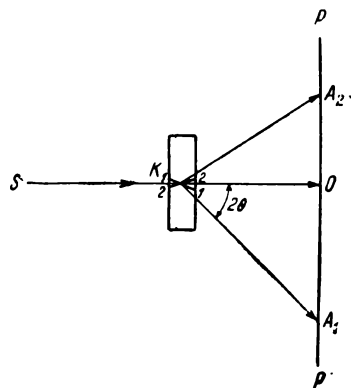


Рис. 208. Схема метода Лауэ.

от межплоскостного расстояния  $a$ , но и от длины волны  $\lambda$ . Таким образом, каждая серия плоских сеток с каким-либо межплоскост-

<sup>1</sup> Наиболее полным собранием эталонных рентгенограмм минералов являются два выпуска рентгенометрического определителя минералов, составленного проф. А. К. Болдыревым, доц. В. И. Михеевым и др. (Записки Ленинградского горного института, т. XI, вып. 2, 1938; т. XIII, вып. 1, 1939). В настоящее время готовится к изданию третий выпуск.

ным расстоянием  $d_n$ , наклоненная к падающим лучам под неизменным углом  $\theta_n$ , из множества длин волн падающего пучка как бы подбирает себе лучи с таким  $\lambda_n$ , которые могут при данном  $\theta_n$  отразиться согласно формуле Брэгга—Вульфа. Отражение фактически дают все плоские сетки с достаточно большой ретикулярной плотностью (или  $d$ ). На фотопластинке, поставленной за кристаллом перпендикулярно к падающему пучку, получаются, кроме центрального пятна от неотраженных лучей, многочисленные другие пятна (рис. 209), каждое из которых является следом отражения лучей от определенной плоской сетки.

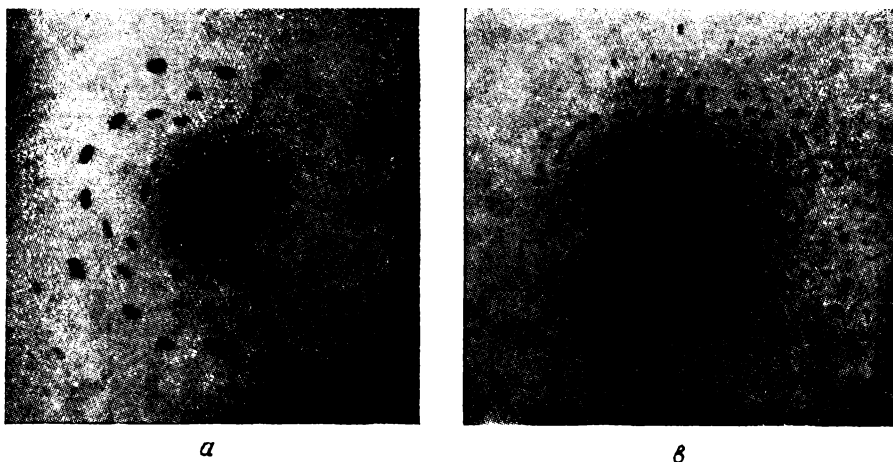


Рис. 209. Лауэграммы: хлористого натрия (а) и квасцов (б).

Для определения углов  $\theta$  измеряем расстояния от центра лауэграммы до каждого пятна ( $OA_1$  на рис. 208). Зная расстояние  $KO$  от кристалла до фотопластинки, из прямоугольного треугольника  $A_1KO$  найдем:

$$\operatorname{tg} 2\theta = \frac{OA_1}{KO}.$$

По методу Лауэ нельзя определить строение кристалла, так как пятна на лауэграмме образованы лучами различной длины волны и для каждого пятна эта длина волны неизвестна. Пользуются этим методом лишь при решении некоторых специальных задач и для предварительной ориентировки при рентгеноструктурном анализе.

Большое значение имеет метод Лауэ при определении симметрии кристаллов. На рис. 209, а видно, что с направлением падающего луча совпадает  $G_4$  и через него проходит  $4P$ ; на рис. 209, б с направлением падающего луча совпадает  $C_3$  и через него проходит  $3P$ .

Необходимо все же иметь в виду, что рентгеновские лучи указывают на наличие центра инверсии даже в тех случаях, когда в действительности таковой отсутствует.



## Г Л А В А VIII

# КРИСТАЛЛОХИМИЯ<sup>1</sup>

---

Должна существовать очень тесная связь между атомным составом и распределением атомов в частице, с одной стороны, и кристаллическими формами веществ, с другой стороны.

Д. И. Менделеев. *Основы химии*. Изд. 5-е, 1889, стр. 453.

Химические частицы в кристаллах занимают наиболее плотное расположение из всех возможных.

Е. С. Федоров. *Разум и инстинкт*. Природа, 1915, стр. 901.

### § 1. Вводные замечания

До сих пор мы рассматривали разделы кристаллографии, которые были связаны, главным образом, с законами образования и строения кристаллических многогранников, как достаточно крупных тел, которые можно подвергнуть непосредственному геометрическому или физическому исследованию (макрокристаллография). Мы видели, что все основные свойства кристаллов объясняются таким правильным пространственным расположением частиц, слагающих кристалл, которое выражается законом пространственных решеток. Мы рассмотрели основные геометрические особенности пространственных решеток и рентгенографические методы их определения, но почти не касались того, какова физико-химическая природа тех сил, которые приводят к возникновению различных кристаллических структур.

Между тем атомное строение кристаллов и их энергетика определяют, в конечном счете, все геометрические, химические и физические особенности кристаллов.

*В задачи кристаллохимии входит детальное изучение внутреннего строения кристаллов, их кристаллической структуры (микрорентгенография) и выяснения зависимости внутреннего строения кристаллов от их химического состава.* Эти задачи не могут быть непосредственно решены из данных геометрической или физической кристаллографии. Для их решения используют данные структурной кристаллографии, полученные путем исследования тонкой структуры кристаллов рентгеновыми лучами, а также данные атомной физики и химии. При этом кристаллическое вещество со всеми его

---

<sup>1</sup> Глава составлена В. А. Франк-Каменецким.

геометрическими и физическими особенностями следует рассматривать как результат взаимодействия тех или иных элементарных частиц (атомов, ионов, молекул), определенным образом размещенных в пространственном периодическом узоре кристаллической структуры.

Основные вопросы, изучение которых составляет предмет современного кристаллохимического исследования, можно сформулировать следующим образом:

1. Характер и свойства элементарных частиц, слагающих структуру кристалла.

2. Природа сил, связывающих частицы в кристаллической структуре (учение о химической связи в кристаллах).

3. Геометрические законы строения кристаллических структур (структурная кристаллография).

4. Связь тонкой структуры кристаллов с их геометрическими, физическими и химическими свойствами. В конечном счете на основе выявления этой связи кристаллохимия должна дать возможность синтезировать новые химические соединения с любыми желаемыми комбинациями свойств.

Из приведенного перечня видно, насколько существенное значение имеет кристаллохимия для науки о кристаллах и для других отраслей знания, в которых изучается кристаллическое состояние тел, — физики, химии, геохимии и минералогии.

Полное изложение кристаллохимии не входит в наши задачи. Этот отдел кристаллографии за последние десятилетия получил широкое развитие и излагается в специальных курсах и руководствах.<sup>1</sup> Далее изложены только основные положения кристаллохимии.

## § 2. Основные типы структур кристаллов

Из экспериментальных данных (рентгеноструктурный анализ) нам известно, что элементарные частицы, заполняющие узлы пространственной решетки в кристаллической структуре, могут быть атомами, ионами или молекулами.

Эти элементарные частицы будем называть *структурными единицами*. Силы взаимодействия (химической связи) между структурными единицами определяют устойчивость кристаллической структуры. Резко различные свойства металлов (натрий, медь, золото и др.) и солей (хлористый натрий и др.) связаны с совершенно иным характером химической связи в этих двух резко различных типах кристаллов. Так возникло понятие о *металлической* связи, обуславливающей характерные особенности кристаллов металлов, и о *ионной*, или *гетерополярной*, связи, обуславливающей характерные особенности кристаллов солей.

Изучение кристаллов позволило выделить среди них еще два других типа химической связи: *атомной*, или *гомеополярной*, характерной, например, для кристаллов алмаза, и *остаточной*, или *межмолекулярной*, связи, свойственной благородным газам в твердом состоянии (при низких температурах) и большинству органических

<sup>1</sup> См.: А. Е. Ферсман. Геохимия. Том I, глава 2. Госхимтехиздат, 1933. — О. Гассель. Кристаллохимия. Перевод и дополнения Н. В. Белова, ОНТИ, 1936. — В. М. Гольдшмидт. Кристаллохимия. ОНТИ, 1937. — Н. В. Белов. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. Изд. АН СССР, 1947. — Р. К. Эванс. Введение в кристаллохимию. Госхимиздат, 1948, и др.

соединений, где остаточная связь между молекулами сочетается с гомеоплярной связью внутри молекул.

Перечисленные четыре типа химической связи в кристаллах сообщают им характерные физические, химические и механические свойства. Вопрос усложняется тем обстоятельством, что во многих структурах одновременно действуют силы связи различных типов и выяснение истинной природы связи часто представляет значительные трудности.

Кристаллические структуры, в которых имеет место только один тип связи, называют *гомоэлемическими* (например медь, каменная соль, алмаз). Если в одной и той же структуре сочетаются различные типы связи, действующие между различными частями структуры, то такие структуры называют *гетероэлемическими* (например салол и другие органические соединения).

Рассмотренные основные типы связи в кристаллических структурах представляют наиболее удобное основание для их классификации.

В зависимости от характера химической связи между структурными единицами будем выделять следующие четыре типа кристаллических структур: 1) *металлические структуры*; 2) *атомные структуры*; 3) *ионные структуры*; 4) *молекулярные структуры*.

Из этих четырех типов наиболее распространены в неорганических соединениях ионные структуры, а в органических — молекулярные. Металлические структуры распространены среди кристаллов многих элементов, обладающих металлическими свойствами, а атомные структуры в чистом виде имеют весьма незначительное распространение и встречаются только среди элементов четвертой группы периодической системы (углерод, кремний и др.). В то же время атомная, или гомеоплярная, связь имеет большое значение во многих ионных (например силикаты) и всех молекулярных структурах, где она действует совместно с основной (ионной, или остаточной) связью.

Следует отметить, что в первых трех типах структур *нельзя выделить отдельных молекул* и весь ионный, атомный или металлический кристалл скорее следует рассматривать как одну гигантскую молекулу. Только в молекулярных кристаллах выделяются отдельные обособленные молекулы.

Устойчивость кристаллических структур определяется минимумом потенциальной энергии. Одним из важных факторов, ведущих к уменьшению потенциальной энергии структуры кристалла, является максимальное сближение структурных единиц, плотнейшая их упаковка. Тенденция к осуществлению плотнейшей упаковки структурных единиц свойственна всем типам кристаллических структур. Особенно большое распространение плотнейшие упаковки имеют в металлических и ионных структурах, где атомы и ионы приближаются по своей форме к шарам. Поэтому, прежде чем перейти к рассмотрению каждого из перечисленных четырех основных типов структур, рассмотрим вопрос о плотнейших упаковках шаров.

### § 3. Плотнейшие упаковки шаров<sup>1</sup>

С первого взгляда может показаться, что равновеликие шары могут укладываться наиболее плотным образом только по одному

<sup>1</sup> В применении к кристаллическим структурам этот вопрос наиболее полно рассмотрен в книге: Н. В. Белов. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. Изд. Акад. Наук СССР, 1947.

способу. В действительности это не так. Если равные шары укладываются в одном слое, то действительно наиболее плотным образом их можно упаковать только одним способом. При этом (рис. 210) каждый шар будет окружен в слое шестью ближайшими соседями.

В таком плотно упакованном плоском слое вокруг каждого шара, между ним и его двумя ближайшими соседями, имеются треугольные углубления. Всего вокруг каждого шара образуется шесть таких углублений. В проекции на плоскость они имеют вид треугольников, три из которых обращены вершинами в одну сторону, а три в другую, будучи повернуты друг к другу на  $60^\circ$  (рис. 211).

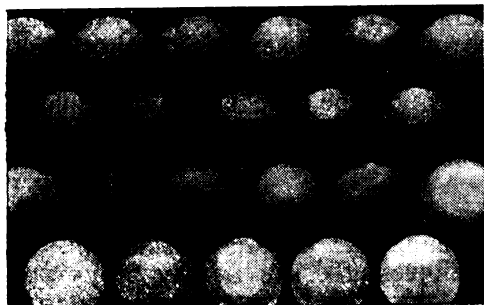


Рис. 210. Укладка равных шаров в одном слое в плотнейшую упаковку.

шары этого второго слоя должны попасть в углубления между шарами нижнего слоя. Легко увидеть (рис. 212 и 213), что это условие можно осуществить двумя совершенно аналогичными способами, заполняя шарами второго слоя треугольные углубления или обращенные вершинами только вниз, как это изображено на рис. 212, или только вверх (рис. 213).

Все шары второго слоя укладываются только в треугольные углубления одного типа, в зависимости от того, с какого углубления начинать укладку второго слоя. Но оба эти способа укладки в случае двух слоев совершенно равнозначны, так как поворот на  $180^\circ$  совместит первый способ со вторым. Следовательно, в случае только двух слоев имеется также только один способ наиболее плотной укладки одинаковых шаров.

Рассматривая комбинацию двух плотно упакованных слоев (рис. 212 и 213), можно заметить, что между этими слоями возникло два типа совершенно различных пустот. Одни из них расположены между тремя шарами нижнего слоя и лежащим над ними посередине одним шаром верхнего слоя (рис. 214); другие же образованы сквозными отверстиями, проходящими между тремя шарами верхнего и тремя — нижнего слоя, повернутыми друг относительно друга на  $60^\circ$  (рис. 215). Условимся сразу, что первый тип пустот, ограниченный четырьмя шарами, будем называть *тетраэдрическими* пустотами, а второй тип пустот, ограниченный шестью шарами, — *октаэдрическими* пустотами.

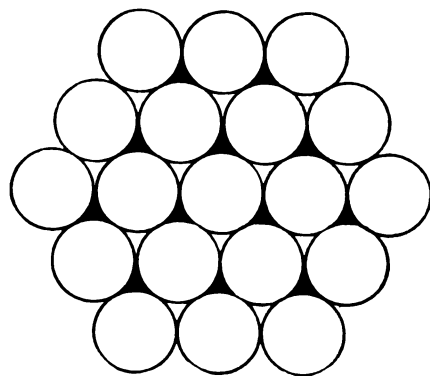


Рис. 211. Плотнейшая упаковка шаров в одном слое. Видно чередование треугольных углублений, обращенных вершинами в разные стороны (черных и белых).

Эти названия (тетраэдрическая и октаэдрическая пустота) определяют тип геометрической фигуры, образуемой шарами плотнейшей упаковки вокруг пустоты.

Мы видим, что углубления, возникшие между двумя наиболее плотно упакованными слоями, разделяются на два резко различных

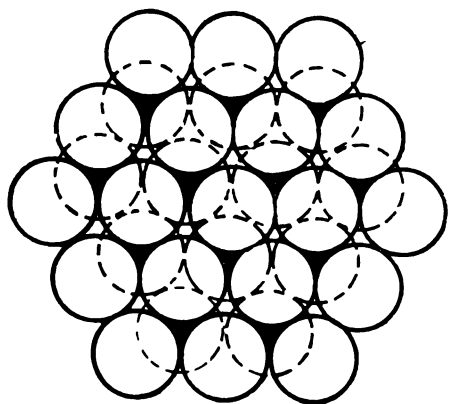


Рис. 212.

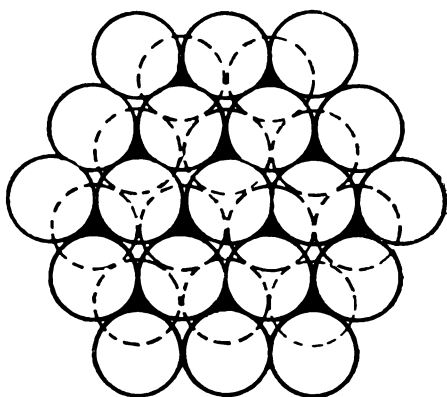


Рис. 213.

Два способа наложения второго слоя (*прерывистые кружки*) плотной упаковки на первый (*сплошные кружки*).

типа. Углубления первого типа расположены под центрами шаров второго слоя, а углубления второго типа представляют как бы продолжение углублений первого слоя.

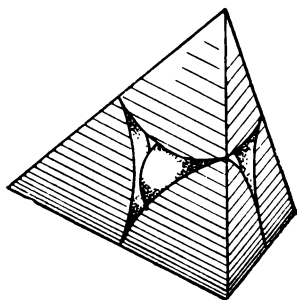


Рис. 214. Образование тетраэдрической пустоты в плотнейшей упаковке между тремя шарами нижнего слоя и одним верхнего.

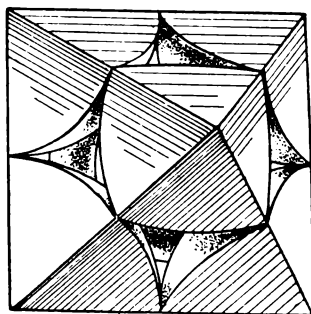


Рис. 215. Образование октаэдрической пустоты в плотнейшей упаковке между тремя шарами нижнего и тремя шарами верхнего слоев, повернутых друг по отношению к другу на  $60^\circ$ .

Теперь, если начнем накладывать на два слоя, уложенных в плотнейшую упаковку, третий слой, то здесь уже имеются два существенно отличающихся друг от друга способа. Третий слой можно наложить на второй, помещая шары этого слоя либо в углубления первого типа, либо второго типа (рис. 212 и 213).

Если шары третьего слоя ложатся в углубления первого типа (образуют тетраэдрические углубления), то они оказываются точно над шарами первого слоя, повторяя своим расположением этот слой (рис. 216). Мы можем продолжить накладку шаров таким образом и при этом все время будем получать воспроизведение каждого слоя через один (рис. 217, *a*). Из рисунка видно, что каждый 1, 3, 5, 7-й и последующие слои (на рисунке они обозначены буквой *A*) будут точно так же повторять расположение шаров, как 2, 4, 6, 8-й и последующие слои (обозначены буквой *B*). При этом сквозные углубления (октаэдрические дырки), возникшие у нас в двух слоях, будут сохраняться при наложении всех последующих слоев точно друг над другом. Такой тип плотнейшей упаковки равновеликих шаров, когда шары упаковки повторяются через один слой, носит название *двуслойной* или *простой гексагональной упаковки* (рис. 216). Этот тип упаковки характеризуется таким распределением различных типов пустот между

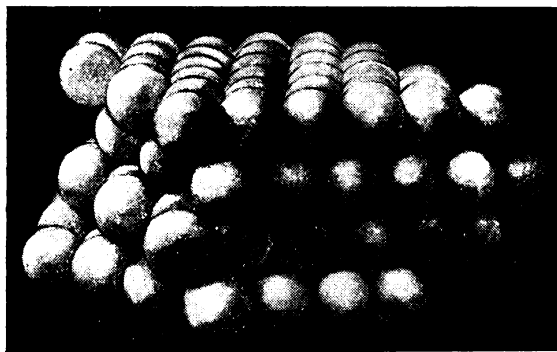


Рис. 216. Простая гексагональная, или двуслойная, упаковка шаров.

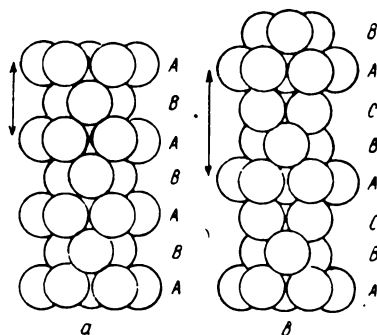


Рис. 217. Два основных типа плотнейших упаковок: *a*) Двуслойная или простая гексагональная. *б*) Трехслойная или кубическая.

шарами плотнейшей упаковки, что каждые два слоя шаров (*A* и *B*) отделены друг от друга тетраэдрическими пустотами, которые обращены вершинами в одну сторону. Октаэдрические пустоты в этом случае пронизывают насквозь всю упаковку, из какого бы числа слоев она ни состояла, образуя сплошные колонки из октаэдров.

Но если шары третьего слоя ложатся в углубления второго типа (на сквозные дырки), то третий слой (на рис. 217, *b* он обозначен буквой *C*) не будет повторением первого или второго. При этом только четвертый слой может быть наложен на третий так, чтобы он был повторением первого, а пятый — второго и т. д. В этом случае получаем тот тип плотнейшей упаковки равных шаров, который носит название *трехслойной*, или *кубической упаковки* (рис. 218). Кубической она называется потому, что только из такой укладки шаров можно выделить кубическую ячейку с центрированными гранями (рис. 219, где черные шары показывают элемент гранецентрированной решетки на фоне кубической упаковки). В этом случае пустоты между шарами упаковки распределяются так, что над октаэдрической пустотой находится тетраэдрическая, и наоборот. Сплошных колонок из пустот одного сорта здесь нет.

Как это видно на рис. 216, 217, 218, в каждой плотнейшей упаковке равных шаров любой шар соприкасается с 12 другими шарами. Шесть шаров соприкасается с ним в одном слое, а сверху и снизу к нему прилегают по 3 шара. В гексагональной упаковке верхний и нижний треугольник из шаров имеет одинаковую ориентировку, а в кубической они повернуты один по отношению к другому на  $60^\circ$ . Число ближайших соседей данного атома или иона в структуре кристалла, как мы увидим ниже, обычно называется *координационным числом*.

Оба типа разобранных нами плотнейших упаковок изображены на приведенных рисунках (рис. 216, 217, 218), но учащемуся лучше всего с ними познакомиться на готовых моделях либо, сделав из пластилина или другого материала шары, осуществить укладку обеих упаковок самостоятельно.

Легко обнаружить, что и при наложении четвертого слоя и всех последую-

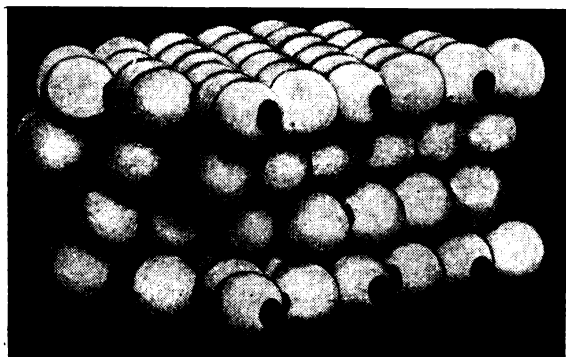


Рис. 218. Кубическая, или трехслойная, упаковка шаров.

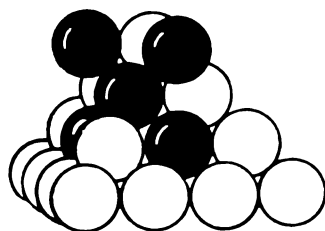


Рис. 219. Иллюстрация кубического характера трехслойной плотнейшей упаковки. Шары уложены в виде пирамиды по закону ABCABC. К верхнему шару добавлены еще 2 шара, и они вместе с 3 шарами пирамиды закрашены, чтобы оттенить наличие гранецентрированной кубической плоской сетки.

щих слоев, так же как при наложении третьего слоя, возникает две возможности их укладки: на пустоты первого и второго типа (сквозные и несквозные). Отсюда следует, что, кроме двух разобранных нами плотнейших упаковок, можно из плотно упакованных слоев выложить бесконечное количество более сложных упаковок, обладающих точно такой же плотностью укладки шаров. Примеры таких более сложных четырех- и шестислойных упаковок приведены на рис. 220.

Можно проследить, что во всех плотнейших упаковках имеется столько же октаэдрических пустот, сколько шаров образует упаковку, и вдвое большее количество тетраэдрических пустот. Для этого необходимо выяснить условия возникновения пустот вокруг одного шара плотнейшей упаковки. Шесть прилежающих к нему в слое равновеликих шаров (рис. 211) расположены так, что вокруг него возникает шесть лунок. При наложении на этот слой второго, вокруг шара возникает (рис. 212) три октаэдрических и четыре тетраэдрических пустоты. Аналогичная картина произойдет и при наложении слоя снизу. Таким образом шар плотнейшей упаковки будет окружен шестью октаэдрическими и восьмью тетраэдрическими пустотами. Легко подсчитать, что на  $n$  шаров упаковки придется  $n$  октаэдрических пустот ( $6n/6 = n$ ) и  $2n$  тетраэдрических пустот ( $8n/4 = 2n$ ).





ная, или простая гексагональная, и трехслойная, или кубическая. Лишь в отдельных структурах иногда встречаются более сложные упаковки — четырехслойная, или «топазовая», упаковка (рис. 220, а) и другие.

#### § 4. Металлические структуры

Металлы можно легко отличить от всех других кристаллических тел по их высокой электро- и теплопроводности, непрозрачности, наличию металлического блеска и обычно присущей им ковкости. Все эти отличительные черты металлических структур нашли свое объяснение в *теории металлической связи*.

Согласно этой теории, кристаллы металлов рассматриваются как тела, состоящие из положительных ионов, расположенных по закону пространственной решетки и погруженных в газ из отрицательно заряженных свободных электронов (рис. 221). Валентные электроны в металлическом кристалле свободны и движутся подобно частицам газа. Притяжение между положительными ионами и отрицательно заряженными электронами обуславливает прочность всей системы и уравнивает силы отталкивания, возникающие между одинаково заряженными частицами. Свободно перемещающиеся в решетке металла электроны обеспечивают хорошую электро- и

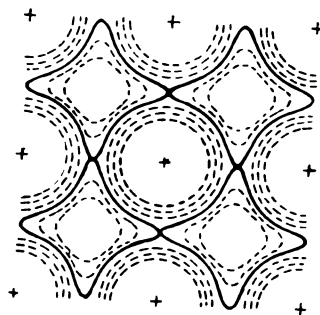


Рис. 221. Схематическое изображение положительных и отрицательных зарядов в структуре металла.

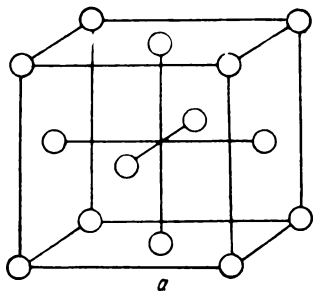
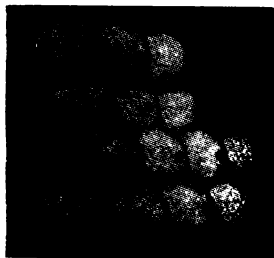


Рис. 222. Структурный тип меди (Cu).



