

# ГЛАВА 1. ПОНЯТИЕ О КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ВЕЩЕСТВЕ И КРИСТАЛЛОГРАФИИ

## 1.1. Кристаллическое вещество

Находящиеся в природе вещества обычно встречаются в одном из трех основных агрегатных состояний: газообразном, жидком или твердом. Последнее почти идентично кристаллическому состоянию. Каждое состояние отличается от другого характером движения материальных частиц относительно друг друга.

*В газах* наблюдается беспорядочное движение. Притяжением материальных частиц – молекул или атомов – друг к другу в газе можно пренебречь и в первом приближении считать, что при взаимном столкновении такие частицы отталкиваются по закону упругих шаров.

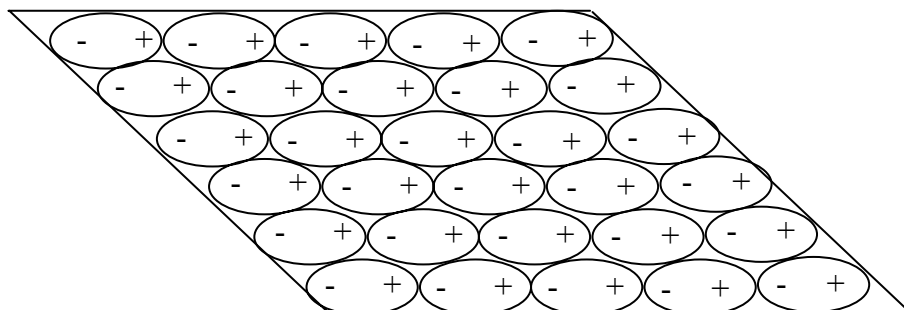
*В жидкости* движение частиц значительно замедлено, имеется временная упорядоченность благодаря силам взаимодействия – силам притяжения. Расстояния между частицами значительно сокращены по сравнению с расстояниями в газе, о чем легко судить по совершенно различной сжимаемости газов и жидкостей.

*В кристаллах* материальные частицы, например молекулы, ориентированы относительно друг друга. В результате этого кристалл принимает определенную форму в виде какого-либо многогранника. Материальные частицы совершают тепловые колебания около положений равновесия. Если температура далека от температуры плавления кристалла, то в нем, как правило, частицы почти никогда не движутся поступательно. В этом заключается резкое отличие кристалла от жидкости.

Природа сил притяжения материальных частиц во всех агрегатных состояниях всегда электрическая. Так, в молекулярном кристалле, т.е. в кристалле, построенном из нейтральных частиц – молекул, относительная ориентировка этих частиц может быть связана, например, с наличием у них электрических диполей (рис. 1).

Чтобы из беспорядочного (жидкого) состояния вещество перешло в упорядоченное (кристаллическое), всегда необходимо некоторое время. Оно носит название *времени кристаллизации*. Если охлаждение и застыва-

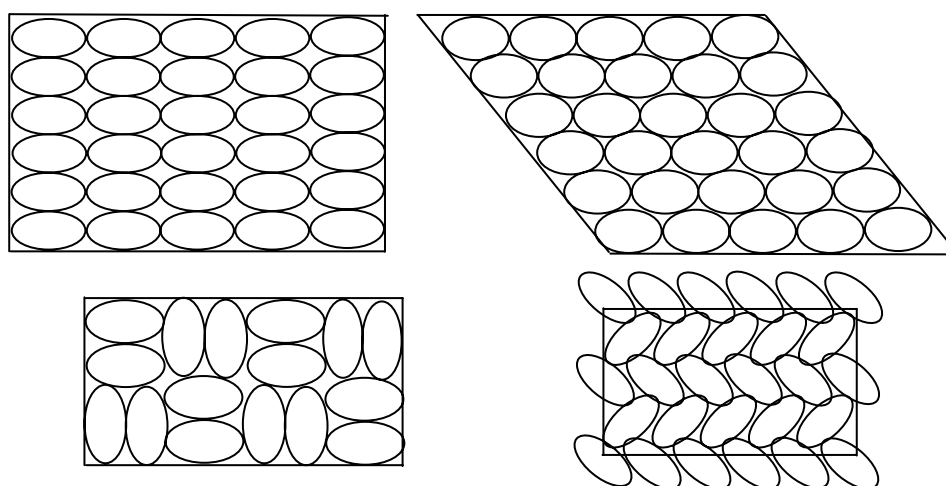
ние происходит быстрее времени, необходимого для кристаллизации, то образуется аморфное или стеклообразное тело, в котором частицы остаются неупорядоченными, как в жидкости.



**Рис. 1.** Проекция кристаллического многогранника (показана ориентировка молекул)

## 1.2. Кристалл и кристаллическое вещество

В отличие от газообразного и жидкого кристаллическое состояние значительно многообразнее. Одни и те же по составу и форме молекулы могут быть упакованы в кристаллах различными способами (рис. 2). От способа упаковки зависят физико-химические свойства вещества. Таким образом, одни и те же по химическому составу вещества часто обладают различными физическими свойствами. Для жидкого состояния такое многообразие свойств совсем не характерно, а для газов – невозможно.



**Рис. 2.** Различные способы упаковки однородных частиц

Если взять, например, обычную поваренную соль, то легко увидеть даже без микроскопа отдельные кристаллики. Каждый кристаллик есть вещество NaCl, но одновременно он имеет и черты индивидуума. Он может быть большим или малым, кубическим или прямоугольно-параллелепipedальным, по-разному ограненным и т.д.

В жидкости нельзя увидеть отдельных индивидуумов – капель, в кристаллическом же веществе они видимы.

При просмотре под микроскопом металлического шлифа в нем обнаруживаются отдельные кристаллики с присущими им индивидуальными чертами. Если мы хотим подчеркнуть, что имеем дело с одиночным, отдельным кристаллом – с кристаллическим индивидуумом, то мы называем его *монокристаллом*. Под термином "кристалл" во многих книгах подразумевается как одиночный кристалл, так и кристаллическое вещество. Чтобы подчеркнуть, что иногда мы имеем дело со скоплением многих кристаллов, пользуются термином *кристаллический агрегат*. Упомянутый ранее металлический шлиф является хорошим примером кристаллического агрегата. В нем отдельные кристаллы почти не огранены. Это часто имеет место при быстрой кристаллизации, начавшейся одновременно во многих точках расплава. Растущие кристаллы являются препятствием друг другу и мешают правильному огранению каждого из них.

### 1.3. Кристаллография

*Кристаллография* занимается изучением многообразия кристаллов, как ботаника - многообразием растений, химия - химических соединений и т.п. Она выявляет признаки единства (законы) в этом многообразии; исследует свойства и строение (структуру) одиночных кристаллов и кристаллических агрегатов. Кристаллография изучает протекающие в кристаллах явления, взаимодействие кристалла со средой, изменения, происходящие в кристаллах под влиянием тех или иных воздействий. Одним словом, кристаллография является наукой, всесторонне изучающей кристаллическое вещество.