теплопроводность, а также оптическую непрозрачность и высокую отражательную способность (металлический блеск).

Связь между атомами в металле осуществляется посредством свободных электронов, принадлежащих всему кристаллу в целом. По этому в металлических кристаллах обычно не наблюдается резко выраженных направ-

лений особенно сильной связи. Связи от какого-нибудь атома в металле можно рассматривать сферически распределенными в пространстве. Они способны действовать на такое число соседних атомов, которое можно упаковать вокруг данного атома. Иными словами, кристаллическая структура металла может быть наглядно представлена сложной из плотно упакованных шаров. Таким образом, для того чтобы понять структуру металлов, нам надо вспомнить только что рассмотренные способы плотной упаковки равновеликих шаров.

Около двух третей элементов периодической системы являются металлами. Большинство из них (около 38) образует структуры наиболее плотных упаковок — кубическую, в которой кристаллизуется Cu, Au, Ag,

Pt, Ir и др. (рис. 222), и простую гексагональную, в которой кристаллизуются Mg, Be, Ca, Ti, Hf, Re, Os и др. (рис. 223). В обоих этих типах структур, как уже отмечалось (§ 3), каждый атом металла окружен 12 соседями (рис. 225, а и 225, в).

Большая часть остальных металлов (Li, Na, K, Rb, Cs, Ba, Mo, W и др.) образует структуру объемно центрированного куба (рис. 224).

Плотность упаковки в последней структуре несколько ниже, чем в плотнейших (68.02% объема вместо 74.05% заполнено сферическими

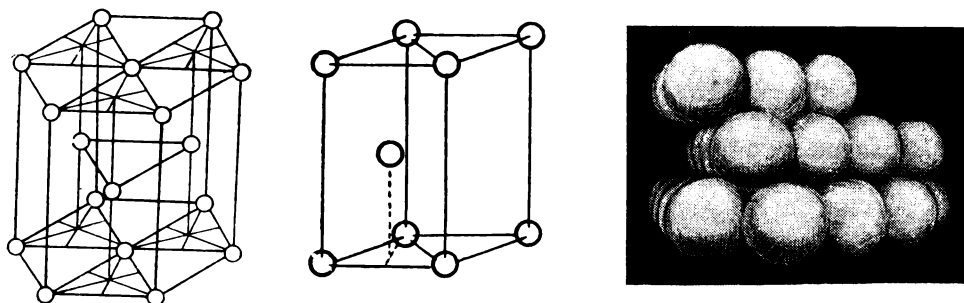


Рис. 223. Структурный тип магния (Mg).

частицами), но стабильность структуры в этом случае обеспечивается наличием, кроме 8 ближайших соседей (в вершинах куба), 6 соседей расположенных в центрах соседних кубов на расстоянии только на 15% дальше, чем ближайшие (рис. 225, в).

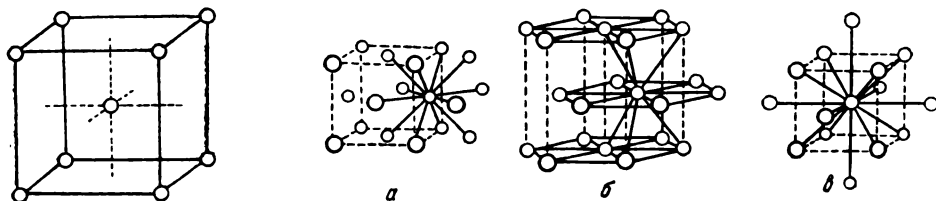


Рис. 224. Структурный тип молибдена (Mo).

Рис. 225. Характер координации атома металла в трех наиболее обычных металлических структурах.

Кроме перечисленных трех основных типов металлических структур, некоторые металлы образуют более сложные структуры, на которых останавливаться не будем.<sup>1</sup>

Результаты исследования структуры металлов рентгеновыми лучами позволили определить размеры атомов в металлическом кристалле. Эти размеры обычно принято выражать в виде *атомного радиуса*, понимая под этим термином *те расстояния, на которые центр сферы действия данного атома в металлическом кристалле может приблизиться к поверхности сферы соседних атомов.*

<sup>1</sup> Детальное изложение кристаллохимии металлов можно найти в кн.: Я. С. Уманский, Б. Н. Финкельштейн и М. Е. Блантер. Физические основы металлургии. Металлургиздат, 1949.

На рис. 226 приведены величины межатомных расстояний в металлах. Из рисунка видно, что атомы в металлах имеют размеры, колеблющиеся в пределах от 2.24 Å (Ba) до 5.4 Å (Cs) и что в каждом периоде менделеевской таблицы щелочной металл имеет самый большой размер.

Вследствие большой простоты структуры кристаллы металлов легко деформируются под влиянием внешнего воздействия благодаря легкому перемещению плотно упакованных слоев структуры относительно друг друга (ковкость, пластические деформации). В то же время твердость, температура плавления и величина термического расширения могут в металлических кристаллах иметь самое различное значение. Это связано с наличием широких пределов прочности металлической связи в разных металлах, обусловленной их положением в периодической системе элементов.

## § 5. Структура сплавов. Смешанные кристаллы

До сих пор мы имели дело с кристаллами металлов, состоящими из атомов одного сорта.

Но на практике чаще приходится встречаться не с чистыми металлами, а с их сплавами. Развитие металлургии связано с созданием металлических сплавов, обладающих полезными для человека свойствами (повышенная твердость, ковкость, туго- и легкоплавкость и т. д.). В отличие от химических соединений обычного типа сплавы сохраняют характер элементов, из которых они составлены, и чаще всего представляют собой систему переменного состава — смешанные кристаллы, или твердые растворы.

Однородный металлический кристалл, состоящий из атомов различных элементов, будем называть *смешанным кристаллом* или *твердым раствором*.<sup>1</sup>

В смешанном кристалле два (или несколько) слагающих его элемента распределены в кристаллической структуре в атомнодисперсном виде.

Размещение растворенных атомов в структуре растворяющего металла может осуществляться двумя различными способами: или путем *замещения* атомов растворителя атомами растворимого вещества (в узлах решетки), или путем *внедрения* атомов растворенного вещества между атомами растворителя (между узлами решетки).

В первом случае (*твердый раствор замещения, твердый раствор I рода*) атомы растворяемого вещества располагаются статистически (рис. 227) в узлах кристаллической решетки растворителя.

Для образования твердых растворов замещения необходимо:

- 1) чтобы атомы обоих веществ были химически родственны;
- 2) чтобы размеры атомов этих веществ отличались друг от друга не больше чем на 10—15%.

Если, кроме того, атомы этих двух металлов обладают в чистом виде одинаковой структурой (изоструктурны) и одинаковым числом валентных электронов, то они могут образовать непрерывный ряд твердых растворов с любым относительным содержанием обоих веществ. При-

<sup>1</sup> Оба эти термина совершенно аналогичны по тому содержанию, которое им теперь приписывается. Различие заключается в исторически сложившихся двух подходах к этому явлению кристаллографов и физико-химиков.

мером таких твердых растворов могут служить растворы меди в золоте и золота в меди.

Во втором случае (*твердый раствор внедрения, твердый раствор II рода*) атомы растворенного вещества заполняют пустоты в структуре кристалла растворителя (рис. 228).

Совершенно очевидно, что для этого атомы растворенного вещества должны быть достаточно малы, чтобы уместиться в пустотах структуры металла. И действительно, можно получить структуры внедрения металлов с водородом, бором, углеродом и другими веществами, имеющими атомы небольших размеров.

Чаще всего структуры внедрения образуют металлы со структурами плотнейших упаковок, причем растворенные атомы должны быть почти вдвое меньше атомов металла, так как они размещаются статистически в тетраэдрических или октаэдрических пустотах структуры. Сильная взаимосвязь между внедренными атомами и атомами

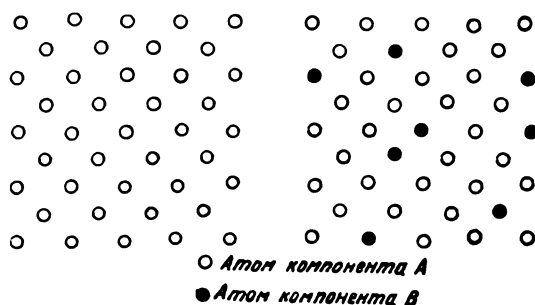


Рис. 227. Расположение атомов меди (А) и золота (В) в кристаллической решетке твердого раствора замещения; слева — чистый кристалл меди плоскость (100); справа — твердый раствор замещения меди золотом.

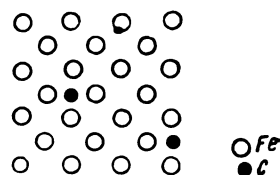


Рис. 228. Твердый раствор внедрения углерода (черные кружки) в гранецентрированную решетку железа (аустенит). Проекция плоскости (100).

металла приводит к повышенной твердости и тугоплавкости структур внедрения (карбиды вольфрама, железа и др.).

В случае твердых растворов I и II рода при рациональных отношениях чисел атомов обоих компонентов часто возникают *упорядоченные твердые растворы*, иногда называемые *сверхструктурами* или *интерметаллическими соединениями* (рис. 229). Они обладают определенными химическими формулами ( $AB$ ,  $AB_2$ ,  $AB_3$  и т. д.). В случае наличия смешанных кристаллов внедрения такие структуры соответствуют заполнению растворенным веществом всех тетраэдрических или октаэдрических пустот в структуре. Если мы вернемся к рассмотренным плотнейшим упаковкам (стр. 211), то вспомним, что во всех плотнейших упаковках имеется столько же октаэдрических пустот, сколько шаров образует упаковку, и в два раза большее количество тетраэдрических пустот. В различных упаковках эти пустоты только по-разному распределены в структуре, как это показано на рис. 230.

В соответствии с этим наиболее обычными сверхструктурами в твердых растворах II рода будут такие, формула которых будет или  $AB$  (заполнены все октаэдрические пустоты), или  $AB_2$  (заполнены все тетраэдрические пустоты) или  $AB_3$  и т. п.

Способность металлов образовывать сверхструктуры определяется стремлением растворенных атомов распределиться как можно дальше друг от друга, чтобы уравновесить напряжения, вносимые растворенными атомами в решетку.

Твердые растворы металлов получают при затвердевании из расплава, кристаллизации из раствора и в результате диффузии при тесном соприкосновении двух металлов.

Изучение кристаллохимии сплавов пролило свет на строение железа, стали и различных сплавов железа. В настоящее время синтезируются самые различные системы твердых растворов с заранее предсказываемыми полезными свойствами.

В дальнейшем мы увидим, что смешанные кристаллы имеют широкое распространение не только в металлах, но и в других типах кристаллических структур.

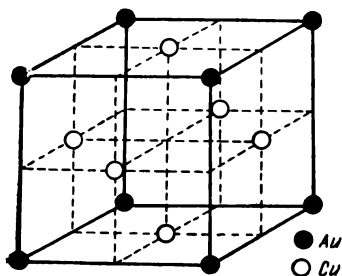


Рис. 229. Упорядоченный твердый раствор замещения золота в меди с формулой  $\text{Cu}_3\text{Au}$ .

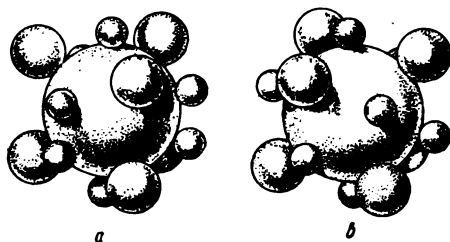


Рис. 230. Распределение тетраэдрических и октаэдрических пустот вокруг плотно упакованного шара в двуслойной (а) и трехслойной (б) упаковке. (По Н. В. Белову).

## § 6. Атомные структуры

Атомные структуры характеризуются наличием *гомеополярной*, или *ковалентной*, связи между структурными единицами, которые здесь представлены отдельными атомами.

Этот тип кристаллических структур имеет наименьшее число представителей среди кристаллов, обладающих только одним типом связи (гомодесмических). В то же время, как мы увидим, атомная связь имеет существенное значение в гетеродесмических молекулярных кристаллах, где наряду с атомной связью внутри молекул имеет место остаточная связь между молекулами.

*Гомеополярной называется такая связь между атомами, которая возникает благодаря попарному обобществлению валентных электронов.*

Следовательно, число гомеополярных связей, которыми данный атом может быть связан с другими атомами, ограничено его валентностью и всецело определяется его местом в периодической системе элементов. Число гомеополярных связей, которые может образовать один атом, равно числу электронов, требуемых для заполнения его внешней орбиты.

Рассмотрим для примера гомеополярную связь атомов водорода. В каждом атоме водорода около ядра распределен один электрон. Для заполнения внешней орбиты водорода достаточно добавить еще

только один электрон. Следовательно, каждый атом водорода будет обладать одной связью, и эта связь может соединить два атома водорода в молекулу  $H_2$ . В такой атомной молекуле оба электрона принадлежат одновременно обоим положительно заряженным ядрам атомов водорода. При этом оба электрона удерживают ядра атомов водорода на определенном расстоянии друг от друга, противодействуя силам отталкивания. Легко заметить, что водород, как и другие одновалентные элементы (Cl, Br и др.), может образовывать только двухатомные молекулы, прочно связанные внутри самих себя, но не имеющие свободных связей для создания пространственной решетки структуры. Мы увидим далее, что молекулы связываются между собой в не особенно прочной кристаллической структуре молекулярного кристалла сравнительно слабыми остаточными, или межмолекулярными, силами.

Другим примером гомеоплярной связи будет азот. Здесь в каждом атоме распределено около ядра 5 валентных электронов, и для заполнения внешней орбиты следует добавить 3 электрона. Следовательно, каждый атом азота будет обладать тремя связями, которые соединят атомы азота в молекулу  $N_3$ .

Таким образом, в зависимости от свойств атомов и их места в периодической системе будем иметь гомеоплярную связь, осуществляемую одной парой электронов (одинарная), двумя (двойная) или несколькими парами электронов.

Только в четвертой группе периодической системы, включающей четырехвалентные элементы, возникает возможность образования трехмерных структур с однородной гомеоплярной связью. Идеальным примером такой структуры является структура алмаза (рис. 231). В ней каждый углеродный атом окружен четырьмя другими атомами углерода, и все они размещены симметрично в вершинах правильного тетраэдра. В таком кристалле отсутствуют изолированные группировки частиц в виде молекул. Весь кристалл можно рассматривать как одну громадную молекулу. На рис. 232 приведена картина распределения электронной плотности в проекции на плоскость (100) структуры кристалла алмаза. На этом чертеже, полученном в результате особого расчета рентгенограммы алмаза, даны линии равной электронной плотности с указанием числа электронов на  $1 \text{ \AA}^2$  (квадратный ангстрем). Как видно из рисунка, между атомами углерода имеются «электронные мостики», отвечающие тому, что электроны не локализованы у отдельных атомов, а обмениваются между ними.

Тот факт, что «мостики» сконцентрированы вдоль определенных линий, соединяющих отдельные атомы, указывает на наличие *направленных связей* в этом типе структур.

Для атомных структур очень характерно присутствие направленных связей.

Гомеоплярная связь, в отличие от других типов связи (металлической, ионной), направлена. Она с максимальной интенсивностью действует только по некоторым определенным направлениям («валентным тяжам» атома) и быстро ослабевает с удалением от этих направлений. Число и расположение направленных связей того или иного атома зависит от его природы (электронного строения) и от его окружения.

Количество направлений наиболее интенсивного действия связи («валентных тяжей») определяет число связанных с данным атомом ближайших соседей (его координацию), а их взаимное расположение

определяет в основном характер геометрического каркаса кристаллической структуры.

Если обратиться к структуре алмаза (рис. 231), то можно заметить, что каждый атом углерода имеет в ней четыре направления наиболее интенсивного действия связи, расположенных так, что они направлены из центра правильного тетраэдра к его вершинам. Понятно, что такого типа структуру нельзя рассматривать как плотнейшую упаковку шаров. В атомных структурах принцип плотнейшей упаковки используется только в отдельных случаях при условии замены шаровых упаковок упаковками из многогранников, характеризующих направленность валентных связей атомного кристалла.

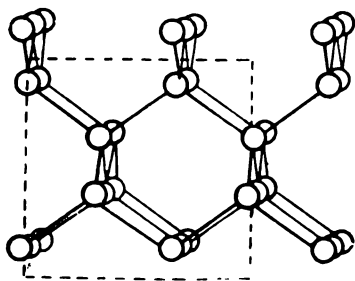
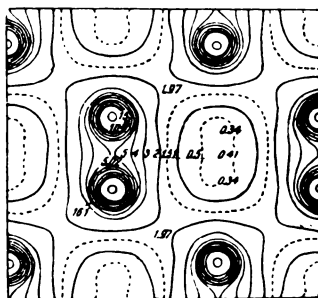


Рис. 231. Структура алмаза; прерывистой линией выделен участок структуры, изображенный на рис. 232.



следствием электростатического притяжения между противоположно заряженными ионами. Сила электростатического притяжения между разноименными ионами изменяется обратно пропорционально квадрату расстояния. При достаточном сближении ионов начинают преобладать силы отталкивания. Взаимодействие сил притяжения и отталкивания удерживает ионы на определенных расстояниях друг от друга.

Отличие характера связи в ионных кристаллах от связей других типов выявляется при изучении распределения в них электронной плотности.

В качестве примера приведем распределение электронной плотности в типичном ионном кристалле каменной соли ( $\text{NaCl}$ ), структура которого изображена на рис. 233. Рис. 234, полученный в результате особого расчета рентгенограммы каменной соли, указывает

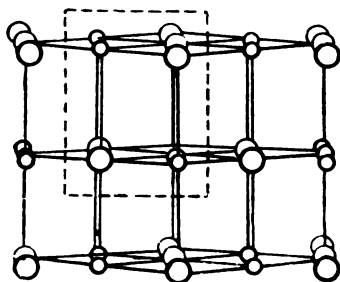


Рис. 233. Структура каменной соли ( $\text{NaCl}$ ); *прерывистой* линией выделен участок структуры, изображенный на рис. 233.

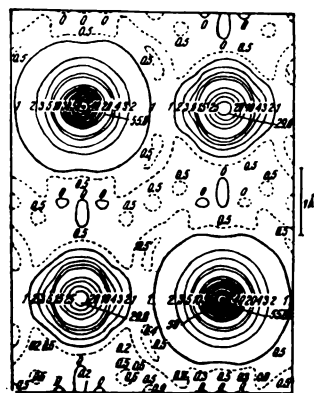


Рис. 234. Распределение электронной плотности в кристалле каменной соли (проекция на плоскость куба).

на наличие между ионами  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  областей, где электронная плотность равна нулю. Эти области возникают при уравнивании сил отталкивания и притяжения между разноименными ионами в кристалле.

### Ионные радиусы

В ионном кристалле каждый ион оказывает одинаковое воздействие на всех своих соседей, так что и здесь нельзя выделить отдельных молекул. Силы отталкивания и притяжения обычно обладают сферической симметрией. В первом приближении можем рассматривать ионы как упругие заряженные сферы с постоянным для каждого элемента размером. Данные рентгеноструктурного анализа позволили достаточно точно определить размеры ионных сфер для различных элементов периодической системы. Размеры ионных сфер зависят главным образом от положения данного элемента в периодической системе, его координационного числа в структуре и от его валентности. Как и в структурах металлов, эти размеры обычно сопоставляют путем сравнения ионных радиусов.



Под ионным радиусом понимают то минимальное расстояние, на которое центр сферы данного иона может приблизиться к поверхности сфер соседних ионов.

На рис. 235 изображены относительные размеры ионных сфер различных положительных и отрицательных ионов, определенные из опытных данных. Из рисунка видно, что катионы, как правило, меньше анионов. Самый большой одновалентный анион иода имеет радиус, равный 2.2 Å, а самый маленький катион пятивалентного азота имеет радиус, равный 0.1—0.2 Å. В ряде случаев и комплексному иону можно приписать определенный радиус. На рис. 236 приведены относительные размеры и форма некоторых комплексных анионов.

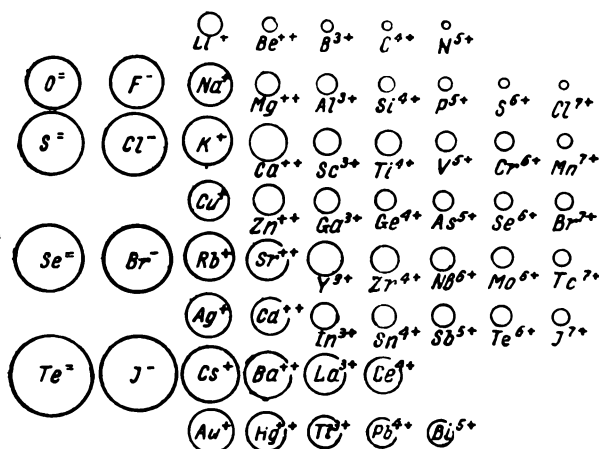


Рис. 235. Размеры ионных сфер в кристаллах структурного типа каменной соли

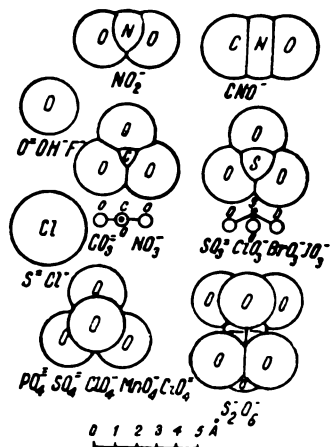


Рис. 236. Размеры и форма некоторых комплексных анионов.

Прежде чем перейти к рассмотрению структур ионных кристаллов, надо еще остановиться на способах взаимного размещения ионов различного размера и состава в кристаллических структурах.

### Координационное число

Устойчивость кристаллической структуры определяется минимумом потенциальной энергии. Энергия системы, состоящей из сферических ионов противоположного знака, будет минимальной при максимальном сближении ионов противоположного знака. Поэтому в ионных кристаллах ближайшими соседями будут ионы с противоположными знаками. Число ионов противоположного знака, которое составляет ближайшее окружение данного иона, обычно называют координационным числом.

При рассмотрении структур металлов (§ 4) выяснилось, что наибольшее число ближайших соседей получается при плотной укладке шаров одинакового радиуса. В этом случае каждый шар окружен 12 соседями и, следовательно, его координационное число равно двенадцати. В ионных структурах, как уже было сказано, наиболее важно выявить координационное число аниона по отношению к катиону или наоборот. Если рассматривать ионы как

жесткие соприкасающиеся друг с другом шары (размеры их приведены в табл. к стр. 246), то координационное число будет зависеть от отношения радиуса катиона к радиусу аниона. При этом наиболее прочная структура получится в том случае, если анионы (более крупные шары) находятся в контакте одновременно как друг с другом (образуют плотнейшую упаковку), так и с центральным катионом (более мелким шаром).

Нетрудно найти, что для возникновения такой компактной структуры необходимо, чтобы размер катиона, если он находится в тетраэдрической пустоте плотнейшей упаковки, был не более 0.225 размера аниона, а если он находится в октаэдрической пустоте, то его размер должен не превышать 0.414 размера аниона. Если значения ионных радиусов не соответствуют этим условиям, то анионы вынуждены будут отойти друг от друга (не образуют плотнейшей упаковки). Ясно, что при этом потребуются затраты добавочной энергии и увеличится потенциальная энергия системы, а ее стабильность уменьшится.

Таким образом, следует ожидать, что в ионных структурах более крупные анионы должны стремиться к образованию плотнейших упаковок, в пустотах между которыми будут размещаться мелкие катионы. В действительности большинство устойчивых ионных структур построено по этому принципу. В них широким распространением пользуются координационные числа тетраэдрических и октаэдрических пустот, плотнейших упаковок, т. е. 4 и 6. Но такая компактная структура, как уже указывалось, может образоваться только при определенных соотношениях в размерах слагающих ее ионов. В других случаях для каждого мыслимого типа координации имеется критическое значение отношения радиуса катиона к радиусу аниона ( $P_K:P_A$ ), за пределами которого структура перестает быть устойчивой.

Экспериментально установлено, что, кроме наиболее распространенных отмеченных уже координационных чисел плотнейших упаковок — 4 и 6, — в кристаллических структурах достаточно часто встречаются еще следующие координационные числа: 2, 3, 8, 12.

При различных координационных числах одновременно заряженные ионы располагаются в определенные правильные конфигурации так, чтобы находиться на одинаковых и наиболее далеких расстояниях друг от друга.

Чисто геометрическим путем можно вывести критические значения отношений радиусов, отвечающие различным типам координаций. Приводим табличку, в которой отражена зависимость между отношением ионных радиусов ( $P_K:P_A$ ) и координационным числом:

Координация вокруг иона А	Расположение ионов К	Отношение радиусов $P_K:P_A$
2	Линейно . . . . .	0
3	В углах равностороннего треугольника . . . . .	0.155
4	В вершинах правильного тетраэдра . . . . .	0.225
6	В вершинах правильного октаэдра . . . . .	0.414
8	В вершинах куба . . . . .	0.732
12	В вершинах кубооктаэдра . . . . .	1

Наиболее обычные способы расположения ионов (анионов) вокруг центрального иона противоположного знака (катиона) при разных координациях изображены на рис. 237.

Приведенные данные часто позволяют предсказать наиболее вероятную структуру для определенного химического соединения ионного типа.

Простейшими примерами ионных кристаллов будут соединения одновалентных щелочных металлов (Na, K и др.) с галоидами (Cl, Br, J и др.).

Поваренная соль (NaCl) состоит из катиона  $\text{Na}^+$  с ионным радиусом, равным 0.98 Å, и аниона  $\text{Cl}^-$  с ионным радиусом, равным 1.81 Å.

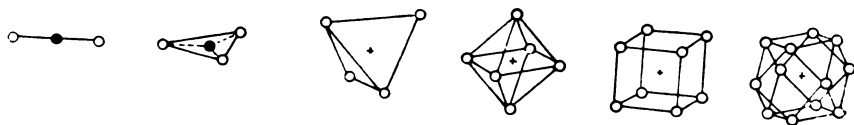


Рис. 237. Наиболее обычные способы расположения ионов (анионов) вокруг центрального катиона.

Отношение  $P_K:P_A=0.54$ . Из приведенной таблички (стр. 226) видно, что для такого отношения радиусов следует ожидать координационное число, равное 6, и расположение катионов в вершинах правильного октаэдра вокруг аниона. На рис. 238, *a* изображена структура каменной соли. Черные, более крупные, шары соответствуют ионам Cl,

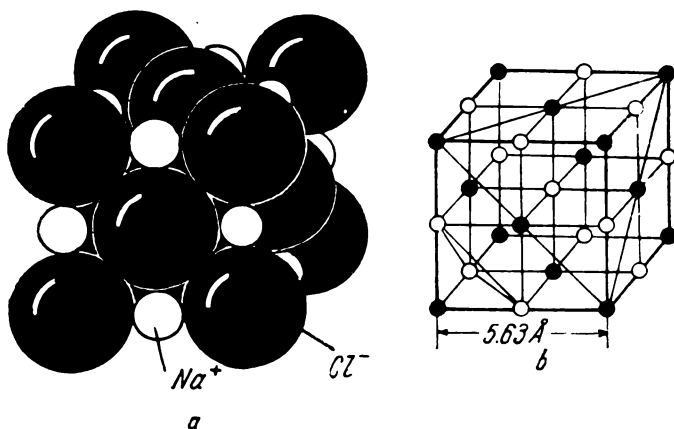


Рис. 238. Структура каменной соли (NaCl).

а более мелкие, белые, — ионам Na. На рис. 238, *b* та же структура представлена в виде сложной пространственной решетки, состоящей из двух вставленных друг в друга гранецентрированных решеток, образованных ионами Cl и Na.

Из рис. 238 видно, что в структуре NaCl действительно каждый анион окружен 6 катионами и в то же время соприкасается с 12 одноименными анионами, которые образуют в этой структуре плотнейшую кубическую упаковку. При этом более мелкие ионы (катионы) размещаются в октаэдрических пустотах плотнейшей упаковки.

Вспомним (см. стр. 215), что в кубической плотнейшей упаковке число октаэдрических пустот равно числу шаров плотнейшей упа-

ковки. Следовательно, структура NaCl представляет собой плотнейшую упаковку анионов хлора с заполнением всех октаэдрических пустот катионами натрия. Если теперь, как это показано на рис. 239, каждый анион разделим равномерно между шестью окружающими его катионами натрия, то получим вокруг каждого катиона многогранник октаэдрической формы (рис. 240). Вершины такого октаэдра будут соответствовать центрам анионов хлора, а центр — центру иона натрия. Таким образом число вершин октаэдра указывает на координационное число расположенного в нем катиона по отношению к окружающим его анионам.

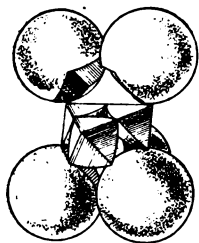


Рис. 239. Образование октаэдрического полиэдра вокруг натрия в структуре каменной соли (по Белову).

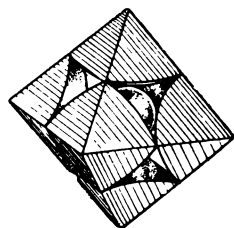


Рис. 240. Октаэдрический полиэдр (шестерная координация).

Рассмотренный способ удобно использовать для изображения кристаллических структур с ионной связью, образованных по принципу плотнейших упаковок, так как в них на фоне однообразного «анионного узора», построенного чаще

всего по принципу одной из двух основных плотнейших упаковок, все разнообразие структур определяется характером размещения катионов в пустотах структуры. При этом в виде октаэдра изображается катион, заполняющий октаэдрическую пустоту, а в виде тетраэдра — катион, заполняющий тетраэдрическую пустоту. Анионы же не изображаются совсем. Подразумевается, что каждая вершина октаэдра или тетраэдра соответствует центру тяжести аниона.

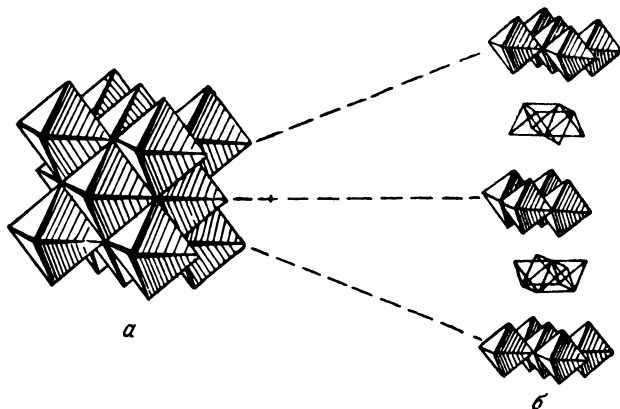


Рис. 241. Полиэдрическое изображение структуры каменной соли. Гранецентрированная решетка состоит из трех слоев октаэдров, в центрах которых находятся ионы  $\text{Na}^+$ , а в вершинах — ионы  $\text{Cl}^-$ .

Тетраэдрические полиэдры в этой структуре пусты.

Октаэдрические пустоты, в трехслойной (кубической) плотнейшей упаковке из анионов (ионов хлора). Тетраэдрические пустоты в этой структуре пусты (они изображены прозрачными тетраэдрами). Не всегда все октаэдрические или тетраэдрические пустоты бывают заполнены. На рис. 242, а изображена структура цинковой обманки ( $\text{ZnS}$ ) в виде шаров двух диаметров (обычный способ), а на рис. 242, б дано полиэдрическое изображение той же структуры. Видно, что только половина тетраэдрических пустот (обращенных вершинами

в одну сторону) в трехслойной кубической плотнейшей упаковке анионов заполнено катионами цинка. Вторая половина тетраэдрических пустот и все октаэдрические пустоты в этой структуре не заполнены катионами.

Примером структуры, где заполнена только половина октаэдрических пустот, может служить структура рутила ( $\text{TiO}_2$ ), изображенная на рис. 243.

Таким образом, полиэдрический способ изображения ионных структур заостряет наше внимание на способе заполнения катионами пустот в плотнейшей упаковке анионов. Анионы же, из-за относительного однородия своего расположения, отходят на второй план, составляя как бы фон структуры.

Большинство галогенидов щелочных металлов образует структуры того же типа, как и каменная соль. На рис. 244 изображены соотношения в размерах ионов у всех галогенидов, имеющих структуру типа каменной соли. Компактность и связанная с нею энергетическая устойчивость делает этот тип структуры весьма распространенным и устойчивым в более широких пределах, чем это требуют геометрические соотношения в размерах ионов.

Но не все галогениды построены по типу каменной соли. Если мы возьмем достаточно большой катион

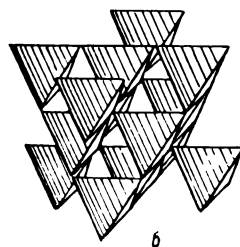
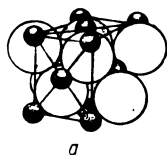


Рис. 242. Структура цинковой обманки ( $\text{ZnS}$ ). Шариковое и полиэдрическое изображение структуры. Крупные шары ( $\text{S}$ ) образуют плотнейшую кубическую упаковку, в половине тетраэдрических пустот которой размещены катионы ( $\text{Zn}$  — мелкие шары).

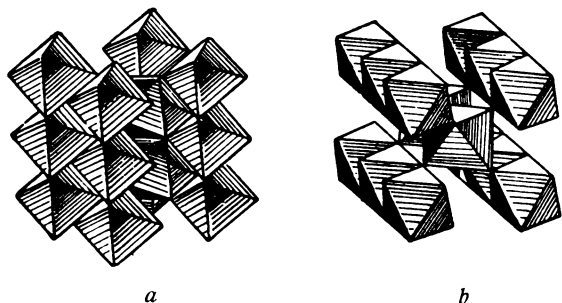


Рис. 243. Структура рутила ( $\text{TiO}_2$ ).

$a$  — в установке с вертикальной псевдогексагональной осью;  $b$  — в установке с вертикальной четверной осью.

кубическую решетку, в вершинах которой находятся ионы одного сорта, а в центрах — ионы другого сорта. В этой структуре отсутствует плотнейшая упаковка, и ее возникновение связано в основном с другим геометрическим требованием. Два совершенно различных типа структур для родственных веществ, построенных из ионов одной валентности ( $\text{NaCl}$  и  $\text{CsCl}$ ), указывают на то обстоятельство, что в определении типа структуры геометрические требования оказы-

Если (например цезий с ионным радиусом, равным  $1.65 \text{ \AA}$ ), то по условиям геометрической устойчивости он не сможет иметь с хлором ( $P_A = 1.81 \text{ \AA}$ ) координационное число, равное 6. Отношение  $P_K : P_A$  здесь равно  $0.91$  и, следовательно, здесь следует ожидать координационное число, равное 8, и расположение анионов в вершинах куба, в центре которого находится катион. В действительности структура хлористого цезия (рис. 245) представляет собой

ваются часто важнее химических. Та же структура, изображенная полиэдрическим методом, приведена на рис. 246, а. Здесь уже координационным полиэдром катиона с координационным числом, равным 8, будет куб, а не октаэдр (рис. 246, б).

Приведенные примеры показывают, что в структуре ионных кристал-

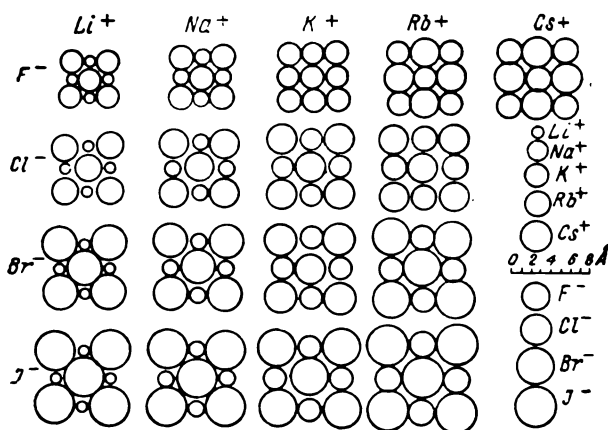


Рис. 244. Расположение ионных сфер в плоскости куба кристаллов галогенидов щелочных металлов со структурой типа NaCl.

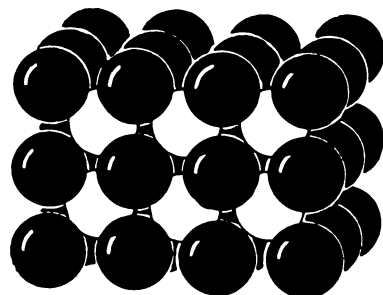


Рис. 245. Структура хлористого цезия.

лов галоидов нельзя выделить молекулу NaCl или CsCl. Каждый ион одинаково связан в хлористом натрии с 6, а в хлористом цезии с 8 ионами другого знака. Оновалентность галогенных анионов не является мерой числа катионов, с которыми они могут быть связаны, а только указывает на наличие единичного заряда.

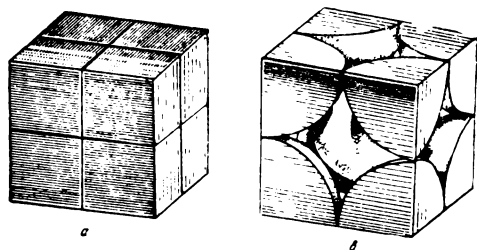


Рис. 246. Полиэдрическое изображение структуры хлористого цезия.

Многие физические свойства ионных кристаллов связаны с характером их строения. Ионные кристаллы являются непроводниками электричества (диэлектриками), так как в них все электроны прочно удерживаются в орбитах отдельных ионов. Они имеют малые коэффициенты термического расширения, что связано с наличием достаточно прочных межатомных связей. Механическая прочность, твердость и температура плавления ионных кристаллов колеблются в широких пределах, и можно проследить изменение этих свойств в связи с изменением прочности связи в различных кристаллах одного типа. Так, например, в ряде окислов BeO, MgO, SrO, BaO возрастание величины металлического иона приводит к уменьшению прочности связи, понижению точки плавления и уменьшению твердости.

## § 8. Молекулярные структуры

Молекулярный тип структуры кристаллов включает весьма разнообразные группы химических соединений, отличающиеся наличием сравнительно слабой *остаточной*, или *межмолекулярной*, связи.

Чаще всего этот тип связи между молекулами сочетается в молекулярных кристаллах с наличием ковалентной или гетеровалентной связи внутри молекул.

Природа остаточных сил связи чрезвычайно сложна. Несколько упрощая, их действие можно объяснить деформацией (поляризацией) оболочки атомов соседними атомами и возникновением вследствие этого притяжения между отдельными атомами или атомными группировками (диполями) в результате неравномерного распределения зарядов. Силы этого притяжения имеют электрический характер и обусловлены электронным строением атомов.

*Таким образом, остаточные силы в основном связаны с наличием сил электрического взаимодействия между молекулами.*

Эти силы по-разному осуществляются в разных типах молекул и могут быть связаны с тремя типами межмолекулярного взаимодействия:

- а) ориентационное взаимодействие,
- б) поляризационное взаимодействие,
- в) дисперсионное взаимодействие.

В первом случае ориентационная связь осуществляется молекулами, силы притяжения между которыми вызываются асимметрией полярных молекул (дипольная связь, рис. 247, а).

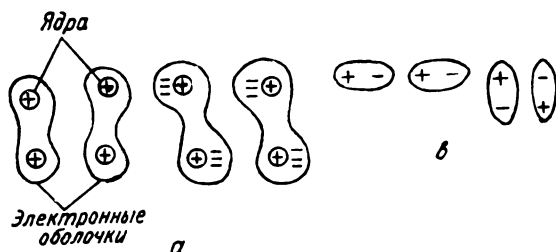


Рис. 247. Схематическое изображение остаточных сил связи: а — дипольная связь; б — поляризационная связь.

Во втором случае поляризационная связь осуществляется поляризацией неполярных молекул в кристаллической структуре (рис. 247, б). Наконец, дисперсионная связь возникает при динамической поляризации молекул, связанной с их движением. Следует заметить, что остаточная связь имеет свою долю во всех типах кристаллических структур, но она так слаба по сравнению с другими типами связи, что ее действие обычно полностью маскируется несравненно более сильной основной связью.

В структурном отношении чисто остаточная связь имеет некоторое формальное сходство с металлической связью, которая пространственно не направлена и может связывать атом с неопределенным числом других атомов.

В качестве примера гомодесмической молекулярной структуры можно привести одноатомные молекулы благородных газов (неон, аргон и др.). В кристаллическом состоянии (при низких температурах) они образуют плотно упакованные структуры, по своим геометрическим и механическим свойствам аналогичные металлам.

Значительно чаще встречаются гетеродесмические молекулярные структуры, в которых многие свойства определяются остаточными силами.

Это имеет место в том случае, если отдельные группы атомов прочно связываются друг с другом гомеоплярными связями и образуют устойчивые молекулы, сохраняющие свою индивидуальность в

твердом состоянии. Таковы молекулы  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$ ,  $J_2$  (рис. 248, *a*),  $S_8$  (рис. 248, *b*),  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $As_4O_6$  (рис. 248, *c*) и многочисленные более сложные молекулы органических соединений.<sup>1</sup>

Такие молекулы, обладая сравнительно большой прочностью, обусловленной ковалентной связью внутри молекулы, соединяются друг с другом лишь слабыми остаточными силами.

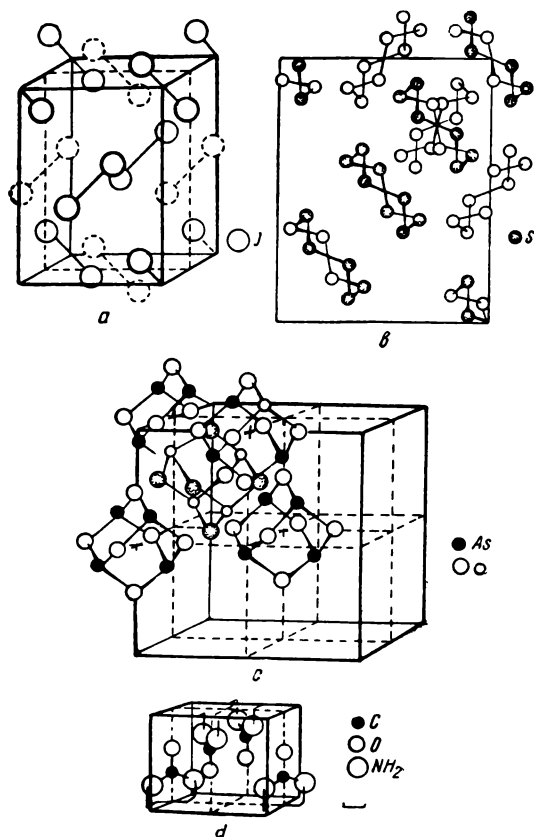


Рис. 248. Простейшие структуры молекулярных кристаллов: *a* — элементарная ячейка кристалла иода; *b* — проекция молекул  $S_8$  в элементарной ячейке ромбической серы на плоскость (001); *c* — элементарная ячейка структуры кубического кристалла арсенолита —  $As_2O_3$  (молекулы  $As_4O_6$  расположены как в алмазе (атомы углерода)); *d* — структура тетрагонального кристалла мочевины с молекулами  $CO(NH_2)_2$ .

Характер расположения структурных единиц (молекул) в молекулярном кристалле во многом определяется формой молекулы и ее симметрией. При этом, подобно металлическим и ионным структурам, и в молекулярных имеется тенденция к осуществлению принципа плотнейшей упаковки. Плотнейшие упаковки в молекулярных структурах осуществляются не только в случае кристаллов, состоящих из сферических или почти сферических молекул, но и при наличии больших более низкосимметрических органических молекул. В этом последнем случае осуществляется плотнейшая укладка не шаров, а эллипсоидов или более сложных фигур (рис. 249), отвечающих форме молекулы или, точнее, анизотропии остаточных сил молекулы.<sup>2</sup> В качестве примеров молекулярных структур приведем некоторые структуры неорганических (рис. 248, *a, b, c*) и органических (рис. 248, *d*, и 250) молекулярных кристаллов. Исследование внутреннего строения сложных органических соединений стало возможно сравнительно недавно благодаря при-

менению новых методов рентгеноструктурного анализа (построение карт электронной плотности на основании расчета трехмерных рядов).

<sup>1</sup> Часто межмолекулярные силы связи в органических кристаллах по своему характеру не являются чисто остаточными, но благодаря тому, что эти кристаллы обладают характерными свойствами соединений со слабыми остаточными силами связи, они обычно рассматриваются в этом типе структур.

<sup>2</sup> По этому вопросу см.: А. И. К и т а й г о р о д с к и й. Упаковка молекул в кристаллах органических соединений. Усп. физ. наук, т. 34, вып. 1, 1948, стр. 122.



Переходя к физическим свойствам молекулярных кристаллов, следует прежде всего отметить, что часть из них зависит от характера связи между молекулами (механические свойства), а часть связана с характером внутримолекулярных сил (электрические и оптические свойства).

Механические свойства молекулярных кристаллов (низкая температура плавления, мягкость, большая сжимаемость, большое термическое расширение, малая теплота возгонки) подчеркивают слабость остаточной связи.

Электрические и оптические свойства молекулярных кристаллов изменяются в широких пределах и не являются характерными для этого типа структур, так как они зависят от свойств атомов и молекул, из которых состоят те или иные кристаллы, и часто сохраняются как в твердом, так и в жидком состоянии (вращение плоскости поляризации).

Большинство молекулярных кристаллов прозрачно и не проводит электрического тока.

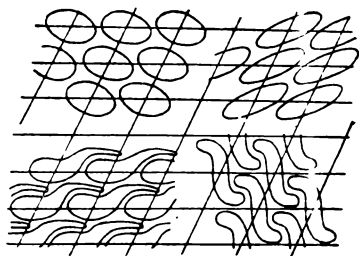


Рис. 249. Различные типы плотных упаковок органических молекул в слое.

## § 9. Геометрические типы кристаллических структур. Изоструктурность

В предыдущих параграфах рассмотрены четыре основных типа кристаллических структур, отличающихся друг от друга по характеру химической связи между структурными единицами.

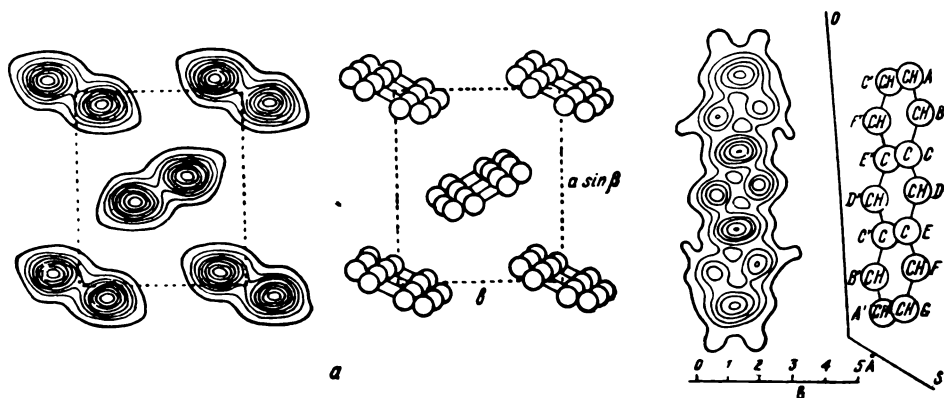


Рис. 250. Структура моноклинного кристалла антрацена ( $C_{14}H_{10}$ ). *a* — проекция структуры на плоскость (001); *b* — строение молекулы антрацена ( $C_{14}H_{10}$ ).

Мы видели, что характер химической связи определяет основные физические, химические и механические свойства кристаллов каждого из структурных типов. В то же время уже отмечалось, что геометрическая характеристика той или иной структуры кристалла во многом зависит от формы, размера и числа входящих в структуру атомов, ионов или молекул. Этим часто определяются характер упаковки,

координационные числа и, следовательно, способ размещения структурных единиц в кристаллической решетке. Данные рентгеновского исследования структуры кристаллов позволяют определить распределение отдельных атомов или ионов в элементарной ячейке структуры.

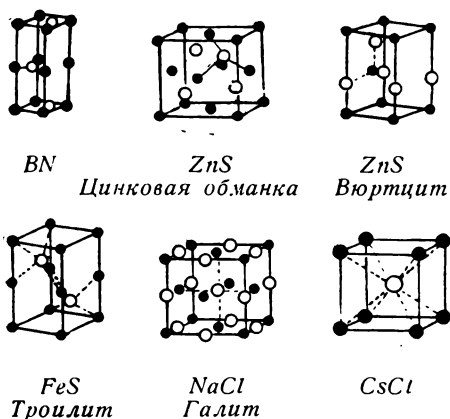


Рис. 251. Структура соединений типа AX.

Исходя из этих данных, были установлены размеры и форма отдельных атомов, ионов или молекул в различных структурах и доказано, что эти размеры при данных термодинамических условиях и постоянстве заряда более или менее постоянны во многих различных по составу структурах. Выяснилось, что с увеличением положительного заряда иона его размер уменьшается, а с увеличением отрицательного заряда — увеличивается (табл. между стр. 240—241). С повышением температуры и понижением давления наблюдается увеличение ионных сфер.

Форма ионной сферы во многих случаях претерпевает значитель-

ные изменения под влиянием электрического поля, создаваемого окружением данного иона и далеко не всегда остается сферической. Деформация ионной сферы носит название *поляризации*.

Ионные сферы больших размеров (анионы) деформируются легче, чем мелкие ионные сферы (катионы). Явление поляризации, связанное с энергетическим состоянием структур, усложняет их геометрические типы и приводит к большому разнообразию кристаллических структур. Уже упоминалось, что в металлах, где атомные сферы обычно мало деформированы, имеет место исключительное однообразие структурных типов.

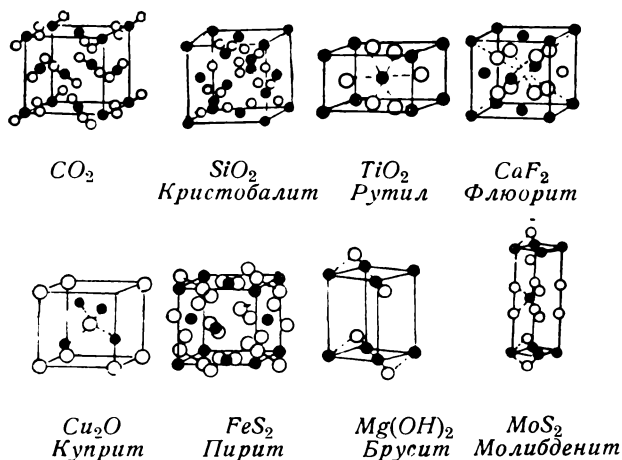


Рис. 252. Структура соединений типа AX<sub>2</sub>.

*Геометрический тип внутреннего строения кристаллов определяется в первом приближении числом и количественными соотношениями структурных единиц (атомов, ионов, молекул), их размерами и степенью их деформации (правило В. М. Гольдшмидта).*

Для объединения кристаллических структур с одинаковым соотношением структурных единиц, особенно в ионных кристаллах, удобно обозначать отдельные атомы (ионы) буквами: катионы — А, В, С, ани-

оны — X, Y, Z. Тогда простейшие типы химических соединений обозначаются AX, AX<sub>2</sub>, A<sub>2</sub>X, A<sub>2</sub>X<sub>3</sub>, ABX<sub>3</sub>, ABX<sub>4</sub> и т. д. На рис. 251 приведены наиболее распространенные геометрические типы структур соединений типа AX, а на рис. 252 — структуры соединений типа AX<sub>2</sub>.

Каждому из приведенных здесь геометрических типов структур соответствует довольно большое количество различных кристаллов, часто отличающихся друг от друга не только по составу, но и по характеру химической связи между структурными единицами.

В качестве примера приведем рассмотренный уже (стр. 227) структурный тип каменной соли (NaCl). Геометрически аналогичная структура свойственна совершенно отличным от NaCl веществам, как, например, галениту (PbS), периклазу (MgO) и многим другим. В один структурный тип часто попадают кристаллы, имеющие только структурно-геометрическое сходство, но отличающиеся по характеру связи, физико-химическим и механическим свойствам.

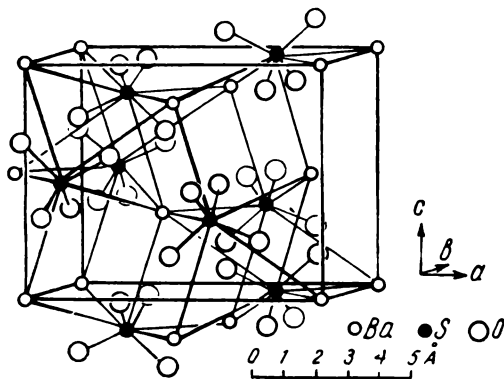


Рис. 253. Структура барита (BaSO<sub>4</sub>).