Датой рождения кристаллографии и кристаллофизики считается 1669 год – год установления закона постоянства углов кристаллов и от-

крытия двойного лучепреломления света в кристаллах. В течение XVII-XIX вв. кристаллография развивалась в значительной мере как часть минералогии и основным содержанием ее было наблюдение симметрии внешней формы кристаллов. Открытие дифракции рентгеновских лучей в 1912 г. положило начало экспериментальному исследованию атомной структуры кристаллических веществ, развившемуся необычайно быстро. В наши дни изучены структуры почти всех неорганических природных соединений, и ныне мы присутствуем при рождении новой области кристаллографии – учения о структуре биологических объектов.

Обычно кристаллографию делят на три раздела: *геометрическая кристаллография*, *химическая кристаллография (кристаллохимия)* и *физическая кристаллография (кристаллофизика)*. Последние два раздела могут изучаться независимо друг от друга, но оба базируются на первом, без знания которого невозможно их рациональное изложение.

В силу того что кристаллическое вещество в отличие от других некристаллических веществ имеет упорядоченную атомную структуру и анизотропно, методы кристаллографии резко отличаются от методов других наук. Симметрия проявляется во внешней форме кристаллов, в их структуре, в физических явлениях, протекающих в кристаллах, во взаимодействии кристалла с окружающей средой, в изменениях, претерпеваемых кристаллом под влиянием внешних воздействий. Поэтому особенностью метода кристаллографии является последовательное применение принципа симметрии во всех случаях. Благодаря этому весьма специфическому методу кристаллография - это самостоятельная наука, связанная с другими частичным совпадением задач и предмета исследования в конкретных случаях.

Нельзя изучать кристаллическое вещество вне процессов его образования, вне связи с жидкой и газообразной фазами. Эти процессы изучает физическая химия, так как любой процесс или положение равновесия зависят от физико-химических условий среды. Относительное расположение атомов и молекул в кристаллическом веществе зависит от качества самих атомов, от их химической природы. Отсюда тесная связь с химией, особенно со стереохимией. Атомы и молекулы в кристаллах образуют геометрически правильные комплексы. Совокупность их определяет форму кри-

сталлов в виде многогранников. Многогранники же изучаются математикой и, в первую очередь, геометрией. Очевидна, конечно, связь кристаллографии с физикой, особенно с теми ее разделами, которые занимаются изучением различных свойств твердых тел. В последние годы интенсивно развивается промышленность, использующая монокристаллы с различными свойствами: оптическими, электрическими, механическими и т.п. Связь кристаллографии с химией и физикой настолько тесная, что не позволяет провести даже условных границ между этими науками.

Очевидна связь кристаллографии и с геологическими дисциплинами, прежде всего с минералогией, геохимией и петрографией. Подавляющее количество минералов кристаллично, и так как многие из них известны в виде хорошо образованных кристаллов, то на заре своей истории кристаллография рассматривалась как часть минералогии. Внешняя форма кристаллов остается до сих пор важнейшим диагностическим признаком минералов. А кристаллохимическое исследование атомных структур минералов является основой современной их систематики. Некоторые кристаллографические методики исследования играют важную роль в геологических дисциплинах; так, например, кристаллооптический анализ является сейчас основным методом петрографии.

#### **1.4. Распространенность кристаллического вещества**

В давние времена считалось, что кристаллы представляют собой большую редкость. Действительно, нахождение в природе крупных кристаллов – явление нечастое. Однако мелкокристаллические вещества встречаются весьма часто. Выше было сказано, что твердое состояние материи обычно эквивалентно кристаллическому состоянию. Так, например, почти все горные породы: граниты, песчаники, известняки и т.п. кристаллически. Кристаллически также и те продукты металлургической промышленности, которые получаются в результате переработки руд, – все металлы и их сплавы. Из мелких кристалликов состоят все строительные материалы. Большинство твердых продуктов химической промышленности также кристаллично (квасцы, селитра, купорос, сода, нафталин и т.д.), а жидкие химические продукты, например, ряд продуктов нефтяных произ-

водств или неорганические кислоты, легко могут быть получены в кристаллическом состоянии при низких температурах. По мере совершенствования методов исследования (сначала визуальные методы, затем микроскопия, рентгеновский анализ, электронография и т.п.) кристаллическими оказывались вещества, считавшиеся до этого аморфными.

Сейчас мы знаем, что даже некоторые части организма кристаллически, например роговица глаза. Рентгеноструктурное и кристаллохимическое исследование белков и вирусов выросло в особое научное направление. Несомненно дальнейшее внедрение кристаллографических методов исследования в химию и биологию.

### 1.5. Кристаллизация

Особое место в кристаллографии занимает кристаллизация. Процессы получения кристаллов из газообразных, жидких и твердых фаз изучаются весьма интенсивно. Знание их нужно не только для развития теории фазовых переходов. Сейчас мы являемся свидетелями интенсивного роста промышленности монокристаллов во всем мире.

Вплоть до середины XX в. промышленное использование монокристаллов ограничивалось почти исключительно ювелирными самоцветами.

Многообразие кристаллов и их специфические свойства в настоящее время интенсивно используются в науке и технике. Известно, например, что для изготовления оптических призм и линз, пропускающих ультрафиолетовые и инфракрасные лучи, используются монокристаллы NaCl, LiF, CaF<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> и др. Получить эти вещества в виде крупных совершенных монокристаллов – задача весьма трудная. Между тем техника требует от нас все больших и больших количеств новых монокристаллов. Широкое распространение получили в промышленности пьезокристаллы кварца SiO<sub>2</sub>, сегнетовой соли C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>KNa·4H<sub>2</sub>O и др. Для точных приборов, в частности для часов, подшипники изготавливают из рубинов – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с небольшой примесью Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Рассмотрим кратко особые методы получения таких технически важных камней, как искусственные корунд, кварц и алмаз.

**Корунд (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)** и его окрашенные разновидности – красный рубин и

синий сапфир – долгое время относились к числу редчайших минералов, высоко ценимых как драгоценные камни. В прежние времена эти камни служили в качестве украшений и красивых поделок. Вместе с тем помимо своей красоты они привлекали внимание чрезвычайной твердостью, что и предопределило в основном их техническую ценность. Начало промышленного производства корунда относится к 1904 г. (Вернейль). Из кристаллов искусственного корунда и рубина изготавливают в больших количествах опорные часовые камни, подшипники и подпятники для точных измерительных приборов, фильтры – пластинки с просверленными в них тончайшими откалиброванными отверстиями для волочения тонкой проволоки и др. Рубиновый стержень при особых условиях может испускать концентрированный пучок нерассеивающихся лучей. В будущем такие лучи станут, несомненно, могучим средством межзвездной связи.