Другим примером почти полной аналогии кристаллической структуры при различном составе будет группа соединений типа AXY<sub>4</sub>, входящая в структурный тип барита (BaSO<sub>4</sub>) и кристаллизующаяся в ромбической сингонии (рис. 253):

Вещество	Параметры элементарной ячейки, в Å			Углы между соответственными гранями призмы $m\{110\}$
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
BaSO <sub>4</sub> . . . . .	8.85	5.44	7.13	78° 14'
KClO <sub>4</sub> . . . . .	8.85	5.66	7.24	76 02
RbBF <sub>4</sub> . . . . .	9.07	5.60	7.23	77 47
KMnO <sub>4</sub> . . . . .	9.10	5.60	7.40	77 09

Из приведенных в табличке данных видно, что, несмотря на резкое различие химического состава, перечисленные структуры весьма близки по своему внутреннему строению и по свойственным им углам между соответственными гранями.

Такие кристаллы, структура которых одинакова или аналогична по своему строению независимо от химического сходства или различия слагающего их вещества (по силам связи, размерам ионов, молекул и проч.), называют изоструктурными.

В дальнейшем (стр. 236) будет указано, что при определенных условиях изоструктурные кристаллы, подобно металлам, могут образовывать смешанные кристаллы, или изоморфные смеси.

## § 10. Соотношения между типами структур. Морфотропия

Мы видели (стр. 229), что в одном и том же типе химических соединений при одинаковых количественных соотношениях структурных единиц иногда могут возникать совершенно различные геометри-

ческие типы структур ( $\text{NaCl}$  и  $\text{CsCl}$ ). Это бывает связано с изменением соотношения в размере ионов и со степенью деформации отдельных ионов.

*Если химическое замещение одного из компонентов кристаллической структуры другим приводит к резкому, но закономерному изменению геометрического типа кристаллической структуры, то такое замещение называют морфотропным.*

В качестве примера простейшего морфотропного ряда можно привести рассмотренные уже галогениды щелочей, где увеличение размера катиона при одном и том же анионе приводит к морфотропному переходу от структуры типа  $\text{NaCl}$  к структуре типа  $\text{CsCl}$ .

В морфотропных сериях изменение структурного типа вызывается последовательным возрастанием размера катиона или аниона, что в конце концов приводит к изменению координации.

Но химическое замещение структурных единиц не всегда приводит к морфотропии. Если замещаются атомы или ионы, сходные не только по своим химическим свойствам, но и по размерам, то структура сохраняет свой первоначальный вид.

В этом случае может произойти образование изоморфных смесей и смешанных кристаллов. Эти явления имеют настолько широкое распространение в кристаллах, что на них надо остановиться подробнее.

## § 11. Смешанные кристаллы. Изоморфизм

На примере металлов (§ 5, стр. 219) удалось установить, что среди них часто встречаются соединения переменного состава, обязанные своим возникновением или частичной замене структурных единиц в структуре кристалла на однотипные, или внедрением мелких атомов в пустоты, имеющиеся в любой структуре. Такие соединения названы *смешанными кристаллами* или *твердыми растворами*.

В ионных и молекулярных кристаллах аналогичное явление также имеет место и ведет к образованию *смешанных кристаллов и изоморфных смесей*.

Изоморфизм был открыт в 1819 г. Митчерлихом, который, найдя, что химически различные вещества в некоторых случаях дают одинаковые или, по крайней мере, весьма сходные кристаллические формы, установил, что форма кристаллов зависит не от природы атомов, а от их количества и способа соединения. Им еще не были обнаружены изоморфные смеси в кристаллах. Несколько позднее было установлено, что некоторые аналогичные (изоморфные) вещества кристаллизуются из водных растворов в виде смешанных кристаллов, содержащих переменные количества двух различных веществ. При срастании друг с другом они образуют закономерно ориентированные сростки. Таким образом, первоначально явление изоморфизма связывалось только с подобием внешней формы кристаллов и его природа оставалась неясной.

После открытия рентгеновских методов изучения внутреннего строения кристаллов оказалось возможным дать более точное определение изоморфизма и понять природу этого явления.

Понятие изоморфизма стало связываться с наличием аналогии во внутреннем строении тех или иных кристаллов. Смешанные кристаллы и закономерные срастания стали рассматриваться как следствие полной или неполной аналогии внутреннего строения. Было

установлено, что различные изоморфные вещества образуют различные типы смешанных кристаллов с полной или ограниченной смесимостью. Выяснилось также, что изоморфная примесь часто распределяется в кристалле не равномерно, а только вдоль определенных плоскостей, образуя зонарные структуры, что связано с аналогией строения только некоторых направлений (плоскостей) в смешивающихся кристаллах.

Таким образом, наши представления об изоморфизме значительно расширились и усложнились. Появились новые термины: *изоструктурность, совершенный и несовершенный изоморфизм, изовалентный и гетеровалентный изоморфизм, изодиморфизм, полимерный изоморфизм* и др. Часто разные авторы придают перечисленным терминам несколько различное толкование. Иногда с изоморфизмом смешивают, а иногда резко от него отграничивают понятие о твердых растворах.

*Изоморфизмом называется способность различных по химическому составу соединений давать кристаллы, в которых структурные единицы одного вещества могут замещаться в различных отношениях структурными единицами другого вещества.*

Изоморфные замещения (смешанные кристаллы) возможны только в тех случаях, когда эти соединения изоструктурны (т. е. их кристаллы имеют геометрически близкое строение) и сами структурные единицы близки по величине, форме и характеру химической связи.

Из сказанного видно, что рассмотренное (стр. 235) представление о изоструктурности и изоморфизм совершенно различны по своему характеру.

Изоструктурность двух каких-нибудь кристаллов определяет только аналогию геометрического типа структуры, изоморфизм же определяет, кроме того, и наличие более тесного геометрического (близость размеров структурных единиц) и химического подобия, следствием чего и является способность образовывать смешанные кристаллы—изоморфные смеси. При изоморфном смешении двух веществ и образовании из них смешанного кристалла можем встретиться с двумя случаями:

а) Два изоморфных вещества (например  $KCl$  и  $KBr$ ) могут образовывать непрерывный ряд смешанных кристаллов. Такие изоморфные вещества называют *совершенно изоморфными*, а данный случай изоморфизма называют *совершенным изоморфизмом*.

б) Два изоморфные вещества (например  $BaSO_4$  и  $KMnO_4$ ) могут образовывать смешанные кристаллы только ограниченной смесимости. Такие изоморфные вещества называют *несовершенно изоморфными*, а связанный с этим случай изоморфизма называют *несовершенным изоморфизмом*.

Теперь рассмотрим причины, которые приводят к возникновению смешанных кристаллов двух перечисленных типов. Тем самым выясним структурные основания совершенного и несовершенного изоморфизма.

Для образования непрерывного ряда смешанных кристаллов необходимо, чтобы изоморфные вещества имели следующие черты структурного подобия:

1. Компоненты, образующие смешанный кристалл (независимо от их числа), должны быть одинаковы по характеру химической связи, взаимному расположению структурных единиц и их координации, а также по общей сумме валентностей.

2. Размер слагающих структуру частиц (атомов, ионов, молекул), а также расстояния между ними должны быть близки (не должны отличаться друг от друга более, чем на 12—15%). Если эти условия соблюдены, то для данных веществ можем получить смешанные кристаллы любого промежуточного состава.

Примеры такого совершенного изоморфизма широко известны из лабораторной практики и из данных по исследованию минералов в различных горных породах и месторождениях.

Простейшими примерами совершенного изоморфизма могут служить рассмотренные уже галогениды щелочей (например  $KCl-KBr$ ), образующие структуры типа каменной соли, а также твердые растворы замещения в металлических сплавах ( $Au-Cu$  и др.). Кроме того, можно указать на такие совершенно изоморфные пары, как  $MgCO_3-FeCO_3$ ,  $MgSO_4-FeSO_4$  и др. Во всех этих случаях, когда валентность членов изоморфной пары одинакова, говорят об *изовалентном изоморфизме*.

Но согласно рассмотренным условиям изоморфизм может наблюдаться и между веществами различной валентности при сохранении одинакового значения общей суммы валентностей.

Интересным примером совершенного изоморфизма такого типа являются широко распространенные в горных породах минералы — плагиоклазы. Плагиоклазы, кристаллизуясь в различных типах горных пород, образуют отличные по составу минералы сходной структуры, представляющие собой непрерывный ряд смешанных кристаллов двух минералов — альбита ( $NaAlSi_3O_8$ ) и анортита ( $CaAl_2Si_2O_8$ ). В горных породах встречены все промежуточные члены этого ряда. В этом случае замещение двухвалентного катиона ( $Ca$ ) одновалентным ( $Na$ ) требует уравнивания зарядов замещением трехвалентного аниона ( $Al$ ) четырехвалентным ( $Si$ ). И действительно, в этой паре наряду с замещением катионов (кальций на натрий) алюминий частично замещается кремнием.

В таких случаях, когда валентность членов изоморфной пары различна, но сохраняется общая сумма валентностей, изоморфизм называется *гетеровалентным*.

Как это видно из разобранных примеров, совершенный изоморфизм встречается только в том случае, когда кристаллические вещества чрезвычайно близки не только по геометрии структуры, но и по характеру связи и размерам. Поэтому круг веществ, среди которых мы встречаем примеры совершенного изоморфизма, не так уж велик.

Значительно более широко распространены случаи *несовершенного изоморфизма*, к рассмотрению которых и перейдем теперь.

При образовании смешанных кристаллов ограниченной смесимости (несовершенно смешанных кристаллов) не требуется такого строгого соблюдения рассмотренных черт структурного подобия. Благодаря этому круг несовершенно изоморфных веществ значительно более широк, и с этим типом изоморфизма приходится встречаться очень часто, особенно при изучении кристаллов минералов, образовавшихся в природных условиях из систем, содержащих самые различные примеси.

При более значительных расхождениях в размерах слагающих структуру частиц (до 20—25%) и сохранении в остальном полного структурного подобия два вещества образуют только ограниченный ряд смешанных кристаллов (до 5—10% одного в другом). При больших количествах изоморфной примеси структура становится неустойчивой,

и смешанный кристалл распадается на составные компоненты. Примерами несовершенного изоморфизма могут служить пары  $\text{BaSO}_4\text{—KMnO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4\text{—KClO}_4$  и др. Во всех этих случаях удастся экспериментально получить смешанные кристаллы только в весьма ограниченном интервале смесимости.

Иногда в одной и той же группе изоморфных кристаллов можно найти примеры совершенного и несовершенного изоморфизма.

В виде иллюстрации рассмотрим классический пример изоморфизма — углекислые соли щелочноземельных металлов (карбонаты).

Целая серия минералов этой группы кристаллизуется в тригональной сингонии в гексагонально-скаленоэдрическом виде симметрии. Кристаллы всех минералов этой группы имеют совершенную спайность по ромбоэдру, причем такой ромбоэдр можно охарактеризовать углом ( $\alpha$ ) между его ребрами (кристаллографическими осями) и длиной ребра такого ромбоэдра структуры ( $a_0$ , в Å).

Приведем характеристику главных членов этого изоморфного ряда:

	$\alpha$	$a_0$
Кальцит ( $\text{CaCO}_3$ ) . . . . .	101°55'	6.412 Å
Родохрозит ( $\text{MnCO}_3$ ) . . . . .	102 50	6.01 "
Сидерит ( $\text{FeCO}_3$ ) . . . . .	103 04	6.02 "
Магнезит ( $\text{MgCO}_3$ ) . . . . .	103 21.5	6.064 "
Смитсонит ( $\text{ZnCO}_3$ ) . . . . .	103 28	5.928 "
Доломит ( $\text{CaMgC}_2\text{O}_6$ ) . . . . .	102 47	6.19 "

Исследования показывают, что магнезит и сидерит, обладая близкими размерами структурных ячеек и сходными значениями ионных радиусов катионов ( $\text{Mg}^{+2}=0.78$ ;  $\text{Fe}^{+2}=0.83$ ), через ряд промежуточных минералов (брейнериты, пистомезиты) с формулой  $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{CO}_3$  образуют сплошной непрерывный ряд совершенно изоморфных веществ.

В то же время магнезит и кальцит, вследствие заметного расхождения размера ячейки и величины катиона ( $\text{Mg}^{+2}=0.78$ ,  $\text{Ca}^{+2}=1.06$ ), совсем не образуют смешанных кристаллов или образуют смешанные кристаллы весьма ограниченной смесимости и являются примером несовершенного изоморфизма.

Для несовершенно изоморфных веществ иногда бывает характерно образование двойных солей. В группе карбонатов кальцит ( $\text{CaCO}_3$ ) и магнезит ( $\text{MgCO}_3$ ) образуют двойную соль — доломит состава  $\text{CaMgC}_2\text{O}_6$ .

Здесь, вероятно, можно провести аналогию с интерметаллическими соединениями, описанными при рассмотрении сплавов.

Рассмотренная группа тригональных карбонатов дает интересный пример гетеровалентного изоморфизма с нитратами ( $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{LiNO}_3$ ) и боратами ( $\text{InBO}_3$ ,  $\text{ScBO}_3$ ,  $\text{YBO}_3$ ), имеющими точно такой же геометрический тип структуры.

Для пояснения разберем более подробно структурные соотношения между карбонатами и нитратами. Приведем геометрическую характеристику нитратов:

	$\alpha$	$a_0$
$\text{NaNO}_3$ . . . . .	102°40'	6.48 Å
$\text{LiNO}_3$ . . . . .	103 14	5.90 "

Мы видим, что у карбонатов и нитратов наряду с подобием геометрического типа структуры имеется достаточно близкое сходство

в размерах ячеек. Однако смешанных кристаллов у карбонатов с нитратами пока получить не удавалось, так как они не могут совместно находиться в растворе или расплаве (нитраты разлагаются ниже точки плавления карбонатов, а карбонаты практически не растворимы в области существования растворов нитратов), а смешанные кристаллы получаются из растворов или расплавленной смеси тех или иных солей.

В то же время наличие в данном случае изоморфизма подтверждается опытами по получению ориентированных нарастаний натровой селитры на кальците. Надо полагать, что если бы удалось получить совместный раствор или расплав этих солей, то они давали бы непрерывный ряд твердых растворов.

Таким образом, разобранный пример показывает, что в отдельных случаях совершенный изоморфизм по тем или иным причинам может не сопровождаться образованием смешанных кристаллов.

Из приведенных данных видно, какой широкий круг вопросов охватывается в настоящее время понятием изоморфизма. Следует отметить, что особенно широко изоморфизм проявляется при образовании минералов в природных условиях. Кристаллизуясь из поликомпонентных растворов и расплавов, большинство наиболее распространенных минералов представляет собой изоморфные смеси.

Достаточно указать, например, на кубические минералы группы шпинели ( $A \cdot X \cdots_2 O_4$ ), где двухвалентный катион может состоять из изоморфной смеси Mg, Fe, (Mn, Zn), а трехвалентный — из Al, Fe. Чистые члены этого изоморфного ряда ( $MgAl_2O_4$  и  $FeFe_2O_4$ ) встречаются менее часто, чем разнообразные изоморфные смеси.

Многие редкие элементы (редкие земли и др.) встречаются в природе только в виде ничтожной изоморфной примеси в тех или иных минералах.

Таким образом, раскрытие законов изоморфизма представляет существенное значение как для познания строения кристаллов, так и для выявления различных геохимических ассоциаций элементов в различных типах горных пород и минералов. Учение об изоморфизме теснейшим образом связывает кристаллохимию с геохимией, петрографией и минералогией.

Следует отметить, что в современной литературе (особенно химической) иногда объединяют понятие изоморфизма с изоструктурностью. При этом часто называют все изоструктурные вещества изоморфными, что совершенно не отвечает сущности этих исторически сложившихся резко различных понятий.

В связи с этим следует упомянуть два термина — антиизоморфизм и полимерный изоморфизм, которые, как сейчас увидим, служат для описания особых случаев изоструктурности и с изоморфизмом ничего общего не имеют.

*Антиизоморфными* называют два изоструктурных вещества, у которых соответствующие положительные и отрицательные ионы обменялись своими местами (например  $ThO_2 - Li_2O$ , оба имеющие структуру флюорита — рис. 252 на стр. 234).

Для описания двух структур, одна из которых (например  $FeNb_2O_6$ ) представляет удвоенную или утроенную ячейку другой ( $3TiO_2 = TiTi_2O_6$ ), сохраняющую полную аналогию строения, употребляется термин *полимерный изоморфизм*.

В обоих этих случаях лучше говорить о *изоструктурности*,



так как здесь речь идет только о геометрической аналогии структур, а не о более глубоком подобии, связываемом с изоморфизмом.

Разбирая изоморфизм, следует упомянуть о *аномальном изоморфизме* и о так называемых *аномальных смешанных кристаллах*. Они представляют собой кристаллы, содержащие обычно ничтожное количество примеси других кристаллов, имеющих совершенно отличную структуру и состав, но располагающихся закономерно в основном кристалле.

Образование аномальных смешанных кристаллов связано с адсорбцией примеси поверхностью кристалла при его росте. При этом достаточно, чтобы соблюдалось только *двумерное подобие структуры*. Тогда кристаллы примеси будут адсорбироваться лишь определенными гранями растущего кристалла (структура которых аналогична структуре определенных граней примеси). Такие селективно поглощенные примеси будут сосредотачиваться в определенных пирамидах нарастания кристалла, иногда образуя

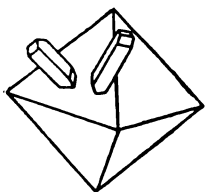


Рис. 254. Ориентированное нарастание кристаллов мочевины на грани октаэдра каменной соли (NaCl).

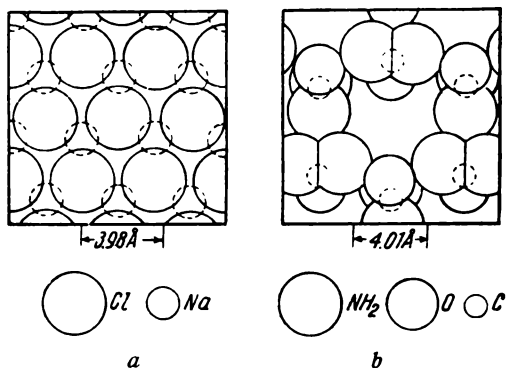


Рис. 255. Структура плоскости (111) каменной соли *a* и соответственной плоскости (111) мочевины (*b*).

структуры «песочных часов». Примесь часто тормозит рост поглощающей грани, изменяя облик растущего кристалла.

Приведем пример аномальных смешанных кристаллов. Кристаллы каменной соли (NaCl), обычно кристаллизующиеся в виде кубов, в присутствии незначительной примеси мочевины ( $\text{CON}_2\text{H}_4$ ) образуют октаэдрические кристаллы; при этом в пирамидах нарастания граней октаэдра присутствует ничтожная примесь мельчайших тетрагональных кристалликов мочевины. Последние закономерно прирастают к грани октаэдра каменной соли, как это показано на рис. 254, аналогичной ей по структуре гранью тетраэдра (рис. 255).

Аномальный изоморфизм и связанное с ним образование аномальных смешанных кристаллов имеет существенное значение при изучении лабораторных и природных кристаллов<sup>1</sup> (их морфологии и условий образования), но собственно с изоморфизмом это явление ничего общего не имеет.

Совершенно иной характер, чем рассмотренные типы нормальных и аномальных смешанных кристаллов, имеют смешанные кристаллы, образующиеся при проникновении растворенного вещества в промежутки в структуре того или иного кристаллического вещества.

<sup>1</sup> См. об этом: Г. Г. Деммлейн. Секториальное строение кристаллов. Изд. АН СССР, 1948.

Примерами таких образований, которые называются *смешанными кристаллами внедрения*, могут служить синие кристаллы каменной соли, содержащие примесь металлического натрия, и кристаллы  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , которые могут впитать в себя до 7%  $\text{FeCl}_3$ .<sup>1</sup>

## § 12. Полиморфизм

Известно, что часто одно и то же химическое вещество (простое тело<sup>2</sup> или соединение) при различных внешних условиях (температура, давление, состав кристаллообразующего раствора — расплава) может образовывать совершенно различные по своему строению, форме и физическим свойствам кристаллы. Такие различные кристаллы одного состава называют *полиморфными модификациями*.

Наиболее существенным и определяющим различием между полиморфными модификациями одного и того же вещества является различие в их внутреннем строении. Это различие выражается в том, что одни и те же структурные единицы в различных полиморфных модификациях по-разному упакованы в кристаллической структуре. В соответствии с количеством различных полиморфных модификаций, свойственных данному веществу, отличают *диморфизм*, *триморфизм* и т. д.

*Полиморфизмом называется способность многих веществ кристаллизоваться в двух или нескольких структурах, отличающихся по характеру упаковки одних и тех же структурных единиц.*

Полиморфные превращения свойственны всем рассмотренным типам кристаллических структур. Теми или иными изменениями термодинамических условий, вероятно, можно любое кристаллическое вещество перевести в иную полиморфную модификацию. При этом прослеживается следующая закономерность: при более высоких температурах и давлениях обычно повышается симметрия соответствующей модификации того или иного вещества (высокотемпературные модификации  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{KClO}_4$  и других веществ обладают более высокой симметрией, чем низкотемпературные).

Но не все структуры одинаково реагируют на изменение термодинамических условий. Одни вещества легко получить в различных полиморфных модификациях (например азотнокислый аммоний, существующий в пяти модификациях при температуре 17—80°), а другие требуют для этого очень резких изменений внешних условий (например углерод).

Иногда одно и то же вещество существует в двух или нескольких модификациях, которые почти одинаково устойчивы при одних и тех же условиях температуры и давления ( $\text{FeS}_2$  в виде пирита и марказита,  $\text{ZnS}$  в виде сфалерита и вуртцита,  $\text{TiO}_2$  в виде рутила, анатаза, брукита и проч.). В этих случаях причина возникновения той или иной модификации часто кроется в сложных генетических факторах (состав раствора, примеси и проч.). Известно, например, что бисульфид железа ( $\text{FeS}_2$ ) в одинаковых термодинамических условиях выпадает в кислой среде в виде кубической модификации (пирит), а в щелочной — в виде ромбической (марказит).

<sup>1</sup> Скорее всего именно к таким образованиям следует применять термин «твердый раствор».

<sup>2</sup> Полиморфизм в отношении простых тел (элементов) часто называют *аллотропией*.

Случаи полиморфных превращений очень многочисленны и разнообразны. Переход одной полиморфной модификации в другую может быть связан как с незначительными изменениями структуры, так и с коренной ее перестройкой, включающей даже изменение координации и характера связи. С точки зрения изменений в атомном строении можно выделить три основных структурных типа полиморфных превращений, которые и рассмотрим.

**Превращения, связанные с изменениями в рамках одного и того же структурного типа**

В этот тип попадают различные соли аммония ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), полиморфизм которых связан с вращением комплексных ионов. Вращение групп несимметричной формы приводит к различным типам упаковки. Сюда же можно отнести полиморфные превращения, особенно распространенные в металлах, которые связаны с перераспределением атомов при переходе упорядоченной решетки в неупорядоченную и обратно (образование сверхструктур). Наконец в этот тип попадают высокотемпературные полиморфные формы некоторых сульфидов и иодидов ( $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ ,  $\alpha\text{-AgI}$ ), в которых ионы металла подвижны внутри еще жесткой анионной постройки.

**Превращения, связанные с изменением структурного типа без изменения координации и характера связи**

Примерами полиморфных превращений этого типа будут, прежде всего, металлы (например,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ), кристаллизующиеся в двухслойной и трехслойной плотно упакованных структурах типа магния и меди (см. рис. 222 и 223 на стр. 217 и 218).

Не менее интересным примером данного типа будут полиморфные модификации сульфида цинка. Это соединение найдено в пяти полиморфных модификациях, — одной кубической (цинковая обманка, иначе сфалерит, рис. 242 на стр. 229) и четырех гексагональных и тригональных (вуртциты, 2H, 4H, 6H и 15R). Все эти пять структур  $\text{ZnS}$  проще всего представить как плотнейшие упаковки анионов (сера) с повторением соответственно на 4-м слое у сфалерита ( $ABCABCABC\dots$ ) и на 3-м ( $ABABAB\dots$ ), 5-м ( $ABACABACABAC\dots$ ), 7-м ( $ABCACBABCACB\dots$ ) и 16-м слое у вуртцитов. Катионы (цинк) во всех этих структурах заполняют половину тетраэдрических пустот, обращенных вершинами в одну сторону, так, как это показано на полиэдрической модели структуры сфалерита (рис. 242, *b*).

К этому же типу полиморфизма следует отнести все полиморфные модификации кремнезема (кварц, кристобалит, тридимит и их высоко- и низкотемпературные формы), отличающиеся друг от друга только характером взаимной связи тетраэдров  $\text{SiO}_4$ .

Во всех рассмотренных примерах полиморфное превращение не затрагивает ближайшего окружения атомов (их координацию).

**Превращения, связанные с изменением структурного типа, включая изменение координации и иногда характера связи**

Для иллюстрации данного типа превращений приведем (рис. 256) две полиморфные модификации железа, имеющие объемцентрированную и гранецентрированную кубические структуры и отличающиеся по координационному числу и плотности упаковки. К этому

же типу следует отнести две полиморфные модификации углерода — алмаз (рис. 257, *a*) и графит (рис. 257, *b*), имеющие резко отличные структуры, различающиеся даже по характеру связи.

С полиморфизмом иногда бывает связано возникновение в природных условиях *псевдоморфоз* и *параморфоз*. Так, например, образовавшиеся при более высоких температурах гексагональные кристаллы  $\beta$ -кварца на поверхности земли переходят к псевдоморфозу по нему тригонального  $\alpha$ -кварца. Если при этом не нарушится форма первоначального кристалла, то такое образование называется *параморфозой*.

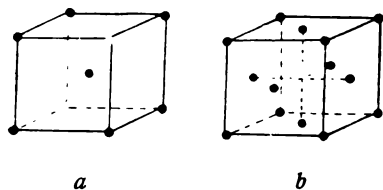


Рис. 256. Структура различных полиморфных модификаций железа.  
*a* —  $\alpha$ -Fe; *b* —  $\beta$ -Fe.