В основном процесс получения искусственных корундов сводится к следующим операциям. Из алюмоаммиачных квасцов путем их прокаливания при температуре свыше 1000 °С изготавливается тонкая пудра  $Al_2O_3$ . Далее эта пудра с добавкой той или иной окрашивающей примеси (например оксида хрома – красное окрашивание) направляется в специальном приборе через пламя гремучего газа (температура свыше 2000 °С) на поверхность особой свечи, изготовленной из тугоплавкого материала. На свече непрерывно поступающая пудра образует сначала конус из спекшейся массы, на вершине которого создаются далее условия для роста кристаллического зародыша, разрастающегося затем в корундовую "булю". Как показывают исследования, були покрыты снаружи множеством мельчайших граней, создающих общее впечатление матовой поверхности. Несмотря на этот сложный поверхностный узор, внутри тело були является практически монокристалльным. Такие сложные кристаллические образования, как були корунда, не обладают характерными кристаллографическими формами и требуют особых приемов изучения.

Новый скачок в развитии промышленности монокристаллов рубина произошел после того, как они стали использоваться в качестве лазеров. Применение различных кристаллов для квантовых генераторов, люминесцентных кристаллов и монокристаллов в полупроводниках уже создало целую отрасль в науке и промышленности.

**Кварц ( $\text{SiO}_2$ ).** Развитие приборостроения, радиотехники, прикладной оптики, медицины тесно связано с широким применением природного кварца. Кварц является одним из самых распространенных минералов в природе. Однако чаще всего он встречается в виде мелких зерен. Хорошо образованные и достаточно крупные кварцевые кристаллы растут в глубинных трещинах и гнездах ("хрустальных погребах"). В природе такие месторождения встречаются лишь изредка. Кристаллы природного кварца страдают многими недостатками. Они, как правило, не являются монокристалльными, а представляют сложнейшие двойниковые прорастания.

Выращивание кристаллов искусственного кварца осуществляется в особых стальных сосудах – автоклавах, способных выдержать огромные давления (до 2000 атм.) при соответствующих температурах (200 - 500 °C). В нижнюю часть автоклава, нагревающуюся сильнее, чем его верхняя часть, помещается исходный материал в виде кварцевых обломков. Водный щелочной раствор, сильно нагретый и находящийся под высоким давлением, растворяет внизу кварц и устремляется в верхнюю более холодную часть автоклава. Здесь заранее развешиваются специальные "затравки" - пластинки из чистого, однородного бездефектного кварца. Поднявшись вверх, раствор охлаждается, становится пересыщенным; на затравках отлагается избыток кремнезема, вследствие чего они начинают обрастать слоями кварца. Охлажденный раствор снова опускается вниз, нагревается и растворяет новые порции лежащего внизу исходного кварца, затем опять поднимается наверх, способствуя дальнейшему росту верхних кристаллов. Такой круговорот раствора, повторяющийся бесконечное множество раз в течение достаточно продолжительного времени, и приводит к образованию однородных и чистых кристаллов кварца.

**Алмаз (C).** Одним из редчайших и ценнейших минералов на земле является алмаз (по своему химическому составу – чистый углерод). В прежние времена алмаз считался дорогим и прекрасным драгоценным камнем. Императорские скипетры и короны, костюмы вельмож и богачей сверкали бриллиантами – отшлифованными алмазными кристаллами. В настоящее время роль алмаза существенно изменилась. В связи со своей исключительной твердостью он превратился из красивой безделушки в материал, необходимый для современной техники. Обработка металлов и



твердых камней, протяжка тончайших проволок, глубинное бурение горных пород, создание ряда точных приборов немыслимы без алмаза. Потребность в нем непрерывно возрастает. Основная трудность при изготовлении искусственных алмазов заключалась в получении огромных давлений и одновременно весьма высоких температур, при которых могут образовываться кристаллы данного вещества. Согласно наиболее распространенной точке зрения природные алмазы закристаллизовались глубоко в земле. На земную поверхность их вынесли мощные взрывы, вызванные поднятием магмы, богатой газами и парами. Такими взрывами, очевидно, обусловлена и характерная форма коренных алмазных месторождений в виде вертикальных трубок, заполненных алмазной породой – кимберлитом. Только современные сверхмощные технические средства позволили приблизиться к природным условиям образования алмаза с помощью особой аппаратуры.

Получение кристаллов обычно связано с применением сверхчистых веществ, поэтому задачи кристаллографов, химиков и физиков объединились при решении этой проблемы. Следовательно, специалистам, работающим в области производства монокристаллов, а также студентам химических вузов и факультетов, готовящимся к подобной работе, необходимо знание основ кристаллографии и особенно – кристаллохимии.

### **Вопросы и задания для самоконтроля**

1. Как влияет время кристаллизации на агрегатное состояние вещества?
2. Какова природа сил притяжения материальных частиц вещества?
3. От чего зависят физико-химические свойства кристаллов?
4. Дайте определение монокристалла, кристаллического агрегата. Их распространенность в природе.
5. Что изучает кристаллография?
6. Назовите методы изучения кристаллических веществ.
7. В чем отличия кристаллических и аморфных тел?
8. Назовите методы производства монокристаллов.
9. Назовите области применения монокристаллов.
10. Дайте определение кристаллографии. Ее связь с другими науками.

## ГЛАВА 2. ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА И СПЕЦИФИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛОВ

Из основных объектов неорганического мира – кристаллов, минералов и горных пород – кристаллы являются наиболее организованными телами природы. Чаще всего они обладают уникальными свойствами и незаменимы по этой причине в современном приборостроении. Рассмотрим основные из них.

### 2.1. Решетчатое строение

Все кристаллы независимо от их химического состава отличаются от некристаллических (аморфных) тел целым рядом основных и специфических свойств. Эти свойства обусловлены исключительно *решетчатым строением* кристаллов, т.е. закономерным расположением элементарных частиц – атомов, ионов и молекул.

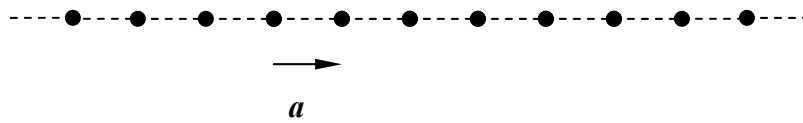
*Структуру кристалла* можно представить себе как бесконечные симметричные ряды, сетки и решетки из периодически чередующихся частиц.

В реальных кристаллах закономерное чередование частиц всегда немного нарушено из-за их теплового движения, возбуждения и ряда других причин. Но вначале мы не будем учитывать дефекты и нарушения кристаллического строения, а будем рассматривать кристалл идеальный: в структуре этого кристалла нет нарушений, все однотипные частицы расположены одинаковыми параллельными рядами. Такой ряд всегда надо представлять себе бесконечным.

Расстояния между частицами в большинстве кристаллических веществ составляют несколько ангстрем, поэтому даже на длине в 1 мм в кристалле располагается  $\sim 10^7$  частиц, что практически можно считать бесконечным числом.

Кратчайшее из возможных расстояний между одинаковыми точками в ряду называется кратчайшей, *элементарной трансляцией*, или *периодом*

идентичности; иногда употребляют названия *период трансляции*, или *параметр ряда* (рис. 3).



**Рис. 3.** Симметричный бесконечный ряд с трансляцией

Если сдвинуть точки бесконечного ряда на один период идентичности вдоль направления трансляции, то все одинаковые точки передвинутся на одинаковые расстояния, ряд совместится сам с собой так, что вид его не нарушится. Таким образом производится симметричное преобразование - ряд симметрично сдвигается на один период трансляции  $a$ . Симметричное преобразование, с помощью которого точка повторяется в пространстве, называется преобразование с помощью трансляции, или просто *трансляцией*. Повторяя какую-либо точку с помощью трансляции, получим бесконечный периодический ряд идентичных точек на расстояниях  $a, 2a, 3a, \dots, na$ . Характеристикой этого ряда является кратчайшая трансляция  $a$ . Одинаковые точки, связанные между собой трансляциями  $a$  в бесконечном ряду, называются *узлами* ряда. Узлы не обязательно должны совпадать с материальными частицами вещества, это могут быть и одинаковые точки между частицами вещества.

Повторяя одинаковые точки с помощью другой трансляции, не параллельной первой, получим двумерную сетку, которая полностью определена двумя *элементарными трансляциями*  $a$  и  $b$  или тремя произвольными узлами, не лежащими на одной прямой.

Параллелограммы, вершины которых являются узлами, называются *ячейками* сетки. Плоскую сетку можно определить любой парой трансляций, не лежащих на одной прямой (рис. 4). Выбор такой пары основных параметров плоской сетки не однозначен, но принято выбирать кратчайшие трансляции и именно те, которые лучше всего отражают симметрию сетки.

Выберем в плоской сетке элементарную ячейку; повторяя ее с помощью одинаковых трансляций, мы получим плоскую сетку, заполняющую всю плоскость без промежутков (рис. 5).

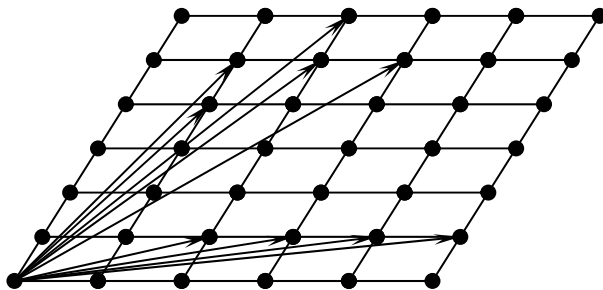


Рис. 4. Различные основные трансляции

Элементарную ячейку можно выбирать по-разному, но принято выбирать ее так, чтобы она удовлетворяла следующим условиям:

- наилучшим образом отражала симметрию сетки;
- если возможно, то имела бы прямые углы;
- обладала наименьшей площадью.

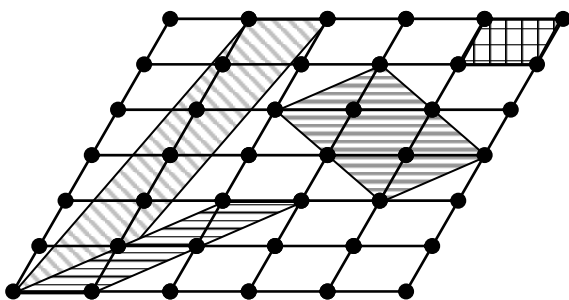


Рис. 5. Разные элементарные ячейки

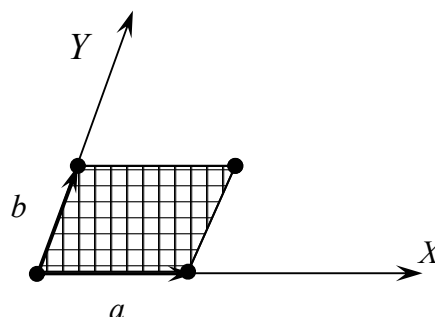


Рис. 6. Примитивная элементарная ячейка, построенная на двух кратчайших трансляциях и хорошо отражающая симметрию сетки

Ячейка (рис. 6), внутри которой нет узлов, называется *примитивной элементарной ячейкой*. Каждый узел, находящийся в вершине такой ячейки, принадлежит одновременно четырем ячейкам, значит на данную ячейку приходится лишь  $1/4$  от этого узла, а всего на одну ячейку приходится  $4 \cdot 1/4 = 1$  узел. Ячейку, на которую приходится один узел, можно выбрать

по-разному, но все площади таких ячеек одинаковы независимо от формы ячейки, потому что площадь, приходящаяся на один узел, есть величина постоянная для данной сетки. Число узлов на единицу площади называется *ретикулярной плотностью* сетки.

Таким образом, плоскую сетку можно определить тремя способами:

- как пару элементарных неколлинеарных трансляций, или
- как систему эквивалентных узлов, которые могут быть получены один из другого с помощью параллельных переносов, или
- как систему одинаковых элементарных ячеек, прилегающих друг к другу, заполняющих плоскость без промежутков и совмещающихся друг с другом с помощью параллельных переносов.

Приложим теперь к произвольной точке три не лежащие в одной плоскости (некомпланарные) элементарные трансляции (рис. 7, а) и повторим трансляцию бесконечно в пространстве. Получаем *пространственную решетку*, т.е. трехмерную систему эквивалентных узлов (рис. 7, б).

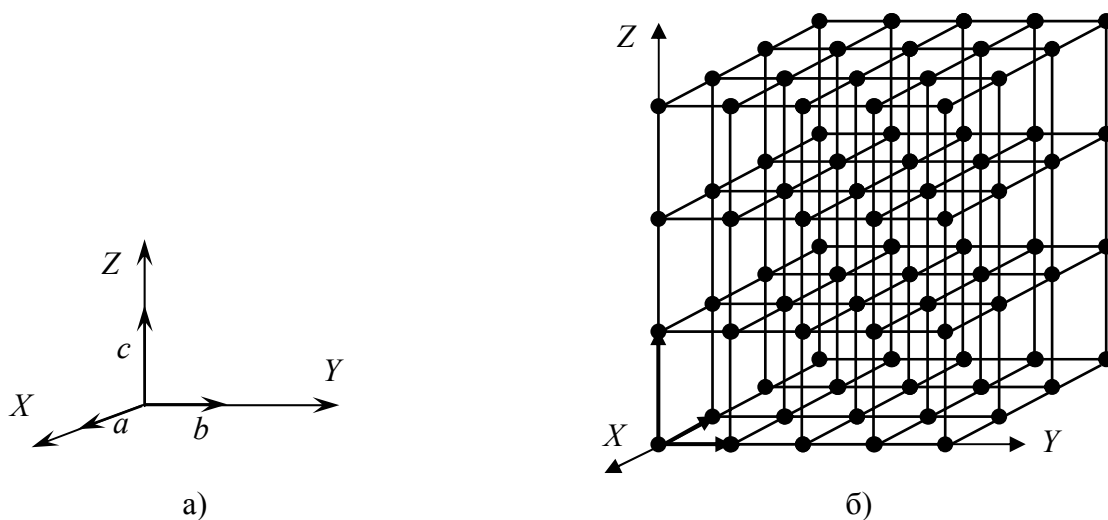
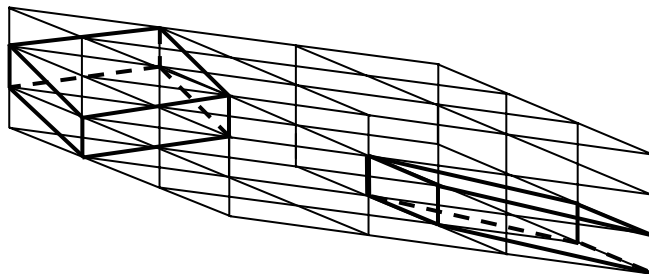