Приведенные примеры показывают, что полиморфизм представляет собой интересное и широко распространенное явление в кристаллах. Полиморфные превращения могут протекать в твердом веществе, причем обычно удается обнаружить закономерные соотношения между исходным кристаллом и ориентировкой получившихся в результате замещения кристаллов.

### § 13. Морфологические соотношения в кристаллах в связи с их структурой

В предыдущих параграфах данной главы рассмотрены четыре основных типа кристаллических структур (металлические, атомные, ионные и молекулярные), которые отличаются друг от друга по характеру химической связи. Большинство наиболее прочно построенных

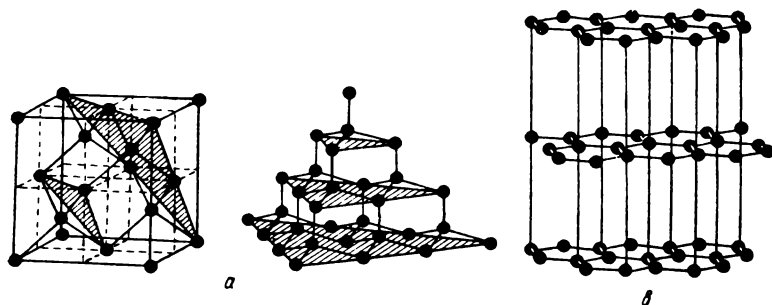


Рис. 257. Структура алмаза (*a*) и графита (*b*).

кристаллических структур (соли, металлы, атомные кристаллы) образуется путем заполнения пространства кристаллической структуры отдельными атомами или ионами. Эти кристаллы должны рассматриваться как одна гигантская молекула, слагающая весь кристалл. Сравнительно менее прочные (молекулярные) структуры состоят из отдельных молекул.

По современным представлениям, все силы химической связи в различных типах кристаллов можно связать в единую систему. Изменение типа связи от металлической к ионной и ковалентной осуществляется постепенным переходом и связано с характером изме-

Т а б л и ц а 10

Морфологические соотношения	Характер химических формул	Структура	Тип связи	Межатомные расстояния	Образование смешанных кристаллов	Примеры
1. Изо-структурность	Аналогичные	Одинаковая	Одинаковый или различный	Близкие или различные	Смешиваются и не смешиваются	NaCl — — PbS — — MgO
2. Антиизоморфизм	Аналогичные, но анионы и катионы поменялись местами	Одинаковая	Одинаковый или различный	Близкие или различные	Не смешиваются	ThO <sub>2</sub> — — Li <sub>2</sub> O CaF <sub>2</sub> — — K <sub>2</sub> [PtCl <sub>6</sub> ]
3. Полимерный изоморфизм	Кратные отношения между формулами	Несколько ячеек одной структуры составляют одну ячейку другой структуры	Одинаковый	Близкие или различные	Редко смешиваются	TiO <sub>2</sub> — — FeNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
4. Совершенный изоморфизм	Аналогичные	Одинаковая	Одинаковый	Близкие (расхождение не более 12—15%)	Широкие области смешанных кристаллов	KCl — KBr
5. Несовершенный изоморфизм	Аналогичные	Близкая или подобная	Одинаковый	Относительно близкие (расхождение не более 20—25%)	Узкие области смешанных кристаллов или их нет	BaSO <sub>4</sub> — — KMnO <sub>4</sub>
Аномальный изоморфизм и закономерные сращения	Аналогичные или различные	Различная, но сходная в определенных направлениях	Одинаковый или различный	Близкие в определенных направлениях (плоскости сращения)	С весьма ограниченной смешиваемостью или без нее	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> — — KCl
7. Морфотропия	Аналогичные, похожие, различные	Аналогичная, похожая, различная	Одинаковый	Близкие или различные	Аналогичные образуют, другие — нет	M <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , где M = Li, Na, K...
8. Полиморфия	Идентичные	Различная	Одинаковый или различный	Близкие или различные	Не смешиваются	Углерод, сера, CaCO <sub>3</sub> и др.

нения потенциальной энергии электронов в кристаллической структуре (их распределением в кристаллическом пространстве).

В кристаллах сравнительно редко встречаются структуры, характеризующиеся только одним типом связи. Большинство кристаллических структур представляет собой сочетание (в различных соотношениях) различных типов связи. Такие ионные структуры, как цинковая обманка ( $\text{ZnS}$ ) или кварц ( $\text{SiO}_2$ ), в действительности содержат значительный элемент гомеоплярной связи.

Реальный характер связи определяется распределением электронной плотности в кристаллической структуре. Определение реальной связи позволяет значительно точнее количественно объяснить физико-химические особенности данной структурной постройки.

Беглый обзор некоторых морфологических соотношений в кристаллах (изоструктурность, морфотропия, изоморфизм, полиморфизм) показал, что здесь структура позволила глубже раскрыть природу явлений.

В табл. 10 (стр. 245) сопоставлены структурные основания рассмотренных нами в настоящей главе морфологических соотношений в кристаллах.

---

# Г Л А В А IX

## ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

---

Если мы сумеем получить из сочетания атомов различных элементов кристаллы с определенными физическими и механическими свойствами, то проблема получения материала с заранее заданными свойствами будет решена... Имея определенный теоретический подход к строению твердого тела, мы можем идти не ощупью, а вполне сознательно к поставленной проблеме.

В. Д. Кузнецов. *Физика твердого тела*, т. I, 1937, стр. 8\* и 9\*.

### § 1. Механические свойства

К механическим свойствам кристаллов относятся свойства, связанные с такими механическими воздействиями на них, как удар, сжатие, растяжение и проч.

Здесь, так же как и в других свойствах, проявляются специфические особенности кристаллов, зависящие от их строения. Особенно отчетливо это сказывается в явлениях спайности и пластичности кристаллов.

#### Спайность

*Спайностью называется способность многих кристаллов раскалываться по определенным плоскостям, параллельным плоским сеткам пространственных решеток.*

В качестве примера спайности можно привести ровные блестящие плоскости раскола у кристаллов каменной соли ( $\text{NaCl}$ ), параллельные граням куба  $\{100\}$ , у кальцита ( $\text{CaCO}_3$ ), параллельные граням ромбоэдра  $\{10\bar{1}1\}$ , плоскости расщепления слюды (например мусковит  $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{22} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), параллельные третьему пинакоиду  $\{001\}$ .

Плоскости, по которым происходит раскол (или расщепление) кристалла, называются *плоскостями спайности*.

В зависимости от совершенства плоскости спайности различают спайность *весьма совершенную*, *совершенную*, *среднюю* и т. д.

Плоскостями спайности являются либо плоскости, параллельные граням одной какой-либо простой формы кристалла (куб, ромбоэдр, 3-й пинакоид), как в предыдущих примерах, либо параллельные граням большего числа простых форм. Например у полевых шпатов

(в частности у ортоклаза —  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) плоскости спайности параллельны 2-му пинакноиду  $\{010\}$  и 3-му пинакноиду  $\{001\}$ .

Объяснение явлению спайности кристаллов дал еще Браве — создатель теории решетчатого строения кристаллов. Им высказано положение, что *плоскости спайности параллельны плоским сеткам с большой ретикулярной плотностью* (иначе — с большими межплоскостными расстояниями).

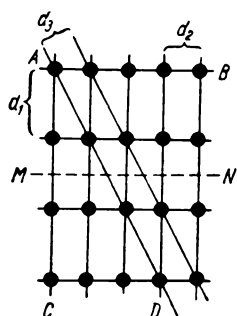


Рис. 258. Плоскость спайности параллельна плоским сеткам с большой ретикулярной плотностью.

На рис. 258 изображена плоская сетка, у которой в горизонтальных рядах  $AB$  частицы расположены более плотно, чем в вертикальных рядах  $AC$  или в каких-либо косых рядах  $AD$ . Силы сцепления между частицами в горизонтальных рядах больше, чем в других. Вместе с тем между самими горизонтальными рядами расстояния наибольшие ( $d_1 > d_2 > d_3 \dots$ ) и силы сцепления между этими рядами будут наименьшие. Данную плоскую сетку легче всего разорвать по направлению  $MN \parallel AB$ .

Аналогично этому в пространственной решетке плоские сетки с наибольшей ретикулярной плотностью имеют наибольшие межплоскостные расстояния. Разрыв, следовательно, должен происходить наиболее легко параллельно плоским сеткам с наибольшей ретикулярной плотностью.

В действительности так мы и наблюдаем; в кристаллах никогда не бывает спайности параллельно плоским сеткам с малой ретикулярной плотностью.

С постепенным изменением направления ретикулярная плотность плоских сеток меняется не постепенно, а скачками, разрывно. Поэтому

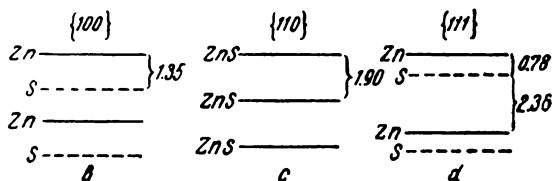
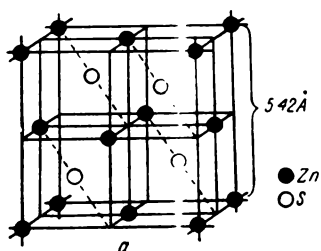


Рис. 259. Строение цинковой обманки (a) и плоских сеток  $\{100\}$  (b),  $\{110\}$  (c) и  $\{111\}$  (d).

говорят, что ретикулярная плотность — разрывная функция направления. В связи с этим и *спайность — разрывная функция направления*. В кристаллах не бывает плоскостей спайности под близкими углами друг к другу.

Г. В. Вульф показал, однако, на кристаллах с ионными решетками, что спайность зависит не только от ретикулярных плотностей, но и от соответствующего распределения ионов по плоским сеткам. Ярким примером может служить цинковая обманка ( $\text{ZnS}$ ).

На рис. 259, a представлено строение цинковой обманки; рядом (рис. 259, b, c и d) представлено распределение ионов  $\text{Zn}$  и  $\text{S}$  на плоских сетках  $\{100\}$ ,  $\{110\}$  и  $\{111\}$ . Мы видим, что наибольшие:



межплоскостные расстояния имеют плоские сетки  $\{111\}$ . Между тем кристаллы цинковой обманки обладают спайностью по граням ромбодекаэдра  $\{110\}$ . Объясняется это тем, что среди плоских сеток с наибольшими межплоскостными расстояниями (а следовательно, и наибольшей ретикулярной плотностью) каждая из параллельных плоских сеток  $\{110\}$  содержит как положительные ионы  $Zn$ , так

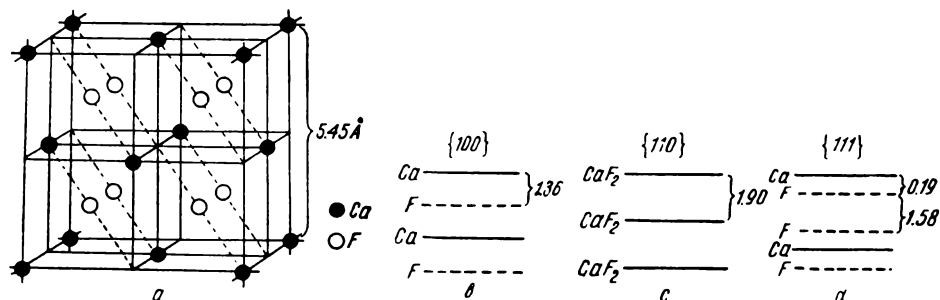


Рис. 260. Строение кристаллов плавикового шпата (а) и плоских сеток  $\{100\}$  (b),  $\{110\}$  (с) и  $\{111\}$  (d).

и отрицательные ионы S. В плоских же сетках  $\{111\}$  и  $\{100\}$  чередуются электроположительные цинковые плоские сетки с электроотрицательными серными. Такое чередование создает большую силу сцепления между плоскими сетками и не допускает разрыва между ними, в противоположность плоским сеткам  $\{110\}$ .

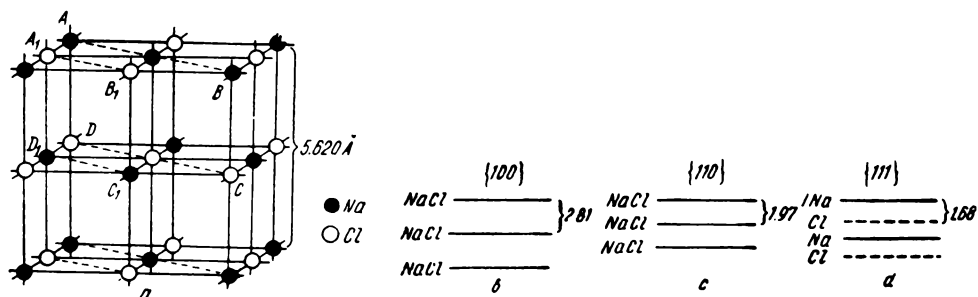


Рис. 261. Строение кристаллов каменной соли (а) и плоских сеток  $\{100\}$  (b),  $\{110\}$  (с) и  $\{111\}$  (d).

На рис. 260 изображено строение кристаллов плавикового шпата (иначе флюорита  $CaF_2$ ) и расположение ионов на наиболее плотных плоских сетках  $\{100\}$ ,  $\{110\}$  и  $\{111\}$ . Из рисунка видно, что в данном случае спайность наиболее вероятна по плоскостям  $\{111\}$ , так как в этом случае (рис. 260, d) непосредственно по соседству друг с другом оказываются две одинаковые плоские сетки. Между ними силы сцепления, естественно, наиболее ослаблены. И действительно, плавиковый шпат обладает спайностью по граням октаэдра  $\{111\}$ .

Из рис. 261 видно, что у кристаллов каменной соли спайность не может проходить параллельно плоским сеткам  $\{111\}$ . Плоские сетки  $\{100\}$  и  $\{110\}$  построены одинаково, но межплоскостное расстояние у первых больше, чем у вторых, поэтому наиболее вероятна

спайность по плоскостям  $\{100\}$ . У кристаллов каменной соли спайность действительно проходит параллельно граням куба  $\{100\}$ .

### Пластические деформации кристаллов

*Пластической деформацией кристалла называется такое изменение его формы под влиянием внешнего механического воздействия, при котором сохраняется целостность кристалла.*

Пластические деформации бывают двух родов — скольжение и сдвиги с образованием двойников.

*Скольжением называется такая пластическая деформация кристалла, при которой одна часть его перемещается относительно другой по плоскостям, параллельным определенным плоским сеткам пространственных решеток, и в направлениях, параллельных определенным рядам пространственных решеток.*

Плоскости и направления, по которым происходит скольжение, называются *плоскостями и направлениями скольжения*.

Плоскости скольжения, как и спайности, параллельны плоским сеткам с большой ретикулярной плотностью. Наибольшая ретикулярная плотность опять-таки, как и для спайности, необязательна. То же относится и к направлениям скольжения. Эти направления параллельны рядам с малыми промежутками. Для ионных решеток на примере каменной

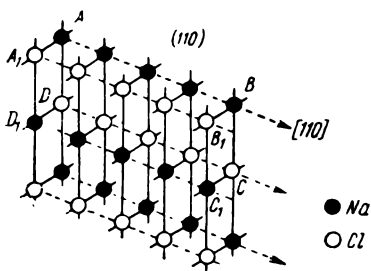


Рис. 262. Плоскость скольжения  $\{110\}$  и направление скольжения  $[110]$  в кристаллах каменной соли (NaCl).

соли (рис. 261 и 262) видно, что плоскостями скольжения и направлениями скольжения должны быть плоские сетки и ряды с определенным расположением ионов. Плоскостями скольжения у кристаллов каменной соли являются плоскости  $\{110\}$  и направлениями скольжения —  $[110]$ .

На рис. 262 изображено расположение ионов в двух соседних плоских сетках  $\{1\bar{1}0\}$ . Буквенные обозначения этих сеток те же, что и на рис. 261, а. Если часть кристалла с плоской сеткой  $ABCD$  перемещать в направлении  $[110]$  относительно части с сеткой  $A_1B_1C_1D_1$ , то ряд  $AB$ , образованный исключительно электроположительными ионами натрия, будет скользить вдоль ряда  $A_1B_1$ , образованного исключительно электроотрицательными ионами хлора, хлорный ряд  $DC$  будет скользить вдоль натриевого ряда  $D_1C_1$  и т. д. При таком перемещении расстояния между разноименно заряженными ионами остаются все время меньшими, чем между одноименно заряженными. При всяком другом перемещении — в другой плоскости или в другом направлении — расстояния между одноименно заряженными ионами в некоторые моменты становятся равными или даже меньшими, чем расстояния между разноименными ионами. Это ведет к разрушению решетки.

В идеале перемещение одной части кристалла относительно другой должно в точности отвечать целому числу промежутков рядов, параллельно которым происходит скольжение; в кристалле после скольжения должно полностью восстановиться равновесие. В действительности

при скольжении строгий порядок в плоских сетках, ближайших к плоскости скольжения, несколько нарушается. Благодаря этому возникают напряжения и сопровождающие плоскости скольжения оптически анизотропные (двупреломляющие) полосы даже в кристаллах оптически изотропных, как каменная соль.

Пластические деформации, выражаемые скольжением, особенно широко распространены среди металлов. Этим объясняется «ковкость» металлов — способность принимать любую форму под влиянием внешнего воздействия; металлы легко сплющиваются в тонкие пластинки и вытягиваются в тонкие проволоки.

Пластическим деформациям способствует повышение температуры. Наоборот, всякие загрязнения в кристалле, примеси или искажения внутреннего строения делают кристаллы менее пластичными.

Примером второго рода пластических деформаций, а именно *пластических деформаций с образованием двойников*, могут служить кристаллы кальцита (исландского шпата —  $\text{CaCO}_3$ ).

Возьмем кристалл кальцита в форме ромбоэдра, ограненного плоскостями спайности  $\{100\}$  ( $ABCD$ , рис. 263, *a*). Если надавливать каким-либо острием на тупое ребро ( $AB$ ) ромбоэдра (как это показано стрелкой), слой начинает сдвигаться так, что участок  $EBFGH$  окажется в положении  $KLFGH$ . Сдвиги слоев происходят параллельно  $HGF$  — плоскости

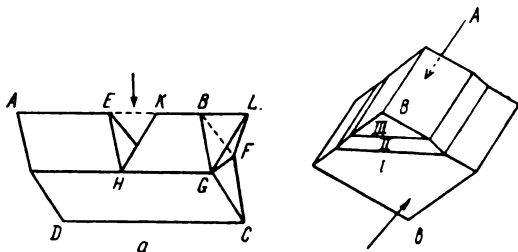


Рис. 263. Механические двойники кальцита.

другого ромбоэдра  $\{110\}$ . По своей ориентировке и внутреннему строению участок  $KLFGH$  окажется в двойниковом положении относительно всего кристалла с двойниковой плоскостью  $FGH$   $\{110\}$ .

На рис. 263, *b* представлен двойник, получаемый путем давления параллельно тупому ребру  $AB$  ромбоэдра кальцита. Происходит сдвиг, в результате которого участок  $II$  оказывается в двойниковом положении относительно участков  $I$  и  $III$ . Двойниковая плоскость та же  $\{110\}$ .

В природе очень часто встречаются sdвойникованные кристаллы исландского шпата или даже полисинтетические двойники, образованные давлением. В настоящее время научились путем давления уничтожать sdвойникованность природного исландского шпата, превращать его таким образом в монокристаллы, которые широко используются в технике (в микроскопах и других кристаллооптических приборах).

Описанные пластические деформации, как и спайность (стр. 247), — *прерывная функция направления*. В кристалле не может быть плоскостей скольжения, направлений скольжения и плоскостей сдвига с малыми углами друг к другу.

К пластическим деформациям относятся также всякие искажения кристаллических решеток — изгиб плоских сеток и рядов — под влиянием внешних механических воздействий. Такое состояние кристалла неустойчиво, так как оно не отвечает минимальной внутренней энергии кристалла. Со временем эти дефекты кристаллов исчезают. Нагревание, особенно до температуры, близкой к температуре плавления, ускоряет уничтожение указанных дефектов.

### Фигуры скольжения

Поставим острые иглы на грань куба  $\{100\}$  каменной соли и, нажимая или ударяя по ней сверху, вонзим иглу в кристалл.

В кристалле возникают трещинки, отходящие от углубления, продланного иглой, и всегда параллельные граням ромбододекаэдра  $\{110\}$ , т. е. параллельные плоскостям скольжения каменной соли (рис. 264, *a*). Полученная *фигура скольжения* не велика, хотя и видима невооруженным глазом. Лучше рассматривать ее в лупу или под микроскопом.

При рассматривании под микроскопом в поляризованном свете при скрещенных николях видим, что трещины сопровождаются довольно широкими светлыми полосами, постепенно затухающими с удалением

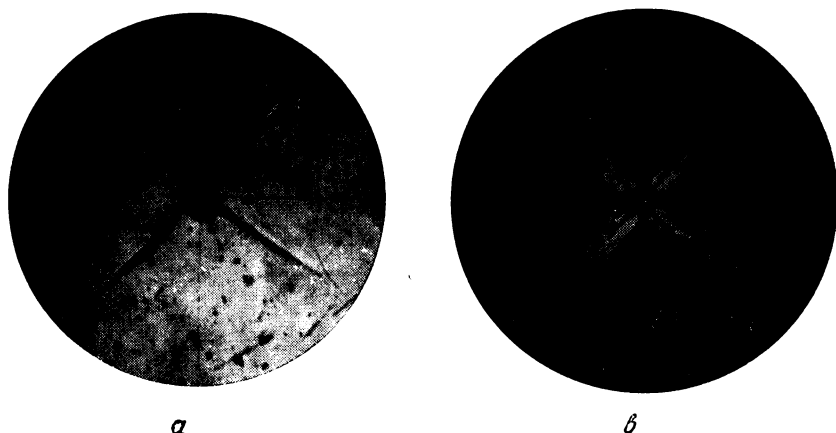


Рис. 264. Фигуры скольжения каменной соли.

от центрального углубления (рис. 264, *b*). Светлые полосы говорят о появлении оптической анизотропии в связи со скольжением (см. стр. 251). Ширина полос говорит о том, что каждая из них образовалась благодаря скольжению по многочисленным тесно сближенным плоскостям скольжения.

Трещины в данном случае, очевидно, образуются благодаря расклинивающему действию иглы и связаны с нарушением расположения частиц и с ослабленными силами сцепления между плоскими сетками, примыкающими к плоскостям скольжения.

### Твердость

Понятие *твердость*, широко используемое как в науке, так и в общежитии, не поддается все же достаточно строгому определению. Чаще всего под твердостью тела подразумевают *сопротивление, оказываемое данным телом проникновению в него другого тела*.

При определении минералов используют среди других свойств и твердость, которую оценивают обычно по десятибалльной системе и определяют путем *царапаний* неизвестного минерала другими минералами, принятыми за эталоны.

В шкале Мооса за эталонные приняты следующие 10 минералов от самого мягкого талька, твердость которого оценивается единицей, до самого твердого — алмаза, оцениваемого баллом десять:

1. Тальк ( $4\text{SiO}_3 \cdot 3\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).
2. Каменная соль (галит,  $\text{NaCl}$ ) или гипс ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).
3. Кальцит (известковый шпат —  $\text{CaCO}_3$ ).
4. Плавиновый шпат (флюорит —  $\text{CaF}_2$ ).
5. Апатит [ $(\text{PO}_4)_3 \text{Ca}_5 \cdot \text{F}$ ].
6. Ортоклаз ( $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$ ).
7. Кварц ( $\text{SiO}_2$ ).
8. Топаз ( $\text{SiO}_4\text{Al}_2\text{F}_2$ ).
9. Корунд ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).
10. Алмаз (C).

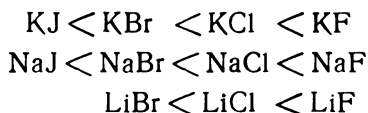
Если, например, какой-либо минерал царапается кристаллом кварца, а сам оставляет царапину на кристаллах ортоклаза, то его твердость заключается между 6 и 7.

Более точно твердость определяется особыми приборами, называемыми *склерометрами*.<sup>1</sup> Склерометром Мартенса твердость определяется по нагрузке в граммах, которая давит на алмазное острие, оставляющее на данном теле царапину наперед заданной ширины (0.01 мм).

До настоящего времени установлена зависимость твердости от строения, расстояния между структурными единицами и от валентности последних.

При одних и тех же строении и валентности *твердость увеличивается по мере уменьшения радиусов атомов или ионов*, образующих кристаллическую решетку.

Например в следующих соединениях со строением кристаллов типа NaCl (рис. 261) твердость в каждой строке увеличивается слева направо и в каждой колонке — сверху вниз:



В каждой строке слева направо уменьшаются радиусы анионов (J 2.20, Br 1.96, Cl 1.81, F 1.33), а в каждой колонке сверху вниз уменьшается радиус катионов (K 1.33, Na 0.98, Li 0.78).<sup>2</sup>

Приведем еще примеры указанной закономерности для кристаллов со строением типа ZnS (рис. 259, а).

#### Решетка типа ZnS

	ZnTe	HgS	CdS	ZnSe	ZnS	ZnO	BaO
Кратчайшие расстояния между центрами ионов (в Å) . . .	2.94	2.86	2.77	2.74	2.57	2.15	2.08
Твердость . . . . .	3	3	3.2	3—4	4	5	7.5

Следующий пример демонстрирует зависимость твердости от валентности структурных единиц кристаллов:

<sup>1</sup> *Склерос* (греч.) — твердый, *метро* (греч.) — мерять.

<sup>2</sup> Радиусы анионов и катионов выражены в ангстремах.

## Решетка типа NaCl (рис. 261)

	NaF	MgO	ScN	TiC
Расстояние между ионами (в Å) . .	2.31	2.10	2.23	2.23
Валентность . . . . .	1	2	3	4
Твердость . . . . .	3.2	6.5	7—8	8—9

Из этого примера видно, что при одном и том же типе структур и равных или близких расстояниях между ионами (сумме радиусов соприкасающихся ионов) *твердость увеличивается с увеличением валентности*.

Высокая твердость алмаза объясняется сочетанием высокой валентности углерода (4) с малым расстоянием между центрами его атомов (1.54 Å).