Рис. 7. Пространственная решетка

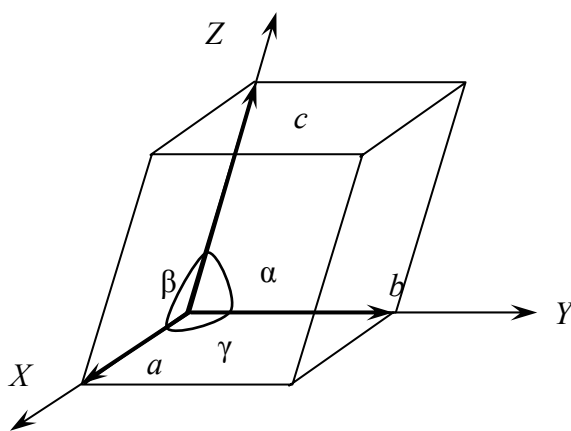
Основную тройку трансляций – так называемую *трансляционную группу*, или группу переносов для пространственной решетки можно выбрать по-разному (рис. 8), но принято выбирать трансляции кратчайшие и соответствующие симметрии решетки.

Параллелепипед, построенный на трех элементарных трансляциях  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , называется *элементарным параллелепипедом*, или *элементарной ячейкой*.



**Рис. 8.** Различные элементарные ячейки в пространственной решетке

На рис. 9 изображена элементарная ячейка, где  $a$ ,  $b$ ,  $c$  – элементарные трансляции соответственно по осям  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ ;  $\alpha$  – угол, лежащий против оси  $X$ ,  $\beta$  – против оси  $Y$ ,  $\gamma$  – против оси  $Z$ .



**Рис. 9.** Элементарный параллелепипед

Как и в плоской сетке, объем примитивной элементарной ячейки не зависит от ее формы и является величиной постоянной для данной решетки: он равен объему, приходящемуся на один узел.

Пространственную решетку можно рассматривать и как систему параллельных элементарных ячеек, которые касаются друг друга целыми гранями и заполняют пространство без промежутков. Таким образом, как и плоскую сетку, пространственную решетку можно определить тремя способами:

- как тройку элементарных некопланарных трансляций (трансляционную группу  $\Gamma$ );
- как систему эквивалентных точек, преобразующихся друг в друга с помощью трех основных трансляций;
- как систему одинаковых параллелепипедов, которые плотно заполняют пространство и могут совмещаться друг с другом с помощью трех основных трансляций.

Любое из этих определений дает одну и ту же схему трехмерной периодичности распределения частиц вещества в кристалле.

За ребра элементарной ячейки, т.е. за элементарные трансляции, принимают те направления в пространственной решетке, в которых величина трансляции наименьшая и которые наилучшим образом отражают симметрию решетки. Если по соображениям симметрии это возможно, то предпочтение отдается трансляциям взаимно перпендикулярным и (или) таким, чтобы величины элементарных трансляций были равны друг другу.

Выбор основных трансляций в структуре кристалла очень важен, потому что ими определяются кристаллографические системы координат. В анизотропной кристаллической среде удобно ориентироваться с помощью трехмерной системы координат, выбранной в соответствии с симметрией кристалла, в общем случае с неодинаковыми масштабными отрезками по осям:  $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ .

Применение таких координатных систем существенно упрощает аналитическое описание кристаллов.

В некоторых случаях удобнее характеризовать плоскую сетку и пространственную решетку не примитивной, а сложной элементарной ячейкой, у которой узлы есть не только в вершинах, но и внутри ячейки.

Итак, *пространственная решетка* – это бесконечное трехмерное периодическое образование, или точнее, это геометрическое построение, с помощью которого выявляются одинаковые точки. Узел пространственной решетки не обязательно отождествлять с атомом или вообще с материальной точкой, также не обязательно отождествлять пространственную решетку с кристаллической структурой.

*Кристаллическая структура* – это физическая реальность, а *пространственная решетка* – лишь геометрическое построение, помогающее выявить законы симметрии или наборы симметричных преобразований

кристаллической структуры.

*Структура кристалла* - это конкретное расположение частиц в пространстве.

## 2.2. Минимальная внутренняя энергия

Все кристаллические тела обладают минимальной внутренней энергией. Известно, что в последовательном ряду веществ: кристалл – твердое некристаллическое тело – жидкость – газ свобода перемещения элементарных частиц увеличивается слева направо. Также известно, что движение – это энергия. В кристаллах перемещение частиц (атомов, ионов, молекул) практически отсутствует. Объясняется это решетчатым строением кристаллов, которое обусловлено электростатическими силами равновесно-устойчивого состояния вещества. Перемещения частиц невозможны, следовательно, внутренняя энергия оказывается минимальной.

## 2.3. Статичность

Все кристаллы – статичные тела. Решетчатое строение кристаллов неразрывно связано с относительной устойчивостью положения частиц, строящих кристалл. В кристаллической решетке имеют место лишь колебательные движения частиц (вибрация). Но, несмотря на наличие колебательных движений частиц, кристаллические решетки являются статичными (инмобильными) системами в отношении неизменности положения их узлов. Статичность кристаллов является весьма характерной и важной их особенностью. Именно это свойство обуславливает многогранную устойчивую форму кристалла и геометрические свойства, выраженные законом постоянства углов, законом целых чисел, законом симметрии и др. *Статичность* – специфическая особенность кристаллов, она приводит к выводу, что все кристаллы в отличие от твердых аморфных тел являются истинно твердыми телами.

## 2.4. Однородность

Кристалл – однородное тело. *Однородным* называется такое тело, которое во всех своих макрочастях (однако не в элементарных точках) обладает одинаковыми свойствами. Проиллюстрируем это следующим обра-



зом. Возьмем кристалл горного хрусталя, измельчим его, перемешаем. Затем отберем несколько крупинок кристалла и для каждой определим химический состав. Во всех случаях получим идентичный результат -  $\text{SiO}_2$ . В этом суть химической однородности кристаллов. Вполне очевидно, что свойство подобной однородности сохраняется до определенных пределов дисперсности вещества. Если же экспериментатору вдруг удалось получить в одном случае, к примеру  $\text{SiO}_2$ , а в другом – отдельно кремний и кислород, то это означает, что во втором случае кристалл горного хрусталя (кварца) был расщеплен на уровне элементарных частиц и о кристалле как таковом уже говорить не приходится.

Вообще существуют следующие определения однородности строения тел: *однородными* называют тела, обладающие одинаковыми свойствами во всех своих точках; *однородным* может быть названо тело с равномерным распределением слагающих его частиц.

Что же касается кристаллов, то следует придерживаться более строгих определений однородности: *однородностью* кристалла называется такое распределение его частиц, при котором все они расположены относительно одной из них так же, как и относительно любой другой; все параллельные равноотстоящие направления в кристалле называются *однородными*.

Вполне очевидно, что кристаллическая *однородность* – это специфическое свойство и оно также является следствием решетчатого строения кристаллов.

Понятие макроскопической однородности означает, что в любых участках кристаллического вещества все свойства его тождественны. Вместе с тем следует еще раз подчеркнуть, что само понятие макроскопического уровня измерения свойства подразумевает проведение эксперимента над такими длинами  $L$ , поверхностями  $S$  и объемами  $V$  кристалла, когда перестают проявляться дискретное атомное строение и микропериодичность этого строения, т.е. когда  $L \gg a$ ,  $S \gg a^2$ ,  $V \gg a^3$ , где  $a$  – наибольший из периодов решетки кристаллов. Для большинства кристаллов  $a \approx \text{Å}$  (нм), поэтому практически при всех измерениях макросвойств образцы имеют такие размеры  $L$ , что требование  $L \gg a$  заведомо выполняется.

Измеряя любое свойство кристалла  $F$  – *скалярное, векторное* или

*тензорное* – следует иметь в виду, что измерение производится при фиксированных термодинамических условиях: давлении  $P$ , температуре  $T$  и определенных внешних воздействиях. Тогда понятие кристаллической однородности означает независимость любого свойства  $F$  при переходе от измерения в точке  $x$  ( $x_1, x_2, x_3$ ) к любой другой точке  $x+x'$  ( $x_1+x'_1, x_2+x'_2, x_3+x'_3$ ):

$$F(x) = F(x + x') \quad (1)$$

## 2.5. Анизотропность

Твердые тела делятся на изотропные (равно-свойственные) и анизотропные (неравно-свойственные). Все кристаллы – анизотропные тела (исключение – оптические свойства кристаллов кубической сингонии и некоторые др.).

Наглядно различие изотропности тел и анизотропности кристаллов иллюстрирует рис. 10, где а) векторы свойства в изотропном теле равны во всех направлениях; б) в анизотропном теле величина вектора свойства изменяется в зависимости от направления; в) прочность на разрыв ( $\text{г/мм}^2$ ) кристалла галита в различных направлениях различна; г) твердость кристалла дистена в направлении  $c$  значительно ниже, чем в направлении  $b$ ; д) окраска кордиерита в различных направлениях неодинакова.

Все непараллельные, неравноотстающие направления в кристалле являются анизотропными. В этом легко убедиться, взяв в руки шариковую модель структуры кристалла галита (поваренной соли).

Анизотропия хорошо проявляется и во внешней форме многих кристаллов – в их удлинненности или пластинчатости; в механических свойствах, например в спайности – способности некоторых кристаллов легко раскалываться вдоль определенных плоскостей. Деформационные свойства кристаллов также существенно зависят от направления.

Таким образом, в соответствии с принципом макроскопической однородности можно отнести свойства  $F$  к произвольной точке. Выбрав теперь любое начало координат, анизотропию легко предста-

вить как ориентационную зависимость его от направления  $n$ , вдоль которого определяется свойство:

$$F(n_1) \neq F(n_2) \quad (2)$$

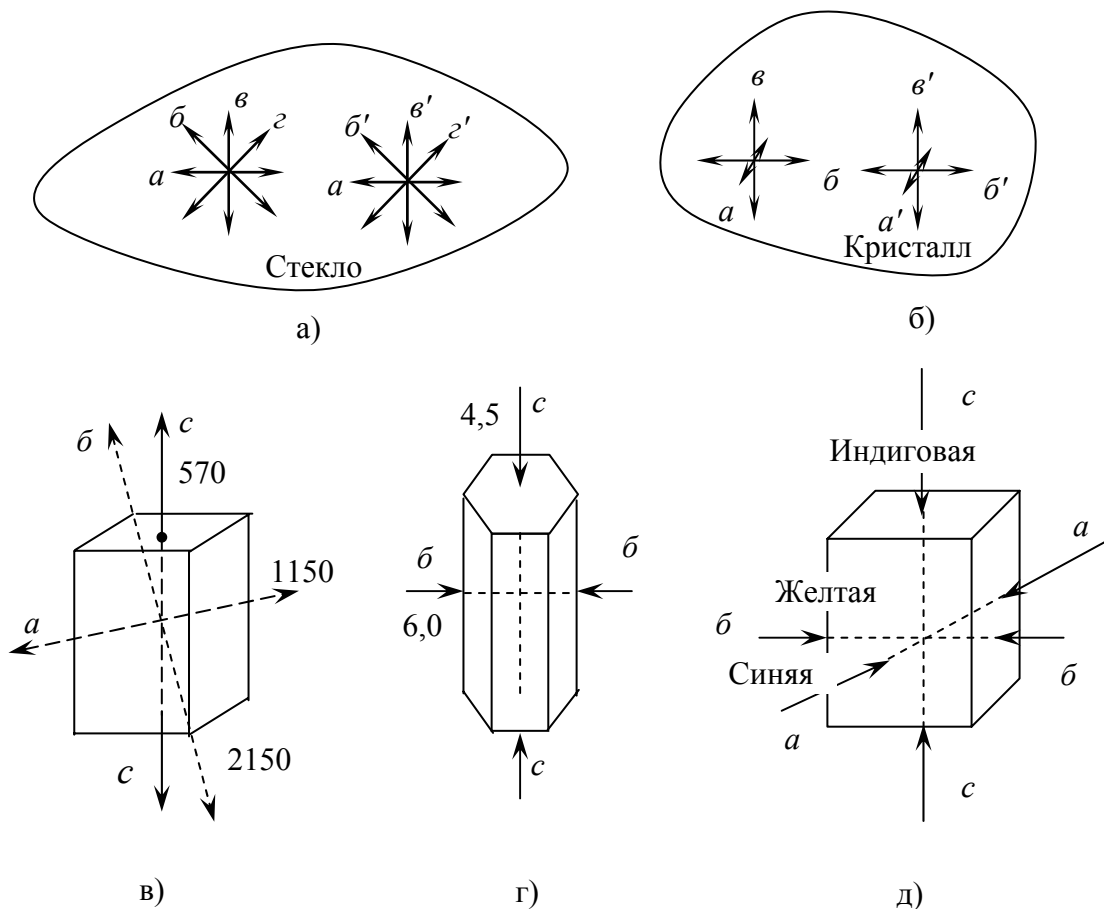


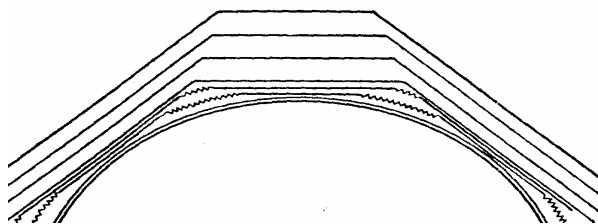
Рис. 10. Изотропное (а) и анизотропные (б, в, г, д) тела