*Твердость различных граней одного и того же кристалла не одинакова.* Объясняется это прежде всего тем, что расстояния между центрами ионов (атомов, молекул) на разных гранях, иначе говоря, ретикулярные плотности различных граней различны. У алмаза, например, наибольшую ретикулярную плотность имеют грани октаэдра {111}, затем — ромбододекаэдра {110} и куба {100}. В той же последовательности понижается и твердость этих граней алмаза.

*Одна и та же грань процарапывается в различных направлениях различно.* Объясняется это прежде всего различной плотностью рядов на грани. Легче, естественно, будет царапать грань вдоль рядов с густо расположенными частицами и труднее — поперек таких рядов.

Подобную анизотропию кристаллов в отношении к твердости легко обнаружить, например, на кристаллах минерала дистена (иначе кианит —  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ). Кристаллы эти представляют собой удлиненные таблички, уплощенные параллельно грани {100}. Эту грань стальной нож легко царапает поперек

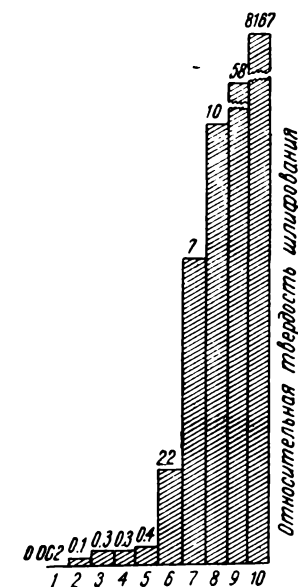


Рис. 265. Ступени шкалы Мооса.

удлинения кристалла, но не оставляет на ней никаких следов при царапине вдоль удлинения.

Царапание — не единственный метод испытания тел на твердость. Существуют и другие методы, например: шлифование, получение отпечатков под давлением стального шарика при определенной нагрузке и проч. За последние годы нашел широкое распространение прибор для определения твердости конструкции Хрушова и Берковича.<sup>1</sup> Прибор представляет собой микроскоп, снабженный специальным приспособлением с квадратной алмазной пирамидкой, вдавливаемой в изучаемый объект. Применение этих методов не дает согласных результатов. Значения твердости резко отличаются при различных методах. Нередко одни кристаллы, более твердые чем другие,

<sup>1</sup> С. Д. Дмитриев. Применение прибора микротвердости ПМТ-2 конструкции М. М. Хрушова и Е. С. Берковича для диагностики минералов. Зап. Минерал. общ., XXVIII, № 4, 1949.

при испытании одним методом оказываются менее твердыми при другом методе.

Причиной несогласных результатов является то, что при испытании на твердость кристаллических тел имеет место не только разрушение кристаллической решетки, но и пластические деформации и искажения решетки. При различных методах испытания твердости преобладает то один, то другой из этих факторов.

На рис. 265 представлена относительная твердость шлифования тех минералов, которые служат при определении твердости царапанием по шкале Мооса. (Цифры на рис. 265 показывают относительную твердость шлифования, если принять твердость кварца за 10).

*Твердость кристаллов меняется непрерывно с изменением направления*, в противоположность явлениям спайности, скольжения и сдвигам с образованием двойников. Если из какой-либо точки на грани кристалла откладывать векторы, пропорциональные твердости в соответствующих направлениях, и затем соединить концы этих векторов, получим кривую твердости, которая является непрерывной.

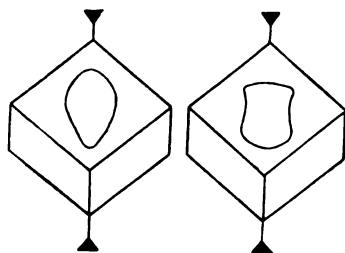


Рис. 266. Кривые твердости на гранях ромбоэдра двух различных кристаллов кальцита.

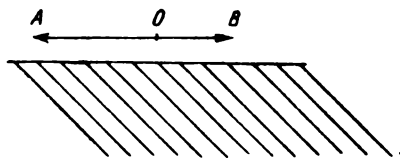


Рис. 267. Зависимость твердости от направления плоскостей спайности и скольжения.

На рис. 266 представлены кривые твердости царапания на гранях ромбоэдра двух различных кристаллов кальцита (исландского шпата  $\text{CaCO}_3$ ). Различие кривых может объясняться различием примесей в кристаллах, различным совершенством их и проч. В зависимости от определенного наклона плоскостей спайности и плоскостей сдвигов к данной грани, противоположные направления могут также иметь различную твердость царапания (рис. 267). У фигуры твердости при этом отсутствует центр инверсии.

### Упругость кристаллов

До сих пор мы рассматривали так называемые *остаточные деформации* кристаллов, т. е. такие их изменения, которые сохраняются и после того, как механические воздействия на них прекратились, т. е. после того, как силы, вызвавшие деформацию, сняты. Такие деформации наступают, если силы превышают *предел упругости* данного объекта. В противном случае кристаллы, как и другие тела, испытывают *упругие деформации*. При упругих деформациях кристалл, после того как сняты вызвавшие деформацию силы, самопроизвольно, под влиянием внутренних сил, возвращается в первоначальное свое состояние.

В отношении сил сцепления все кристаллы без исключения являются телами анизотропными и, следовательно, предел упругости





Если бы внутри кристалла из какой-либо точки распространялось тепло во всех направлениях и через определенный промежуток времени мы провели бы поверхность через все точки с одинаковой температурой, то получили бы, очевидно, изотермическую поверхность с указанными сечениями. Как известно, исключительно круговые сечения присущи поверхности шара; поверхности же, имеющие одно или два круговых сечения, а все остальные эллиптические, представляют собой поверхности эллипсоидов.

Таким образом, *теплопроводность кристаллов выражается поверхностью шара для кристаллов кубической сингонии и поверхностью эллипсоидов для всех остальных кристаллов.*

Рассмотрим эти поверхности. Начнем с самого общего случая — с эллипсоидов, имеющих два круговых сечения (рис. 270). В этих эллипсоидах три взаимно перпендикулярных единичных направления:  $N_g$ ,  $N_m$ ,  $N_p$ .<sup>1</sup>

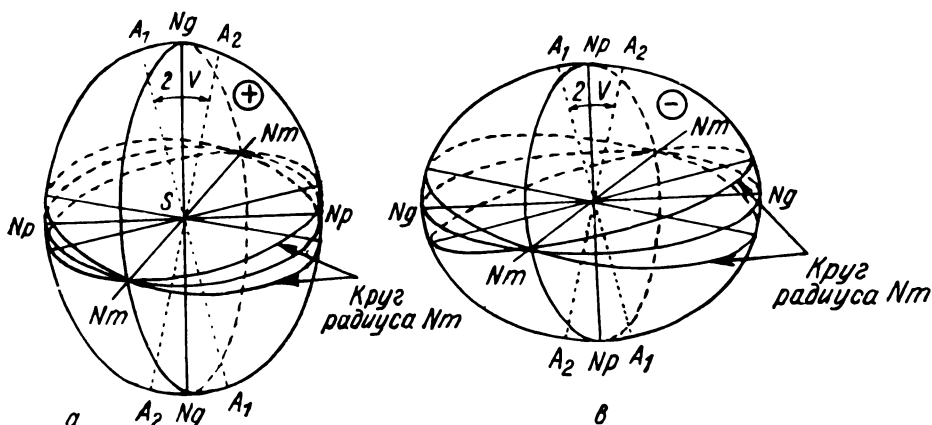


Рис. 270. Трехосные положительные (а) и отрицательные (б) эллипсоиды.

Эти направления являются, вместе с тем, двойными осями симметрии эллипсоидов. Они называются *главными осями* эллипсоидов.

*Эллипсоиды с тремя главными осями называются трехосными.* Из главных осей  $N_g$  — большая ось,  $N_m$  — средняя и  $N_p$  — меньшая.<sup>2</sup>

Через главные оси проходят эллиптические сечения —  $N_g N_p$ ,  $N_g N_m$  и  $N_m N_p$ , которые являются плоскостями симметрии трехосных эллипсоидов и называются *главными сечениями эллипсоидов*. Другие сечения трехосных эллипсоидов также эллиптические, кроме двух круговых. Два круговых сечения проходят через среднюю ось  $N_m$ . При близости осей  $N_m$  и  $N_p$  круговые сечения делают меньший угол с главным сечением  $N_m N_p$  (рис. 270, а). Наоборот, если близки по величине оси  $N_g$  и  $N_m$ , круговые сечения делают меньший угол с сечением  $N_g N_m$  (рис. 270, б).

Эллипсоиды с одним круговым сечением являются частными случаями трехосных эллипсоидов. При равенстве осей  $N_m$  и  $N_p$  (рис. 270, а)

<sup>1</sup> Обозначения здесь даны те же, что и в оптических индикатрисах — эллипсоидах показателей преломления (стр. 261).

<sup>2</sup> *g*, *m* и *p* при букве *N* — начальные буквы французских слов *grand* — большой, *moyen* — средний и *petit* — малый.

или  $N_g$  и  $N_m$  (рис. 270, *b*) круговые сечения сливаются в одно круговое сечение (рис. 271, *a* и *b*). Получаются *эллипсоиды вращения* с осью вращения  $N_g$  или  $N_p$ , перпендикулярной к круговому сечению. Эллипсоид вращения имеет только *одно единичное направление*, *одну главную ось* —  $N_g$  или  $N_p$ , которой является сама ось вращения. Такие эллипсоиды называются *одноосными*.

Поверхность шара можно рассматривать как частный случай поверхности эллипсоида вращения. Сжимаемая эллипсоид (рис. 271, *a*) в направлении  $N_g$ , пока  $N_g$  не сравняется с  $N_m$ , или растягиваемый эллипсоид (рис. 271, *b*) в направлении  $N_p$ , чтобы  $N_p$  сравнялось с  $N_m$ , получим шаровую поверхность. Таким образом, *изотермические поверхности кристаллов* представляют собой поверхности *трехосных эллипсоидов, одноосных эллипсоидов и шаров*.

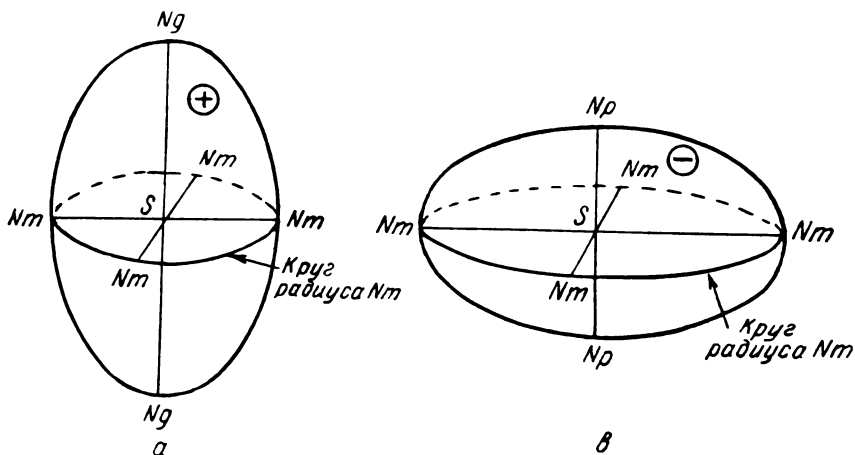


Рис. 271. Одноосные положительный (*a*) и отрицательный (*b*) эллипсоиды.

В кристаллах *нижней категории* — триклинных, моноклинных и ромбических — *теплопроводность выражается трехосным эллипсоидом*.

В кристаллах этих сингоний, как нам известно, могут присутствовать лишь центр инверсии, двойные оси симметрии и плоскости симметрии. Относительно двойных осей и плоскостей симметрии эллипсоид всегда определенным образом ориентирован. Трехосный эллипсоид должен быть так ориентирован в этих кристаллах, чтобы его главные оси совпадали с  $G_2$  или были перпендикулярны к  $P$ . В противном случае одна и та же главная ось повторилась бы по крайней мере два раза, т. е. перестала бы быть единичным направлением и главной осью эллипсоида. (Положение круговых сечений, как указывалось, зависит от относительных размеров главных осей эллипсоида). Ориентировка трехосного эллипсоида в кристаллах *нижней категории* следующая.

Триклинная сингония. Ориентировка эллипсоида во всех кристаллах данного состава и строения триклинной сингонии одна и та же. Главные оси эллипсоида делают определенные углы с определенными рядами пространственной решетки, следовательно с опре-

деленными ребрами кристалла. В кристаллах другого состава или другого строения ориентировка всегда другая.

**Моноклинные сингония.** Во всех кристаллах данного вещества и данного строения какая-либо одна определенная из главных осей эллипсоида — либо  $N_g$ , либо  $N_m$ , либо  $N_p$  — совпадает с  $G_2$  или с перпендикуляром к  $P$ . Две другие главные оси, располагаясь в плоскости, перпендикулярной к данной оси, делают определенные углы с ребрами кристалла. В кристаллах других веществ или другого строения с  $G_2$  или с перпендикуляром к  $P$  может совпадать другая из главных осей и две другие главные оси эллипсоида делают другие углы с ребрами.

**Ромбическая сингония.** Все три главные оси эллипсоида совпадают с двойными осями симметрии или с перпендикулярами к плоскостям симметрии, иначе говоря, все единичные направления эллипсоида совпадают с единичными направлениями кристалла. В различных веществах и строениях с той или другой  $G_2$  или с перпендикуляром к  $P$  может совпадать то  $N_g$ , то  $N_m$ , то  $N_p$ .

В кристаллах средней категории — тригональной, тетрагональной и гексагональной сингоний — наличие одной оси симметрии порядка выше второго делает невозможным существование трехосного эллипсоида. Так как одна из главных осей эллипсоида должна совпадать с тройной, четверной или шестерной осью симметрии (в противном случае она перестает быть единичным направлением и главной осью эллипсоида), то в перпендикулярной плоскости должно находиться, по крайней мере, три, четыре или шесть симметрично равных направлений. Эллиптическое сечение эллипсоида в этой плоскости становится круговым, и весь эллипсоид превращается в эллипсоид вращения с одним единичным направлением — главной осью эллипсоида — осью вращения, совпадающей с  $G_3$ ,  $G_4$ ,  $G_6$ ,  $G_{i4}$  или  $G_{i6}$ .

Итак, в кристаллах средней категории — тригональных, тетрагональных и гексагональных — *теплопроводность выражается одноосным эллипсоидом*, иначе эллипсоидом вращения. Главная ось — ось вращения эллипсоида — совпадает с  $G_3$ ,  $G_4$ ,  $G_6$ ,  $G_{i4}$  или  $G_{i6}$ .

В кристаллах кубической сингонии несколько осей симметрии порядка выше второго; эллипсоид сохраниться не может и становится шаром. В кристаллах кубической сингонии *теплопроводность выражается шаровой поверхностью*; иначе говоря, теплопроводность во всех направлениях одинакова, и кристалл кубической сингонии в отношении теплопроводности изотропен.

### § 3. Оптические свойства кристаллов

Оптические свойства кристаллов имеют исключительно широкое прикладное применение. Для кристаллов каждого данного вещества и строения характерны определенные оптические константы (постоянные величины), по которым это вещество и может быть определено без применения химического анализа. Кристаллооптический анализ, или иначе *кристаллооптическая методика определения вещества*, в настоящее время прекрасно разработана и широко применяется в минералогии, петрографии и химии. Рассмотрим наиболее характерные оптические явления в кристаллах. Детально эти явления описываются в физике и в специальных руководствах по кристаллооптике.

## Двупреломление и поляризация

На рис. 272, *a* направление  $SA$  представляет собой световой луч — направление распространения света. В кристалле  $K$  этот луч раздваивается на два луча —  $AB$  и  $AC$ , иначе говоря, одна световая волна раздваивается на две световые волны, распространяющиеся с различными скоростями. Из кристалла выходят два луча —  $CE$  и  $BD$  (две световые волны). Явление это называется *двойным лучепреломлением, или двупреломлением кристаллов*.



Рис. 272. Двупреломление кристаллов.

На рис. 272, *b* показано, как раздваиваются буквы под прозрачным кристаллом кальцита (исландского шпата —  $\text{CaCO}_3$ ) или какого-либо другого кристалла с высоким двупреломлением.

Лучи, проходящие через кристалл и вышедшие из него, отличаются от лучей естественного света одной важной особенностью. Естественный свет представляет собой электромагнитные колебания, происходящие в плоскости, перпендикулярной к направлению распространения света, т. е. в плоскости световой волны; при этом направление колебаний в этой плоскости непрерывно меняется, иначе говоря, колебания происходят во всех возможных плоскостях, проходящих через направление луча.

Лучи, проходящие через кристалл и вышедшие из кристалла, в отличие от естественных являются, как говорят, лучами линейно поляризованными (рис. 273). В *поляризованном свете* вышедшие из кристалла электромагнитные колебания происходят тоже перпендикулярно к лучу, но только в одной плоскости, проходящей через направление луча, для электрических колебаний, и в другой, перпендикулярной к ней плоскости, для магнитных колебаний.

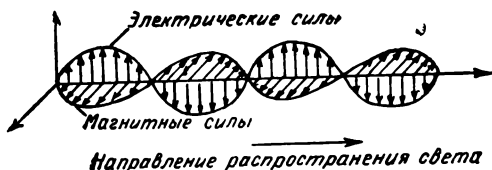


Рис. 273. Электромагнитные колебания в плоскости световой волны.

Плоскость, проходящая через направление луча и направление электрических колебаний, называется *плоскостью колебаний* (на рис. 273 — плоскость чертежа).

Перпендикулярная к ней плоскость, проходящая через направление луча (плоскость магнитных колебаний), называется *плоскостью поляризации*. У двух поляризованных лучей, получающихся из одного луча при проникновении его в кристалл, плоскости колебаний, а следовательно, и плоскость поляризации взаимно перпендикулярны.

Только кристаллы кубической сингонии не обладают двупреломлением. Лучи, вошедшие в кристалл кубической сингонии, не испытывают двупреломления и не поляризуются. Кристаллы кубической сингонии оптически изотропны.

### Поверхность световых волн

Представим себе светящуюся точку внутри кристалла кубической сингонии. Как в пустоте, воздухе, воде, стекле и других изотропных телах, так и в кристаллах кубической сингонии свет распространяется во все стороны с одинаковой скоростью ( $v_0$ ). Через некоторый промежуток времени свет распространится до некоторой поверхности, являющейся в кристаллах кубической сингонии поверхностью шара. Таким образом, *поверхность световой волны в кристаллах кубической сингонии является сферической*.

Кристаллы средних сингоний (тригональной, тетрагональной и гексагональной) обладают двойным лучепреломлением, и *поверхность световой волны кристаллов средних сингоний двойная* (рис. 274) — поверхность шара для так называемой *обыкновенной* волны ( $o$ ) и по-

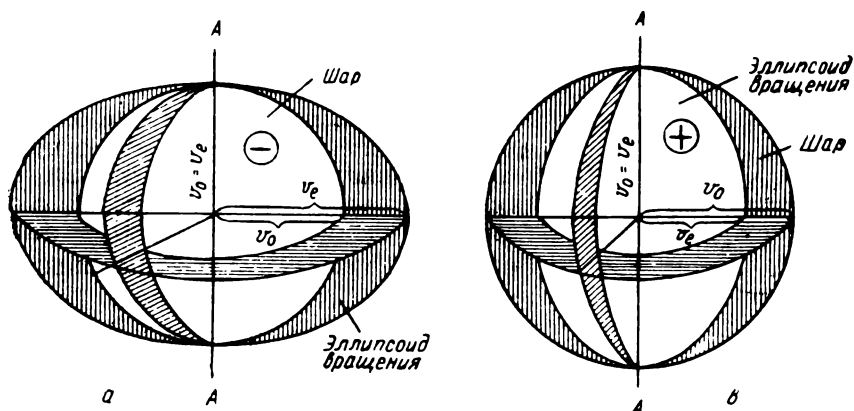


Рис. 274. Двойная поверхность световой волны в кристаллах средних сингоний.

верхность эллипсоида вращения — для *необыкновенной* волны ( $e$ ). Скорость распространения света либо больше для необыкновенной волны ( $v_e$ ), чем для обыкновенной ( $v_o$ ), и в этом случае шар вписан в эллипсоид (рис. 274, *a*), либо больше для обыкновенной волны, чем для необыкновенной, и в этом случае шар описан около эллипсоида (рис. 274, *b*). Эти скорости равны ( $v_o = v_e$ ) лишь в направлении оси вращения эллипсоидов — в направлении  $A$ , совпадающем с единичным направлением кристалла, т. е. с осями симметрии  $G_3, G_4, G_6, G_{12}, G_{18}$ .

Для кристаллов низших сингоний (ромбической, моноклинной и триклинной) *поверхность световой волны также двойная*, но более сложная, чем для кристаллов средних сингоний. Скорость распространения обеих волн меняется с направлением; *обе волны необыкновенные*.

### Оптические индикатрисы

В кристаллооптической методике наиболее часто пользуются не описанными вполне реальными двойными поверхностями световых волн, но другими воображаемыми поверхностями, теоретически непосредственно связанными с двойными волновыми поверхностями. Это

так называемые *оптические индикатрисы* (оптические указательные поверхности), которые строятся следующим образом.

Пусть в кристалле  $K$  (рис. 275) точка  $S$  — источник света. В каком-либо направлении  $SM$  распространяются две световые волны — волна с меньшей скоростью  $SR_1$  и с большей —  $SR_2$ . Обе волны поляризованы, и их направления колебаний взаимно перпендикулярны.

На направлениях колебаний отложим по обе стороны от точки  $S$  отрезки  $SA_1$  и  $SA_2$ , пропорциональные показателям преломления данных световых волн, обратно пропорциональные скоростям  $SR_1$  и  $SR_2$ .

Подобные построения сделаем и для других направлений распространения световых волн из точки  $S$ , а затем проведем поверхность через концы всех векторов  $A_1, A_2, A_3, \dots$ , отложенных на направлениях колебаний.

Теория и опыт показывают, что построенная таким образом поверхность является *поверхностью эллипсоида*, которая называется *оптической индикатрисой*.

Полученные эллипсоиды как раз те же, что и эллипсоиды теплопроводности, описанные на стр. 257—259.

В кристаллах низших сингоний (триклинной, моноклинной и ромбической) *оптической индикатрисой является трехосный эллипсоид*, т. е. эллипсоид с тремя главными осями (рис. 270),  $N_g$  — отвечает большему показателю преломления,  $N_m$  — среднему и  $N_p$  — меньшему. Трехосный эллипсоид имеет два круговых сечения, проходящих через ось  $N_m$ . Они называются оптически изотропными сечениями. Лучи,

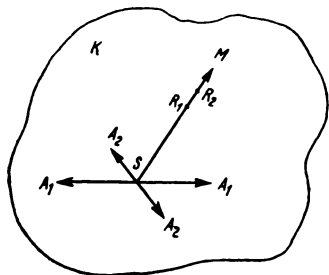


Рис. 275. К построению оптической индикатрисы.

идущие перпендикулярно к этим сечениям, не испытывают двойного лучепреломления и не поляризуются. Такие направления в кристалле называются *оптическими осями* (на рис. 270  $A_1$  и  $A_2$ ). Так как в трехосных эллипсоидах круговых сечений два, то и оптических осей в кристаллах низших сингоний тоже две. Поэтому *кристаллы низших сингоний называются оптически двухосными*.

Так как изотропные сечения трехосных эллипсоидов проходят через ось  $N_m$ , оптические оси, перпендикулярные к изотропным сечениям, всегда лежат в плоскости эллипсоида, проходящей через оси  $N_g$  и  $N_p$ . Поэтому данное сечение эллипсоида ( $N_g N_p$ ) называется *плоскостью оптических осей*.

*Острый угол между оптическими осями ( $2V$ ) называется углом оптических осей.*

Если биссектрисой острого угла между оптическими осями служит ось  $N_p$ , то кристаллы считаются *оптически положительными* ( $+2V$ , рис. 270, а). Если биссектриса того же угла  $N_p$ , кристаллы считаются *оптически отрицательными* ( $-2V$ , рис. 270, б).

Главные оптические константы, по которым вещество может быть определено, являются показателями преломления  $N_g, N_m$  и  $N_p$ . Кроме показателей преломления, оптическими константами кристалла служат *сила или величина двупреломления*, т. е. разность между показателями преломления ( $N_g - N_p, N_g - N_m, N_m - N_p$ ); угол оптических осей —  $2V$  и оптический знак кристалла — положительный или отри-

цательный. Эти константы можно вычислить из показателей преломления, но они определяются и непосредственно.

Ориентировка оптической индикатрисы в кристалле, т. е. расположение ее главных осей относительно кристаллографических направлений, дает ряд оптических констант, независимых от показателей преломления.

В кристаллах триклинной сингонии ориентировка оптической индикатрисы различна для различных веществ и одинакова во всех кристаллах данного вещества одного и того же строения. Оптическими константами в кристаллах триклинной сингонии являются углы между главными осями оптической индикатрисы и ребрами кристалла или, в частности, между главными осями индикатрис и кристаллографическими осями.

В кристаллах моноклинной сингонии одна из главных осей оптической индикатрисы совмещена<sup>1</sup> с  $G_2$  или с перпендикуляром к  $P$ . Оптическими константами служит указание, какая из главных осей —  $N_g$ ,  $N_m$  или  $N_p$  — совпадает с указанными кристаллографическими направлениями, и углы между двумя другими главными осями, с одной стороны, и ребрами кристалла — с другой.

В кристаллах ромбической сингонии каждая из трех главных осей оптической индикатрисы совпадает с двойной осью симметрии или с перпендикуляром к плоскости симметрии. Оптическими константами служат указания, с какими из указанных кристаллографических направлений совпадает  $N_g$ ,  $N_m$  и  $N_p$ .

Показатели преломления  $N_g$ ,  $N_m$  и  $N_p$  очень часто оказываются различными для лучей различной длины волны как по абсолютной своей величине, так и по относительным размерам. Иначе говоря, для лучей различной длины волны меняются и величина и форма оптической индикатрисы. Меняются, следовательно, и величины дупреломления ( $N_g - N_p$ ,  $N_g - N_m$  и  $N_m - N_p$ ) и угол оптических осей ( $2V$ ); иногда меняется и оптический знак. Все это называется *дисперсией элементов оптической индикатрисы*.

В кристаллах триклинной и моноклинной сингоний меняется также для лучей различной длины волны и ориентировка оптической индикатрисы, что называется *дисперсией направлений колебаний*. В кристаллах моноклинной сингонии остается неизменным лишь положение оси, совпадающей с  $G_2$  или с перпендикуляром к  $P$ .