## 2.6. Способность самоограняться

Все кристаллы – гранные тела. В процессе своего роста при равновесных условиях кристаллы приобретают естественную форму многогранников с плоскими гранями. Такие правильно ограненные поверхности возникают и в процессах, обратных росту, - при растворении или испарении кристаллов. Естественное самоогранение, очевидно, представляет собой проявление правильного внутреннего атомного строения кристаллического вещества.

Если поместить неправильной формы кусочек кристалла в раствор с

соответствующими условиями, то через некоторое время он обрстет грани и примет форму правильного многогранника, свойственную кристаллам данного вещества. Так, например, вырезанный из кубического кристалла каменной соли (NaCl) шар в насыщенном растворе снова примет форму куба (рис. 11).



**Рис. 11.** Схема превращения кристалла с искусственно приданной шаровой формой в анизотропную форму

Кристаллы какого-либо вещества чаще всего характеризуются наличием у них граней определенного вида, что нередко позволяет установить природу минерала по внешнему виду его кристаллов (например кварц  $\text{SiO}_2$ ). В других сравнительно редких случаях внешние формы кристаллов одного и того же вещества отличаются в зависимости от условий образования необычайным разнообразием. В частности, у кальцита ( $\text{CaCO}_3$ ) известно более двухсот различных типов граней кристаллов.

## 2.7. Симметричность

Все кристаллы – симметричные тела. Понятие о симметрии – одно из наиболее обобщающих фундаментальных понятий физики и естествознания в целом – пронизывает всю кристаллографию и лежит в ее основе. *Симметрия* – это наиболее общая закономерность, присущая строению и свойствам кристаллического вещества: она, как иногда говорят, является "свойством свойств кристаллов". Однако симметрия не есть специфическое свойство, так как присуща множеству тел материального мира (рис. 12).

Свойство симметрии следует рассматривать как возможность произвести преобразование системы координат объекта (кристалла) так, что относительно новой системы он может быть описан точно так же, как и относительно исходной. Симметричный объект в трехмерном пространстве – это такой объект, который может быть совмещен с собой поворотами и (или) отражениями.

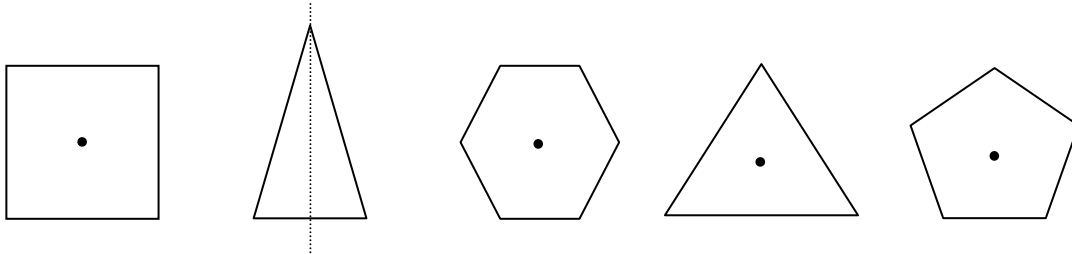


Рис. 12. Различные симметричные фигуры

Функция  $F$  тогда симметрична, если она инвариантна к преобразованию всех или части переменных. Пусть  $x (x_1, x_2, \dots, x_n)$  – аргументы функции  $F$ , а  $x' (x_1^1, x_2^1, \dots, x_m^1), \dots, x^{(n)} (x_1^{(n)}, x_2^{(n)}, \dots, x_m^{(n)})$  – преобразование аргумента этой функции. Тогда соотношения:

$$F(x) = F(x^1) = \dots = F(x^{(n)}) \quad (3)$$

и есть условия симметрии (инвариантности) функции  $F$ .

Изучив основные свойства и специфические особенности кристаллов, дадим современное определение кристалла. *Кристаллами* называются твердые тела, структура которых построена по принципу пространственной решетки и для которых характерны однородность и анизотропность их свойств и способность к самопроизвольному образованию правильных многогранников.

Рис. 13 наглядно иллюстрирует различие между основными типами конденсированных систем – кристаллами (а), полимерами (б), жидкими кристаллами (в), аморфными телами (г).

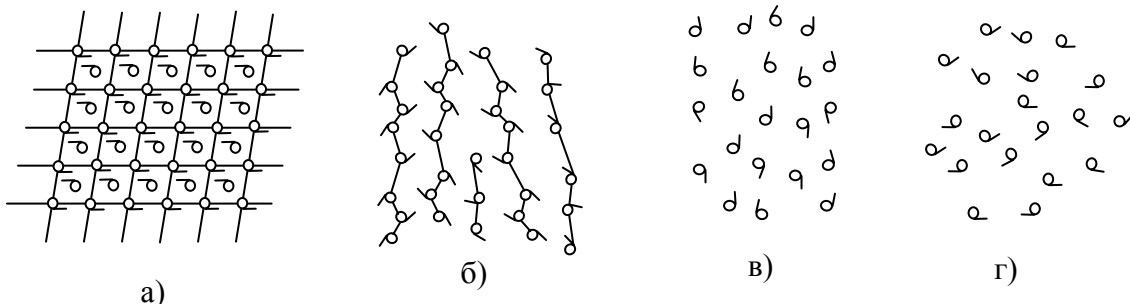


Рис. 13. Мотивы структур основных типов конденсированных систем

## **Вопросы и задания для самоконтроля**

1. Что называется периодом трансляции, трансляцией, узлами ряда?
2. Какие условия необходимо выполнять при выборе элементарной ячейки?
3. Какая ячейка называется примитивной элементарной ячейкой?
4. Что называется ретикулярной плотностью сетки?
5. Дайте определение пространственной решетки.
6. Что называется элементарной ячейкой?
7. Какая разница между кристаллической структурой и пространственной решеткой?
8. Чем обусловлена геометрически правильная форма кристаллов?
9. Какому значению внутренней энергии отвечает кристаллическое состояние вещества и почему?
10. Какая специфическая особенность кристаллов подтверждает, что все кристаллы являются истинно твердыми телами?
11. Какие тела называются однородными?
12. Какие кристаллы называются однородными?
13. Какое тело называется анизотропным?
14. Приведите примеры минералов с резко выраженной анизотропностью.
15. Какое свойство характерно только для кристаллов?