В кристаллах ромбической сингонии неизменно положение всех трех осей индикатрисы. Дисперсия элементов оптической индикатрисы и дисперсия направлений колебаний значительно увеличивают число оптических констант кристаллов и облегчают, уточняют кристаллооптический анализ вещества.

*Оптической индикатрисой кристаллов средних сингоний (тригональной, тетрагональной и гексагональной) является эллипсоид вращения* (рис. 271).

В эллипсоиде вращения — одно круговое (изотропное) сечение, перпендикулярное к оси вращения. Световой луч, проходящий вдоль оси вращения эллипсоида, не испытывает двойного лучепреломления и не поляризуется, иначе говоря, ось вращения эллипсоида является оптической осью кристалла. Итак, *кристаллы средних сингоний оптически одноосны*.

<sup>1</sup> Главная ось индикатрисы „совмещена“ или дальше — „совпадает“ с  $G_2$  или с перпендикуляром к  $P$  — всюду надо понимать, как параллельна, так как оптические свойства во всех точках кристалла одинаковы.

Ось вращения, а следовательно, и оптическая ось в кристаллах средних сингоний всегда совпадают с их главными осями симметрии —  $G_3$ ,  $G_4$ ,  $G_6$ ,  $G_{14}$  и  $G_{16}$ .

Осью вращения в оптической индикатрисе кристаллов средних сингоний является либо большая ось  $N_g$ , и тогда индикатриса вытянута по оси вращения (рис. 271, *a*), либо меньшая ось  $N_p$ , и тогда индикатриса сжата по оси вращения (рис. 271, *b*). Кристаллы с оптической индикатрисой, вытянутой по оси вращения, называются *оптически положительными* и, наоборот, сжатой по оси вращения — *оптически отрицательными*.

Оптическими константами в кристаллах средних сингоний являются следующие: оптический знак (положительный или отрицательный); показатели преломления  $N_g$  и  $N_m$  — в оптически положительных кристаллах,  $N_p$  и  $N_m$  — в оптически отрицательных; сила двупреломления  $N_g - N_m$  в первых и  $N_m - N_p$  во вторых.

В кристаллах средних сингоний ориентировка оптической индикатрисы для лучей различной длины волны одинакова. Дисперсию испытывают лишь показатели преломления и величина двупреломления.

*Оптической индикатрисой кристаллов кубической сингонии является шаровая поверхность.* Все сечения круговые, изотропные. Световые лучи, проходящие в любом направлении через кристаллы кубической сингонии, не испытывают двупреломления и не поляризуются. Кристаллы кубической сингонии оптически изотропны. Оптической константой является только показатель преломления  $N$ , который может быть различен для лучей различной длины волны.

### Плеохроизм

Кристаллы многих веществ оказываются окрашенными в проходящем свете. Это, как известно, происходит благодаря тому, что лучи различной длины волны поглощаются кристаллами неодинаково — лучи одного цвета поглощаются больше, другого — меньше. Кристалл при этом окрашивается в цвет, дополнительный до белого к поглощенному цвету. Если через кристалл пропускать свет, уже поляризованный так, чтобы направление колебаний поляризованного света совпадало поочередно с большей, средней и с меньшей главной осью оптической индикатрисы, то нередко в каждом случае поглощаются лучи различной длины волны, и кристалл меняет свой цвет. Меняется нередко и интенсивность проходящего света. Эти-то явления и называются *плеохроизмом*.

В качестве примера укажем характер плеохроизма минерала глаукофана (один из щелочных амфиболов): лучи с колебаниями, параллельными  $N_g$ , — синего цвета, параллельными  $N_m$  — фиолетового и параллельными  $N_p$  — бледножелтого цвета. Кристаллы кубической сингонии, конечно, плеохроизмом не обладают. Для остальных же кристаллов характер плеохроизма является важной оптической константой.

### Вращение плоскости поляризации

Каждый из двух поляризованных лучей, на которые разбивается световой луч, проходя через кристалл, обладает различной скоростью, а следовательно, и показателем преломления; часто эти лучи обладают также резко различным лучепоглощением. Существуют особые при-



боры (призмы Николя, поляроиды), в которых, используя указанные различия, один из лучей гасят и получают таким образом один луч, поляризованный лишь в одной плоскости.

В таком поляризованном свете и исследуются обычно кристаллы и определяются их оптические константы. Рассмотрим здесь лишь одно явление.

Пропустим поляризованный луч через пластинку, вырезанную из кристалла кварца ( $\text{SiO}_2$ ). Кристаллы кварца тригонально трапецеэдрического вида симметрии ( $G_33G_2$ ). Оказывается, что направление колебания луча, вошедшего в кристалл, не сохранится. Из пластинки выйдет луч, в котором направление колебания оказывается повернутым на некоторый угол, сравнительно с первоначальным направлением колебания. В кристалле кварца, следовательно, повертывается на некоторый угол плоскость поляризации луча. Это явление и называется *вращением плоскости поляризации*.

Угол поворота направления колебаний луча, а следовательно, и *угол поворота плоскости поляризации пропорционален толщине кристалла, зависит от длины волн применяемого света и от вещества кристалла*.

Для кристаллов кварца угол поворота лучей средней части спектра равняется  $20\text{--}30^\circ$  при толщине кристалла в 1 мм. Угол увеличивается с уменьшением длины волны. Так, для лучей с длиной волны 687  $\text{м}\mu$  угол поворота в кварце равняется  $15.75^\circ$ , для лучей с длиной волны 397  $\text{м}\mu$   $51.19^\circ$ . Для кристаллов киновари ( $\text{HgS}$ ) вращение плоскости поляризации примерно в 15 раз выше, чем у кварца.

Вращение плоскости поляризации имеет место далеко не во всех кристаллах. *Плоскость поляризации вращают* только кристаллы определенных видов симметрии, а именно *кристаллы примитивных и аксиальных видов симметрии* (всего 11 видов симметрии. Ср. табл. 1, стр. 96—97). В этих кристаллах имеются лишь простые оси симметрии, *отсутствуют инверсионные оси* и частные случаи инверсионных осей — *центр инверсии и плоскости симметрии*.

На стр. 133 указывалось, что кристаллы веществ, принадлежащие к данным видам симметрии, имеют *энантиоморфные формы* — правые и левые. Явление энантиоморфизма неразрывно связано с явлением вращения плоскости поляризации. Плоскость поляризации в различных кристаллах одного и того же вещества вращается неодинаково: в правых — направо, в левых — налево.

Явлением вращения плоскости поляризации пользуются при определении видов симметрии кристаллов.

## § 4. Полярное пиро- и пьезоэлектричество

Возьмем кристалл турмалина (сложный алюмосиликат, содержащий бор; рис. 186), принадлежащего к дитригонально-пирамидальному виду симметрии ( $G_33P$ ). Будем его нагревать и пока повышается его температура обсыпем его смесью порошков серы (S) и сурика ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ), просеиваемых через шелковое ситечко. Сера притянется к одному концу кристалла, сурик — к другому. Один конец кристалла турмалина окрасится в желтый цвет серы, другой конец — в красный цвет сурика.

Этот опыт, впервые описанный Кундтом, объясняется, очевидно, следующим образом. Известно, что сера при трении о шелк заря-

жается отрицательным электричеством, а сурик положительным. Очевидно, что кристалл турмалина при нагревании заряжается разноименным электричеством на противоположных своих концах (на противоположных концах  $G_3$ ), что и вызывает притяжение одним его концом серы, другим — сурика. Возникновение разноименных электрических зарядов на концах турмалина при его нагревании можно обнаружить и любыми другими методами.

Если снять возникшие при нагревании на концах турмалина заряды и затем дать кристаллу охладиться, на его концах снова возникнут электрические заряды, но противоположные первым: конец, заряженный ранее положительным электричеством, окажется заряженным отрицательным — и наоборот.

Возьмем кристалл кварца ( $\text{SiO}_2$ , рис. 154), принадлежащий к тригонально-трапецоэдрическому виду симметрии ( $G_33G_2$ ) и подвергнем его сжатию или растяжению. На концах каждой из двойных осей симметрии появятся разноименные электрические заряды: при сжатии один конец окажется заряженным положительным электричеством, другой — отрицательным; при растяжении — распределение электрических зарядов будет обратным.

Разноименные электрические заряды могут появиться на различных концах одного и того же направления лишь в том случае, если эти два конца одного направления не связаны друг с другом элементами симметрии, не совмещающимися один с другим при помощи элементов симметрии.

*Такие направления в кристалле, концы которых не связаны элементами симметрии, называются полярными направлениями.*

У кристалла турмалина полярным направлением является тройная ось симметрии. Наоборот, у кварца тройная ось симметрии не является полярным направлением, так как концы этого направления совмещаются друг с другом при помощи двойных осей, перпендикулярных к тройной оси симметрии. У кристаллов кварца полярными направлениями являются двойные оси симметрии, так как концы их не совмещаются при повороте вокруг  $G_3$  на  $120^\circ$ .

Концы полярных направлений отличаются не только геометрически, но и по строению, чем и вызывается их различие по геометрическим и физическим свойствам. Это видно, например, на рис. 259, *d*, на котором изображены плоские сетки, параллельные грани тетраэдра цинковой обманки ( $\text{ZnS}$ ). В одном направлении перпендикуляра к этим плоским сеткам (перпендикуляр является здесь тройной осью симметрии) встречаем пары сближенных плоских сеток в порядке: сера — цинк, сера — цинк..., — в другом направлении в порядке: цинк — сера, цинк — сера...

Совершенно ясно, что полярные направления могут присутствовать только в тех кристаллах, в которых отсутствует центр инверсии ( $C$ ), так как при наличии центра инверсии концы любого направления кристалла совмещаются друг с другом.

*Полярным пьезоэлектричеством называется разноименное электричество, возбуждаемое на концах полярных направлений повышением или понижением температуры кристаллов.*

*Полярным пьезоэлектричеством называется разноименное электричество, возбуждаемое на концах полярных направлений сжатием или растяжением кристаллов.*

Свойствами полярного пиро- и пьезоэлектричества, как указано, могут обладать кристаллы, не имеющие центра инверсии, иначе говоря,

кристаллы всех видов симметрии, кроме центральных и аксиально-центральных (см. табл. 1, стр. 96—97). Эти свойства нередко используются при определении симметрии кристаллов.

Описываемые кристаллы, так называемые *кристаллы-пьезоэлектрики*, обладают не только свойством при сжатии и растяжении заряжаться разноименным электричеством на концах полярных направлений, но и обратным свойством. А именно: если к кристаллу-пьезоэлектрику приложить переменное электрическое поле, то он будет сжиматься и растягиваться. Таким образом пластинка, вырезанная определенным образом из кристалла-пьезоэлектрика, — *пьезопластинка*, включенная в цепь переменного тока, испытывает переменное сжатие и растяжение, иначе говоря, приходит в колебательное движение. Это явление позволяет трансформировать электрические колебания в механические и обратно — механические в электрические, что и находит широкое и разнообразнейшее применение в технике.

Широкое применение имеют получаемые с помощью таких «пьезопластинок» *ультразвуковые волны*, у которых длина волны меньше, чем у звуковых волн (в среднем десятые доли миллиметра в твердых телах, до сотых долей — в жидкостях и газах). Ультразвуковые волны используются: 1) для *подводной связи*; 2) для измерения глубин морей (*эхолот*) по времени, прошедшему от момента послышки до момента возвращения отраженных волн; 3) в качестве *ультразвукового дефектоскопа* в металлических отливках, бетонных балках и проч.; здесь используются отражения от границ между твердым телом и воздухом; 4) для *образования суспензий и эмульсий*; 5) для *разрушения микроорганизмов*; 6) для *каталитических воздействий*; 7) для *массажа тканей* и проч.

Пьезопластинки, широко применяющиеся в *радиотехнике* (стабилизаторы и резонаторы).

Пьезоэлектрические полевые телефоны для двусторонней связи, действующие на расстоянии до 15—20 км, отличаются примитивностью технологии, дешевизной и портативностью (вес не свыше 0.5 кг).

Известны *пьезоэлектрические костные телефоны* (при помощи которых возбуждаются слуховые органы через кости черепа), употребляемые для передачи речи в условиях сильного шума (на самолетах, танках), при повреждениях барабанной перепонки и проч., *ларингофоны* для передачи колебаний связок и хрящей гортани.

Широко пользуются кристаллами-пьезоэлектриками для *измерений давлений* в цилиндрах двигателей, в стволах орудий, пропеллерах самолетов и проч.

Из минералов чаще всего в технике используются в качестве пьезоэлектриков кристаллы упомянутого кварца (горного хрусталя), из искусственных соединений — кристаллы сегнетовой соли ( $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; ромбической сингонии, тетраэдрического вида симметрии —  $3C_2$ ; см. рис. 39) и многие другие.

---



## ПРЕДМЕТНЫЙ И ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Адсорбция** 48  
**Азотистокислый свинец** 154  
**Аксинит** 165  
**Аксессуары роста** 112  
**Аллотропия** 242  
**Алмаз** 27, 136, 223, 244, 253  
**Алюмосиликат кальция** 171  
**Альбит** 238  
**Аморфное тело** 14  
**Анальцим** 154  
**Анатаз** 242  
**Анизотропность кристаллов** 26, 42  
**Аномальный изоморфизм** 241, 245  
**Аномальные смешанные кристаллы** 241  
**Анортит** 238  
**Антиизоморфизм** 240, 245  
**Антискелетные (выпуклые) формы** 136  
**Апатит** 157, 175, 253  
**Атомные структуры** 221  
**Атомный радиус** 218  
**Аюи** 57, 115, 141, 144  
  
**Барит** 232  
**Белов Н. В.** 210, 211  
**Белые рентгеновские лучи** 192  
**Берилл** 29, 177  
**Бисульфид железа** 186, 242  
**Бравэ** 16, 40, 108, 111, 115, 143  
**Бромистый калий** 237, 238  
**Брукит** 242  
**Брэгг** 193, 203  
**Брэгговский угол (угол отблеска)** 194  
  
**Вейс** 189  
**Взаимодействие**  
     дисперсионное 231  
     ориентационное 231  
     поляризационное 231  
**Вид симметрии** 91  
     аксиально-центральный 93  
     аксиальный 93  
     инверсионно-планальный 93  
     инверсионно-примитивный 93  
     планальный 93  
     примитивный 93  
     центральный 93  
**Винная кислота** 152, 165  
**Виннокислый антимонил-стронций** 175  
  
**Винтовая ось симметрии** 75  
     левая 75  
     правая 75  
**Видинали** 58  
**Водный метасиликат натрия** 165  
**Волластон** 59  
**Воронка роста** 45  
**Вращение плоскости поляризации** 114, 264  
**Вульф Г. В.** 64, 193, 248  
**Вульфенит** 171  
**Вуртцит** 234, 242, 243  
**Высшая категория кристаллов** 96  
  
**Габитус кристаллов** 48, 54, 116  
**Гадолин А. В.** 92  
**Галенит см. Каменная соль**  
**Галогениды щелочных металлов** 230  
**Гексапараллелоэдр** 109  
**Гегксагира** 62  
**Гексагональные плотнейшие упаковки** 214, 216  
**Гексаэдр (куб)** 124, 128, 178, 179  
**Гексоктаэдр** 128  
**Гекстetraэдр** 124, 128  
**Гекстetraэдрический вид симметрии** 131  
**Гематит** 56  
**Геометрические константы** 180  
**Геометрические типы структур** 233  
**Геохимия** 32  
**Гептапараллелоэдр** 109  
**Гессель** 92  
**Гетеродесмические структуры** 211  
**Гетерополярная связь** 210, 223  
**Гипосульфит** 54  
**Гипс** 137  
**Гира** 69  
**Глазная точка** 62  
**Гольдшмидт В. М.** 234  
**Гомеополярная связь** 210, 221  
**Гомодесмические структуры** 211  
**Гониометры** 58  
     отражательный 59  
     прикладной 58  
     теодолитный 59  
**Гранат** 179  
**Гранит** 36  
**Грань кристалла** 9

Грань двуединичная 148  
единичная 145

Графит 244  
Гринокит 175  
Гюйгенс 16

**Двойники** 137  
полисинтетические 138  
прорастания 138  
сложные 138  
срастания 138

Двойниковая плоскость 137  
Двойниковый шов (плоскость срастания) 137

Дворик кристаллизации 44  
Двупреломление кристаллов 260  
Двуслойная плотнейшая упаковка 214  
Двухлористая ртуть 153  
Двухромовокислый калий 151

Дебай 204  
Дендритная форма 136  
Дигира 69  
Дидодекаэдр 129

Динамический метод 51  
Диоптаз 158, 169

Дипирамида гексагональная 127  
дигексагональная 127  
дитетрагональная 126  
дитригональная 125  
ромбическая 124  
тетрагональная 126  
тригональная 125

Дисперсия элементов оптической индикатрисы 263

Дисперсные тела 16  
Дистен (кианит) 254  
Диэдр 120, 124  
Доломит 239

**Единичное направление** 98  
Ерофеев М. В. 58

**Жидкие кристаллы** 15

**Закон целых чисел** 140  
Закон Бравэ 40  
Закон зон или поясов 189  
Закономерные срастания 241, 245  
Закон отражения рентгеновских лучей 194

Закон плоскогранности и прямореберности 39

Закон постоянства граничных углов 56  
Закон симметрии кристаллов 87  
Закон ступенчатости граней 50

**Идеальный кристалл** 25  
Известняк 36

Изоморфизм 236, 237  
аномальный 245  
гетеровалентный 238  
изовалентный 238  
несовершенный 237, 238, 245  
полимерный 240, 245  
совершенный 237, 245

Изоморфные смеси 236  
Изоструктурность 233, 240, 245

Изотропные тела 26  
Инверсионная ось 72  
двойная 77, 90  
одинарная 77, 90  
тройная 77, 90  
четверная 78, 91  
шестерная 78, 91

Индексы грани 146  
ребра 182

Интерметаллические соединения 220  
Иод 35

Иодистый калий 139  
Иоднокислый натрий 169  
Ионная связь 210, 223  
Ионные структуры 223  
Ионный радиус 225

**Маламин** 118, 167  
Калийтрихлорацетат 173  
Кальцит 9, 11, 27, 171, 247, 251, 253  
Каменная соль (хлористый натрий) 9, 11, 27, 35, 135, 224, 227, 239, 247, 249, 250, 252, 253

Каранжо 58  
Карбонаты, изоморфизм 239  
Квасцы 9, 34, 46, 136  
Кварц 134, 136, 171, 246, 253, 265, 267  
высокотемпературный 177

Кеплер И. 56  
Кислая правовиннокислая стронциевая соль 165

Кислый фосфат серебра 175  
Ковалентная связь 221  
Коллоид 16  
Концентрационные потоки 44, 46  
Координационное число 215, 225  
Корунд 253

Кристалл (определение) 9, 29  
двумерный 36  
одномерный 36

Кристаллизатор 45, 52  
Кристаллический зародыш 36, 53  
Кристаллогенезис 32  
Кристаллология 30  
Кристаллография 30  
Кристаллоносец 53  
Кристаллооптический анализ 32  
Кристаллохимия 209  
Кубическая плотнейшая упаковка 214  
Кузнецов В. Д. 247  
Куприт 179

**Лауэ** М. 16, 191, 207  
Леммлейн Г. Г. 241  
Ломоносов М. В. 10, 16, 56, 58, 115

**Магнетит** 239  
Марказит 242  
Медь 11, 198  
Медный колчедан 173  
Медный купорос 34, 43  
Межмолекулярная связь 210, 230  
Менделеев Д. И. 209  
Металлическая связь 210, 217

- Металлические структуры 217  
Метод Брэггов 203  
Метод Лауэ 207  
Метод порошков 204  
Митчерлих 236  
Молекулярные структуры 230  
Монокристалл 30  
Моноэдр 120, 124  
Морфология кристаллов 115  
Морфотропия 236, 245  
Мочевина 154, 241  
Мрамор 36  
Муравьинокислый стронций 167  
Мусковит 27, 247
- Направленные связи** 222  
Нашатырь 35  
Низшая категория кристаллов 96  
Неоднородность раствора 45  
Несовершенства кристаллов 25
- Облик (габитус) кристаллов** 48, 54, 116  
    игольчатый 116  
    изометрический 116  
    пластинчатый 116  
    столбчатый 116  
Обратная параллельность 71  
Одинарная ось (моногира) 69  
Однородность 24  
    прерывная 24  
Октаэдр 124  
Октаэдрические пустоты 212, 220  
Оптическая анизотропия 27  
Оптическая индикатриса 262  
Опыт Кундта 265  
Ортоклаз 137, 167, 248, 253  
Основной круг проекции 61  
Основные свойства кристаллов 20  
Остаточная деформация 255  
Остаточная связь 210, 230  
Ось зоны 186  
Ось проекций 62  
Ось симметрии 68  
    двойниковая 137  
    кристаллографическая 145  
    поступания (трансляции) 73  
Отрицательные кристаллы 54
- Параллелепипед** 13  
Параллелоэдры 109  
Параметр грани 145  
Параметр решетки 296  
Пентагондодекаэдр 129  
Пентагон-триоктаэдр 128  
Пентагон-тритетраэдр 128  
Пентаэритрит 173  
Пинакоид 124  
Пирамида гексагональная 126  
    дигексагональная 127  
    дитетрагональная 126  
    дитригональная 125  
    ромбическая 124  
    тетрагональная 125  
    тригональная 125  
Пирамиды роста 54  
Пирит 113, 179, 242
- Пироэлектричество 114, 266  
Плавленый шпат (флюорит) 234, 249, 253  
Планетарное вращение кристалла 53  
Пластические деформации 251  
Плеохроизм 264  
Плоская сетка (параллелограмматическая) 18  
Плоскость колебаний 260  
    поляризации 260  
Плоскость проекций 61  
Плоскость симметрии 67  
    двойниковая 137  
    скользящего отражения 74  
    срастания 137  
Плотнейшие упаковки 211  
Плотность упаковки 216  
Поликристаллические тела 30  
Полиморфизм 242, 245  
Полиморфные модификации 242  
Полиэдрическое изображение структур 228  
Поляризация 234  
Поляризованные лучи 260  
Полярное направление 266  
Порядок оси 68  
Пояс (зона) 186  
Правило Гольдшмидта В. М. 234  
Правильная система точек 107  
Призма гексагональная 126  
    дигексагональная 127  
    дитетрагональная 126  
    дитригональная 125  
    ромбическая 124  
    тетрагональная 125  
    тригональная 125  
Проекция кристаллографическая 61  
    стереографическая 61  
    гномостереографическая 63  
Промежуток ряда 17  
Простая гексагональная упаковка 214  
Пространственная группа симметрии 107  
Пространственная решетка 12, 17, 103  
    призматическая 110  
    простая кубическая 109, 197  
    центрированная (октаэдрическая) 109, 197  
    центрогранная (додекаэдрическая) 110, 197  
Пустоты тетраэдрические 212  
    октаэдрические 212  
Пьезоэлектричество 114, 266
- Разновидности симметрии** 107  
Развитие зон 190  
Растворимость 34  
Растворы насыщенные 33  
    ненасыщенные 34  
    пересыщенные 34  
Регенерация кристаллов 43  
Рентген 192  
Ретикулярная плотность 19, 42  
Решетки Браве 108, 111  
Родохрозит 239  
Ромбододекаэдр 122, 129, 130

- Ромбопирамидальный вид симметрии 123  
 Ромбоздр 129, 130, 132  
 Роме Делиль 57  
 Рутил 242  
 Ряд пространственной решетки 17
- Самоограничаемость** кристаллов 11, 28, 43  
 Самопроизвольная (спонтанная) кристаллизация 37  
 Сверхструктуры 220  
 Свойства кристаллов 19  
   основные 20  
   специфические 20  
 Сегнетова соль 48, 267  
 Сернокислый магний 34, 47, 48  
 Сернокислая соль закиси железа 152  
 Сидерит 239  
 Символ грани 147  
   ребра 182  
 Симметричная фигура 66  
 Симметрично-равные направления 98  
 Симметрия 29, 65, 87, 88  
 Сингония 97  
 Скаленоздр дитригональный 132  
   тетрагональный 132  
 Скелетная форма кристаллов 136  
 Склерометр 253  
 Скольжение 250  
 Сложение элементов симметрии 80  
 Смешанные кристаллы 219, 236, 242  
 Смитсонит 239  
 Снежинки 135  
 Соответственные (гомологичные) точки 17  
 Спайность 27, 246  
 Сплавы 219  
 Средняя категория кристаллов 96  
 Сrostки незакономерные 136  
   параллельные 136  
 «Старение» металлов 36  
 Стено Н. 56  
 Статичность кристаллов 22  
 Стереогрaфическая сетка (Вульфа) 64  
 Структурные единицы 210  
 Ступенчатость (штриховка граней) 49  
 Сфалерит — см. цинковая обманка
- Тальк** 10, 253  
 Твердость 10, 252  
 Твердые аморфные тела 15, 28  
 Твердый раствор 219, 236  
   внедрения 220  
   замещения 219  
   упорядоченный 220  
 Теплопроводность кристаллов 256  
 Тетрагексаэдр 129  
 Тетрагира 69  
 Тетрагон-триоктаэдр 128  
 Тетрагон-тритетраэдр 128  
 Тетратиовокислый калий 152  
 Тетраэдр 122  
   кубический 122, 124  
   ромбический 124  
   тетрагональный 124, 132
- Типы структур  
   гексагональный 110, 216  
   кубический 110, 216  
 Точечная группа симметрии 91  
 Топаз 167, 253  
 Трансляционные решетки 108, 111, 127  
 Трапецоэдр  
   гексагональный 127  
   тетрагональный 127  
   тригональный 127  
 Трехслойная плотнейшая упаковка 214  
 Тригира 69  
 Тригон-триоктаэдр 128  
 Тригон-тритетраэдр 123, 128  
 Триморфизм 242  
 Трипаллоэдр 109  
 Турмалин 156, 169, 265
- Угол** оптических осей 262  
 Установка кристалла 150
- Федоров Е. С.** 11, 16, 17, 24, 26, 29, 30, 31, 40, 92, 107, 111, 115, 141, 189, 191, 209, 216  
**Ферросилиций** 177  
**Фигура** скольжения 252  
**Фигура** травления 113  
**Форма** кристаллов 116  
   комбинационная 117  
   общая 118  
   простая 116  
   растворения 54  
   частная 118
- Формула** Брэгга — Вульфа 193  
**Формулы** плотнейших упаковок 216
- Химическая кристаллография** 32  
 Хлористый аммоний (нашатырь) 35, 136  
 Хлористый калий 201  
 Хлорное железо 35  
 Хлористый цезий 11, 14, 230  
 Хлорноватокислый натрий 177  
 Хлорное железо 35  
 Ход винтовой оси 75
- Центрировка** кристалла 59  
**Центр** кристаллизации 36  
   инверсии 70  
   проекции 61  
 Цинковая обманка 179, 229, 243, 246, 248  
 Циркон 118, 173
- Чапский** З. 60
- Шаг** поступания (период трансляции) 74  
 Шар проекции 61  
 Шеелит 154, 171  
 Шеррер 204  
 Шкала Мооса 253  
 Шпинель 240  
 Шубников А. В. 46



- Э**лементарный угол поворота оси 68  
    инверсионной оси 75  
    винтовой оси 73  
**Э**лементы симметрии порождающие 80  
    равнодействующие 79, 80  
**Э**ллипсоид  
    вращения 258, 263  
    одноосный 258, 263  
    трехосный 257, 262
- Э**нантиоморфные формы 133  
    правая и левая 134  
**Э**нгельс Ф. 19, 20, 22  
**Э**нергия минимальная внутренняя 20  
**Э**питаксия 139
- Ю**стировка кристалла 59
- Я**вление дифракции 191
-

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Предисловие</b> . . . . .	<b>Стр.</b> 5
------------------------------	------------------

### Г л а в а I. Кристаллы, их основные свойства и специфические особенности

§	1. Внешние особенности кристаллов . . . . .	9
§	2. Закон решетчатого строения кристаллов . . . . .	11
§	3. Пространственная решетка . . . . .	17
§	4. Понятие об основных свойствах и специфических особенностях кристаллов . . . . .	19
§	5. Минимальная внутренняя энергия . . . . .	20
§	6. Статичность кристаллов . . . . .	22
§	7. Однородность кристаллов . . . . .	24
§	8. Анизотропность кристаллов . . . . .	26
§	9. Другие основные свойства кристаллов . . . . .	28
§	10. Определение понятия «кристалл» . . . . .	29
§	11. Содержание кристаллографии и ее связь с другими науками . . . . .	30

### Г л а в а II. Возникновение, рост и растворение кристаллов

§	1. Пути образования кристаллических тел . . . . .	33
§	2. Возникновение кристаллических зародышей . . . . .	36
§	3. Теория роста кристаллов . . . . .	37
§	4. Закон плоскогранности. Скорость нарастания граней и форма кристаллов . . . . .	39
§	5. Закон Бравэ . . . . .	40
§	6. Способность кристаллов самоограняться . . . . .	43
§	7. Явления, сопровождающие рост кристаллов . . . . .	44
§	8. Влияние внешних условий на форму кристаллов . . . . .	45
§	9. Ступенчатое нарастание граней . . . . .	48
§	10. Главный источник внутренней неоднородности кристаллов . . . . .	50
§	11. Динамический метод выращивания из растворов крупных однородных кристаллов . . . . .	51
§	12. Растворение кристаллов . . . . .	54

### Г л а в а III. Закон постоянства граничных углов Измерение кристаллов

§	1. Закон Стено . . . . .	55
§	2. Отклонения от закона Стено . . . . .	57
§	3. Измерение кристаллов . . . . .	58
§	4. Стереографические проекции . . . . .	61

#### Глава IV. Симметрия кристаллов

1.	Понятие о симметрии . . . . .	65
2.	Плоскость симметрии . . . . .	67
3.	Оси симметрии . . . . .	68
4.	Центр инверсии . . . . .	69
5.	Инверсионные оси симметрии . . . . .	71
6.	Элементы симметрии в бесконечных фигурах . . . . .	73
7.	Замена симметрических преобразований . . . . .	76
8.	Сложение элементов симметрии . . . . .	79
9.	Закон симметрии кристаллов . . . . .	87
10.	Виды симметрии кристаллов . . . . .	91
11.	Сингонии. Симметрично-равные и единичные направления . . . . .	96
12.	Стереографические проекции элементов симметрии . . . . .	100
13.	Связь элементов симметрии с рядами и плоскими сетками пространственной решетки . . . . .	103
14.	Разновидности симметрии. Правильные системы точек. Трансляционные решетки . . . . .	107
15.	Симметрии реальных кристаллов . . . . .	111

#### Глава V. Формы кристаллических многогранников

1.	Предварительные понятия. Определения . . . . .	116
2.	Понятие о выводе простых форм . . . . .	119
3.	Описание простых форм и их названия . . . . .	123
4.	Энантиоморфные формы . . . . .	133
5.	Усложненные формы кристаллов . . . . .	134
6.	Закономерные срастания кристаллов . . . . .	136

#### Глава VI. Закон целых чисел и закон зон. Кристаллографические символы

1.	Закон целых чисел . . . . .	141
2.	Символы граней . . . . .	144
3.	Установка кристаллов . . . . .	150
4.	Геометрические константы, или элементы кристаллов . . . . .	180
5.	Символы ребер . . . . .	182
6.	Зависимость между индексами ребра и проходящей через него грани . . . . .	183
7.	Символы граней на пересечении двух зон . . . . .	186
8.	Закон зон . . . . .	189

#### Глава VII. Рентгенометрия кристаллов

1.	Предварительные сведения . . . . .	191
2.	Формула Брэгга — Вульфа . . . . .	193
3.	Закон отражения рентгеновых лучей от граней кристалла . . . . .	194
4.	Типы решеток в кристаллах кубической сингонии и межплоскостные расстояния . . . . .	195
5.	Рентгеноструктурный анализ кристаллов в простейших случаях . . . . .	197
6.	Рентгенометрические методы исследования кристаллов . . . . .	203

#### Глава VIII. Кристаллохимия

1.	Вводные замечания . . . . .	209
2.	Основные типы структур кристаллов . . . . .	210
3.	Плотнейшие упаковки шаров . . . . .	211
4.	Металлические структуры . . . . .	217
5.	Структура сплавов. Смешанные кристаллы . . . . .	219
6.	Атомные структуры . . . . .	221
7.	Ионные структуры . . . . .	223
8.	Молекулярные структуры . . . . .	230
9.	Геометрические типы кристаллических структур. Изоструктурность . . . . .	233

§ 10. Соотношения между типами структур. Морфотропия . . . . .	235
§ 11. Смешанные кристаллы. Изоморфизм . . . . .	236
§ 12. Полиморфизм . . . . .	242
§ 13. Морфологические соотношения в кристаллах в связи с их структурой . . . . .	244

#### Г л а в а IX. Физические свойства кристаллов

§ 1. Механические свойства . . . . .	247
§ 2. Теплопроводность кристаллов . . . . .	256
§ 3. Оптические свойства кристаллов . . . . .	259
§ 4. Полярное пиро- и пьезоэлектричество . . . . .	265
Предметный и именной указатель . . . . .	269

Ответственный редактор профессор С. М. Курбатов

Подписано к печати 18/IV-52. М-16674. Печ. л. 24,27 + 5 вкл. Уч.-изд. л. 23,6 + вкл.  
Бумага 70 × 108. Бум. л. 8<sup>3</sup>/<sub>8</sub>. Тираж 5000 экз. Зак. № 255. Цена 8 р. 20 к.  
(прейскурант 1952 г.).

1-я типография Издательства АН СССР. Ленинград, В. О., 9 линия, дом 12.

# О П Е Ч А Т К И

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать	По чьей вине
Вклейка между 96 и 97 (табл. 1)	1 снизу (Вид симметрии 32)	$4G_33G_46G_2CGP$	$4G_33G_46G_2C9P$	автора
172	1 снизу (Вид симметрии 20)	$G_44G_2CP$	$G_44G_2C5P$	автора
219	3 сверху	2.24 Å (Ba)	2.24 Å (Be)	автора
224	Подпись к рис. 233	изображенный на рис. 233.	изображенный на рис. 234.	Издательства
226	2 сверху	табл. к стр. 246	табл. к стр. 240	Издательства
229	Подпись к рис. 243	$a$ $b$	$b$ $a$	Издательства
Вклейка между 240 и 241	1 снизу	Лактиниды	Лантаниды	Издательства

Аншелес. Начала кристаллографии



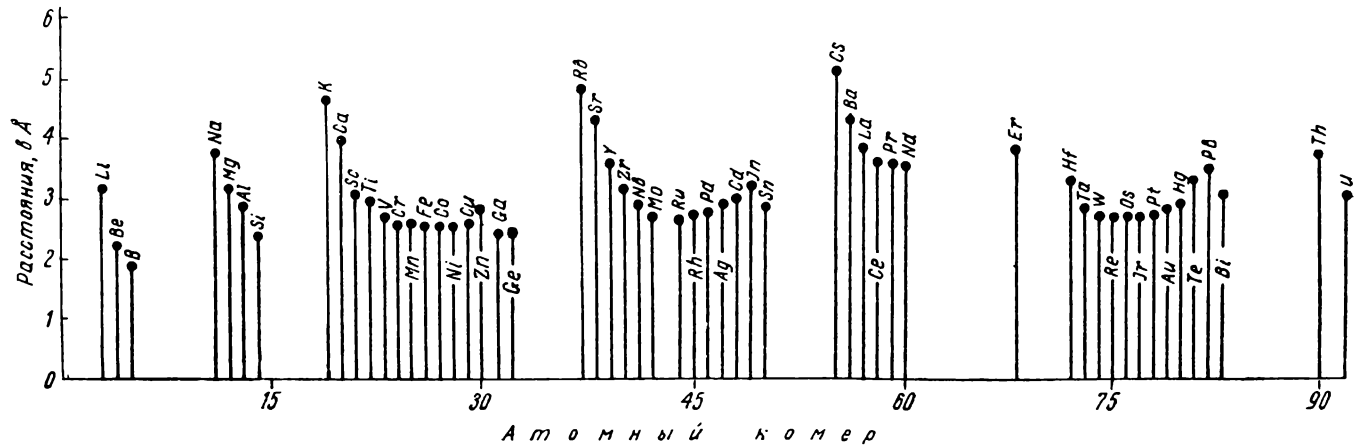


Рис. 226. Величины межатомных расстояний в кристаллических структурах металлов (По оси абсцисс — порядковый номер элемента в периодической системе).

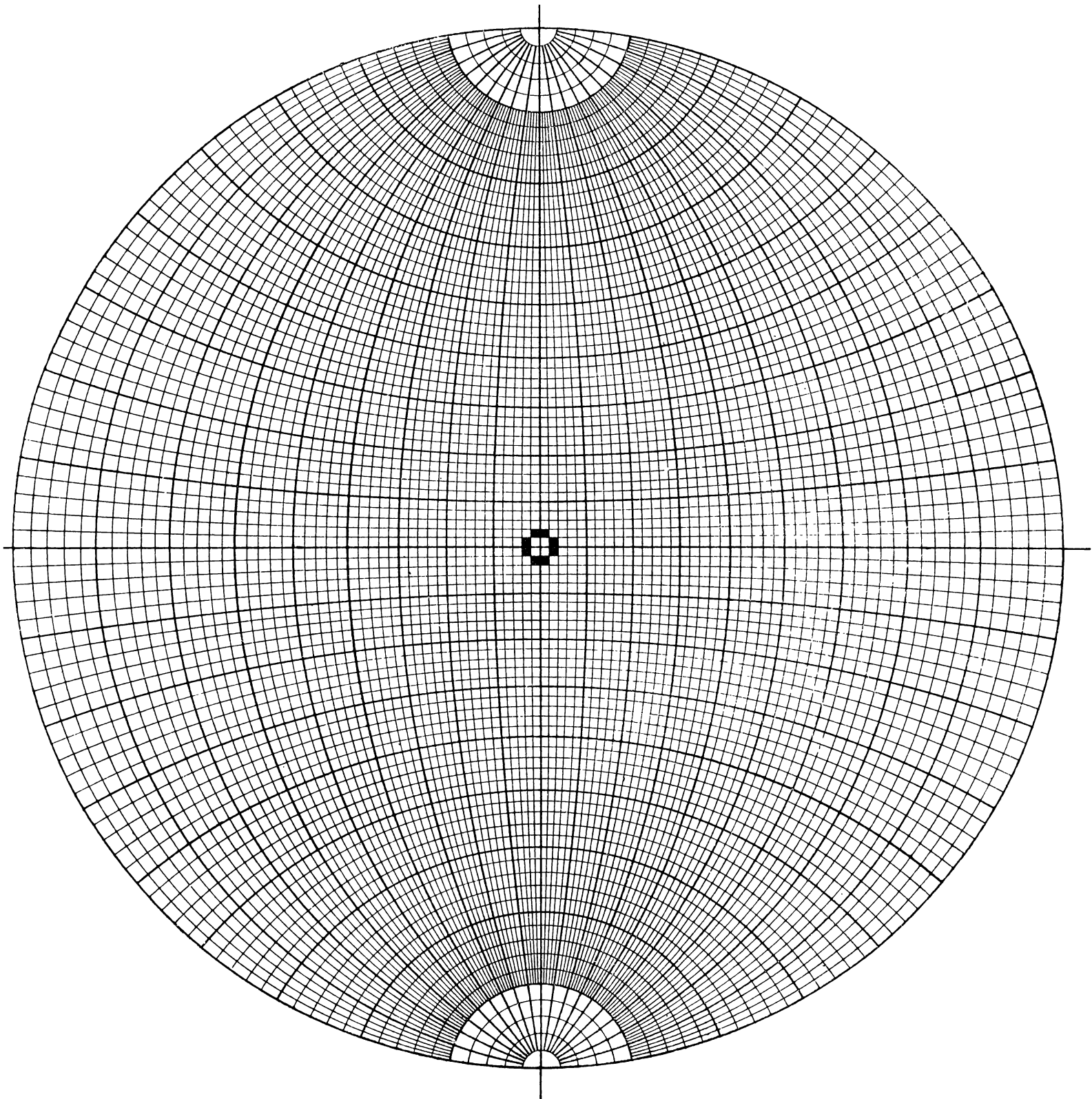


Рис. 52. Сетка Вульфа

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	0	
						<sup>1</sup> H 1.0080 		<sup>2</sup> He 4.003 	
<sup>3</sup> Li 6.940 	<sup>4</sup> Be 9.013 	<sup>5</sup> B 10.82 	<sup>6</sup> C 12.010 	<sup>7</sup> N 14.008 	<sup>8</sup> O 16.0000 	<sup>9</sup> F 19.00 		<sup>10</sup> Ne 20.183 	
<sup>11</sup> Na 22.997 	<sup>12</sup> Mg 24.32 	<sup>13</sup> Al 26.97 	<sup>14</sup> Si 28.06 	<sup>15</sup> P 30.98 	<sup>16</sup> S 32.066 	<sup>17</sup> Cl 35.457 		<sup>18</sup> Ar 39.944 	
<sup>19</sup> K 39.096 	<sup>20</sup> Ca 40.08 	<sup>21</sup> Sc 45.10 	<sup>22</sup> Ti 47.90 	<sup>23</sup> V 50.96 	<sup>24</sup> Cr 52.01 	<sup>25</sup> Mn 54.93 	<sup>26</sup> Fe 55.85 	<sup>27</sup> Co 58.94 	<sup>28</sup> Ni 58.69 
<sup>29</sup> Cu 63.54 	<sup>30</sup> Zn 65.38 	<sup>31</sup> Ga 69.72 	<sup>32</sup> Ge 72.60 	<sup>33</sup> As 74.91 	<sup>34</sup> Se 78.96 	<sup>35</sup> Br 79.916 		<sup>36</sup> Kr 83.7 	
<sup>37</sup> Rb 85.48 	<sup>38</sup> Sr 87.63 	<sup>39</sup> Y 88.92 	<sup>40</sup> Zr 91.22 	<sup>41</sup> Nb 92.91 	<sup>42</sup> Mo 96.96 	<sup>43</sup> Tc (99) 	<sup>44</sup> Ru 101.7 	<sup>45</sup> Rh 102.91 	<sup>46</sup> Pd 106.7 
<sup>47</sup> Ag 107.880 	<sup>48</sup> Cd 112.41 	<sup>49</sup> In 114.76 	<sup>50</sup> Sn 118.70 	<sup>51</sup> Sb 121.76 	<sup>52</sup> Te 127.61 	<sup>53</sup> I 126.92 		<sup>54</sup> X 131.3 	
<sup>55</sup> Cs 132.91 	<sup>56</sup> Ba 137.36 	<sup>57</sup> TR 71 	<sup>72</sup> Hf 178.6 	<sup>73</sup> Ta 180.88 	<sup>74</sup> W 183.92 	<sup>75</sup> Re 186.31 	<sup>76</sup> Os 190.2 	<sup>77</sup> Ir 193.1 	<sup>78</sup> Pt 195.23 
<sup>79</sup> Au 197.2 	<sup>80</sup> Hg 200.61 	<sup>81</sup> Tl 204.39 	<sup>82</sup> Pb 207.21 	<sup>83</sup> Bi 209.00 	<sup>84</sup> Po 210. 	<sup>85</sup> At (210) 		<sup>86</sup> Rn 222 	
<sup>87</sup> Fr (223) 	<sup>88</sup> Ra 226.05 	<sup>89</sup> Ac (227) 	<sup>90</sup> Th 232.12 	<sup>91</sup> Pa 231 	<sup>92</sup> U 238.07 	<sup>93</sup> Np (237) 	<sup>94</sup> Pu (239) 	<sup>95</sup> Am (241) 	<sup>96</sup> Cm (242) 
<sup>97</sup> Bk (243) 	<sup>98</sup> Cf (244) 	<sup>99</sup> Bk (243) 	<sup>100</sup> Cf (244) 	<sup>101</sup> Bk (243) 	<sup>102</sup> Cf (244) 	<sup>103</sup> Bk (243) 	<sup>104</sup> Cf (244) 	<sup>105</sup> Bk (243) 	<sup>106</sup> Cf (244) 
<sup>107</sup> Bk (243) 	<sup>108</sup> Cf (244) 	<sup>109</sup> Bk (243) 	<sup>110</sup> Cf (244) 	<sup>111</sup> Bk (243) 	<sup>112</sup> Cf (244) 	<sup>113</sup> Bk (243) 	<sup>114</sup> Cf (244) 	<sup>115</sup> Bk (243) 	<sup>116</sup> Cf (244) 
<sup>117</sup> Bk (243) 	<sup>118</sup> Cf (244) 	<sup>119</sup> Bk (243) 	<sup>120</sup> Cf (244) 	<sup>121</sup> Bk (243) 	<sup>122</sup> Cf (244) 	<sup>123</sup> Bk (243) 	<sup>124</sup> Cf (244) 	<sup>125</sup> Bk (243) 	<sup>126</sup> Cf (244) 
<sup>127</sup> Bk (243) 	<sup>128</sup> Cf (244) 	<sup>129</sup> Bk (243) 	<sup>130</sup> Cf (244) 	<sup>131</sup> Bk (243) 	<sup>132</sup> Cf (244) 	<sup>133</sup> Bk (243) 	<sup>134</sup> Cf (244) 	<sup>135</sup> Bk (243) 	<sup>136</sup> Cf (244) 
<sup>137</sup> Bk (243) 	<sup>138</sup> Cf (244) 	<sup>139</sup> Bk (243) 	<sup>140</sup> Cf (244) 	<sup>141</sup> Bk (243) 	<sup>142</sup> Cf (244) 	<sup>143</sup> Bk (243) 	<sup>144</sup> Cf (244) 	<sup>145</sup> Bk (243) 	<sup>146</sup> Cf (244) 
<sup>147</sup> Bk (243) 	<sup>148</sup> Cf (244) 	<sup>149</sup> Bk (243) 	<sup>150</sup> Cf (244) 	<sup>151</sup> Bk (243) 	<sup>152</sup> Cf (244) 	<sup>153</sup> Bk (243) 	<sup>154</sup> Cf (244) 	<sup>155</sup> Bk (243) 	<sup>156</sup> Cf (244) 
<sup>157</sup> Bk (243) 	<sup>158</sup> Cf (244) 	<sup>159</sup> Bk (243) 	<sup>160</sup> Cf (244) 	<sup>161</sup> Bk (243) 	<sup>162</sup> Cf (244) 	<sup>163</sup> Bk (243) 	<sup>164</sup> Cf (244) 	<sup>165</sup> Bk (243) 	<sup>166</sup> Cf (244) 
<sup>167</sup> Bk (243) 	<sup>168</sup> Cf (244) 	<sup>169</sup> Bk (243) 	<sup>170</sup> Cf (244) 	<sup>171</sup> Bk (243) 	<sup>172</sup> Cf (244) 	<sup>173</sup> Bk (243) 	<sup>174</sup> Cf (244) 	<sup>175</sup> Bk (243) 	<sup>176</sup> Cf (244) 
<sup>177</sup> Bk (243) 	<sup>178</sup> Cf (244) 	<sup>179</sup> Bk (243) 	<sup>180</sup> Cf (244) 	<sup>181</sup> Bk (243) 	<sup>182</sup> Cf (244) 	<sup>183</sup> Bk (243) 	<sup>184</sup> Cf (244) 	<sup>185</sup> Bk (243) 	<sup>186</sup> Cf (244) 
<sup>187</sup> Bk (243) 	<sup>188</sup> Cf (244) 	<sup>189</sup> Bk (243) 	<sup>190</sup> Cf (244) 	<sup>191</sup> Bk (243) 	<sup>192</sup> Cf (244) 	<sup>193</sup> Bk (243) 	<sup>194</sup> Cf (244) 	<sup>195</sup> Bk (243) 	<sup>196</sup> Cf (244) 
<sup>197</sup> Bk (243) 	<sup>198</sup> Cf (244) 	<sup>199</sup> Bk (243) 	<sup>200</sup> Cf (244) 	<sup>201</sup> Bk (243) 	<sup>202</sup> Cf (244) 	<sup>203</sup> Bk (243) 	<sup>204</sup> Cf (244) 	<sup>205</sup> Bk (243) 	<sup>206</sup> Cf (244) 
<sup>207</sup> Bk (243) 	<sup>208</sup> Cf (244) 	<sup>209</sup> Bk (243) 	<sup>210</sup> Cf (244) 	<sup>211</sup> Bk (243) 	<sup>212</sup> Cf (244) 	<sup>213</sup> Bk (243) 	<sup>214</sup> Cf (244) 	<sup>215</sup> Bk (243) 	<sup>216</sup> Cf (244) 
<sup>217</sup> Bk (243) 	<sup>218</sup> Cf (244) 	<sup>219</sup> Bk (243) 	<sup>220</sup> Cf (244) 	<sup>221</sup> Bk (243) 	<sup>222</sup> Cf (244) 	<sup>223</sup> Bk (243) 	<sup>224</sup> Cf (244) 	<sup>225</sup> Bk (243) 	<sup>226</sup> Cf (244) 
<sup>227</sup> Bk (243) 	<sup>228</sup> Cf (244) 	<sup>229</sup> Bk (243) 	<sup>230</sup> Cf (244) 	<sup>231</sup> Bk (243) 	<sup>232</sup> Cf (244) 	<sup>233</sup> Bk (243) 	<sup>234</sup> Cf (244) 	<sup>235</sup> Bk (243) 	<sup>236</sup> Cf (244) 
<sup>237</sup> Bk (243) 	<sup>238</sup> Cf (244) 	<sup>239</sup> Bk (243) 	<sup>240</sup> Cf (244) 	<sup>241</sup> Bk (243) 	<sup>242</sup> Cf (244) 	<sup>243</sup> Bk (243) 	<sup>244</sup> Cf (244) 	<sup>245</sup> Bk (243) 	<sup>246</sup> Cf (244) 
<sup>247</sup> Bk (243) 	<sup>248</sup> Cf (244) 	<sup>249</sup> Bk (243) 	<sup>250</sup> Cf (244) 	<sup>251</sup> Bk (243) 	<sup>252</sup> Cf (244) 	<sup>253</sup> Bk (243) 	<sup>254</sup> Cf (244) 	<sup>255</sup> Bk (243) 	<sup>256</sup> Cf (244) 
<sup>257</sup> Bk (243) 	<sup>258</sup> Cf (244) 	<sup>259</sup> Bk (243) 	<sup>260</sup> Cf (244) 	<sup>261</sup> Bk (243) 	<sup>262</sup> Cf (244) 	<sup>263</sup> Bk (243) 	<sup>264</sup> Cf (244) 	<sup>265</sup> Bk (243) 	<sup>266</sup> Cf (244) 
<sup>267</sup> Bk (243) 	<sup>268</sup> Cf (244) 	<sup>269</sup> Bk (243) 	<sup>270</sup> Cf (244) 	<sup>271</sup> Bk (243) 	<sup>272</sup> Cf (244) 	<sup>273</sup> Bk (243) 	<sup>274</sup> Cf (244) 	<sup>275</sup> Bk (243) 	<sup>276</sup> Cf (244) 
<sup>277</sup> Bk (243) 	<sup>278</sup> Cf (244) 	<sup>279</sup> Bk (243) 	<sup>280</sup> Cf (244) 						



Таблица 1  
32 вида симметрии кристаллов

Категория	Виды симметрии Сингонии	Примитивные $G_n^1$	Инверсионно-примитивные $G_{in}$	Центральные $G_n C$	Планальные $G_n P$	Инверсионно-планальные $G_{in} P$	Аксиальные $G_n G_3$	Аксиально-центральные $G_n G_2 C$
		(C) N	(C <sub>i</sub> ) $\bar{N}$	(C <sub>h</sub> ) N/m	(C <sub>v</sub> ) Nm	(D <sub>d</sub> ) $\bar{N}m$	(D) NN <sub>2</sub>	(D <sub>h</sub> ) N/mm
Низшая	I. Триклинная (Моноклирная) (1)			—	—	—	—	—
	II. Моноклирная (Моноклирная) (2)				—	—	—	—
	III. Ромбическая (Тригирная) 3(2)	—	—	—		—		
Средняя	IV. Тригональная (Тригирная) (Ромбоэдрическая) (3)			—		—		
	V. Тетрагональная (Тетрагирная) (4)							
	VI. Гексагональная (Гексагирная) (6)							
Высшая	VII. Кубическая (Тетратригирная) (Гексаэдрическая) 4(3)		—			—		

<sup>1</sup> Для кубической сингонии порождающие элементы симметрии 2C<sub>3</sub>

8р. 20к.

По прейскуранту

1952г.

О. М. АНШЕЛЕС

# НАЧАЛА КРИСТАЛЛОГРАФИИ



ЛЕНИНГРАД  
1952