## **ГЛАВА 3. ЗАКОНЫ КРИСТАЛЛОГРАФИИ**

### **3.1. Закон постоянства углов кристаллов. Формула Вульфа - Брэгга**

Когда кристалл растет, частицы выстраиваются в закономерные и симметричные ряды, сетки, решетки. Грани кристаллических многогранников соответствуют плоскостям, составленным из материальных частиц, ребра кристалла – линиям пересечения этих плоскостей, т.е. рядам материальных частиц. Центры тяжести частиц могут образовывать плоские сетки и ряды решетки. Очевидно, любой ряд в структуре соответствует возможному ребру кристалла, а любая плоскость – возможной грани кристалла.

Кристалл растет так, что частицы вещества из окружающей среды отлагаются на его гранях. Грани нарастают параллельно самим себе (рис. 14).

Меняются площади граней, их форма, какие-то грани могут вытесняться соседними и зарастать, но взаимный наклон граней остается неиз-

менным. Поэтому углы между гранями тоже остаются постоянными.

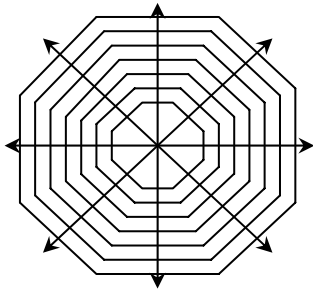


Рис. 14. Схема нарастания граней кристалла

В этом заключается первый количественный закон кристаллографии, открытый в 1669 г. Николаем Стеноном, - закон постоянства углов: *во всех кристаллах данного вещества при одинаковых условиях углы между соответствующими гранями кристаллов постоянны.*

Кристаллы разных веществ отличаются друг от друга по своей внешней форме. У кристаллов одного и того же вещества облик (габитус) может оказаться совсем различным, размеры, формы и даже число граней разные, но углы между соответствующими гранями кристаллов одного вещества всегда постоянны. Так, например, у различных кристаллов кварца, изображенных на рис. 15, величина углов между гранями  $a$  и  $b$ ,  $b$  и  $c$  независимо от формы этих граней всегда сохраняет постоянное значение, поскольку грани кристалла представляют собой плоские сетки пространственной решетки кристалла. Так как углы наклона соответственных сеток относительно друг друга постоянны, то постоянны и углы между гранями кристалла ( $\angle ab = 141^\circ 47'$ ,  $\angle ac = 113^\circ 08'$ ,  $\angle bc = 120^\circ$  и т.д.).

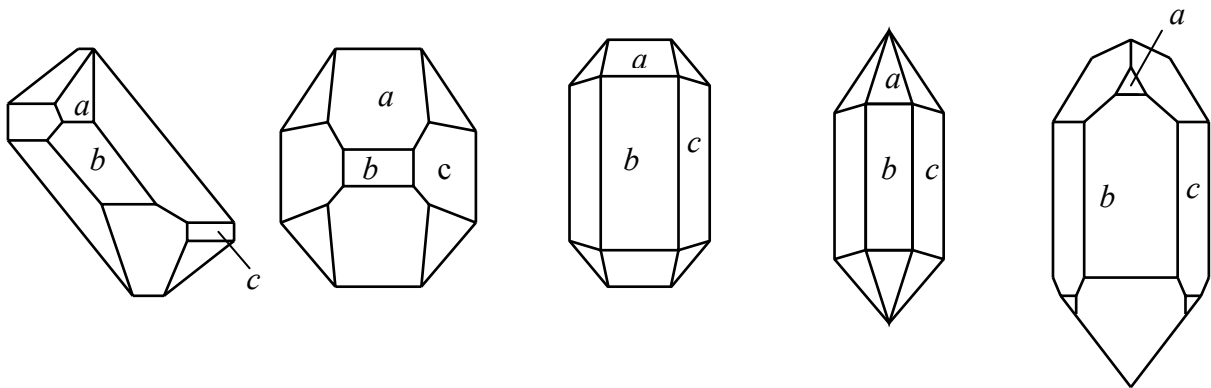
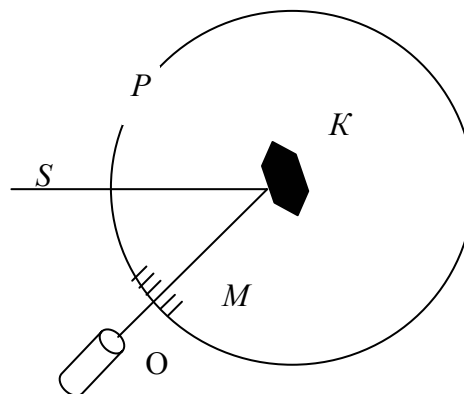


Рис. 15. Кристаллы кварца, иллюстрирующие закон постоянства двугранных углов

Закон постоянства углов дает возможность свести все многообразие форм кристаллических многогранников к совокупности углов между гранями и изобразить их с помощью проекции. Этот закон сыграл огромную роль в развитии кристаллографии. До открытия дифракции рентгеновских лучей и разработки рентгеноструктурного анализа кристаллические вещества характеризовали и отличали одно от другого только по углам между

их гранями. Основным методом диагностики кристаллических веществ в те времена было измерение углов между гранями с помощью угломерного прибора, так называемого гониометра (прикладного или отражательного). Принцип отражательного гониометра показан на рис. 16.

Луч света от источника  $S$  отражается от грани кристалла  $K$  и попадает в зрительную трубу  $O$ . Угол между падающим и отраженным лучами измеряется по шкале  $M$ , нанесенной на вращающемся лимбе  $P$ . Поворачивая кристалл (или трубу), можно по отражениям света от разных граней измерить углы между ними при помощи кругового лимба с нониусом. В двухкрусном гониометре можно вращать кристалл одновременно вокруг двух взаимно перпендикулярных осей. Точность измерения составляет порядка  $1^\circ$ . Для более точных измерений существуют оптические (теодолитные) гониометры (точность  $0,25^\circ$ ). Например, кальцит ( $\text{CaCO}_3$ ) и доломит ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ), кристаллизующиеся в сходной ромбоэдрической форме, имеют углы между смежными гранями  $105^\circ 15'$  и  $106^\circ 15'$  соответственно, т.е. провести диагностику указанных минералов с большей надежностью можно лишь с помощью теодолитного гониометра. Метод гониометрии не утратил своего значения и в настоящее время.



**Рис. 16.** Схема измерения кристаллов с помощью гониометра

Грани кристаллического многогранника соответствуют определенным сеткам структуры, поэтому углы между гранями отвечают углам между плоскими сетками в структуре кристалла. Теперь эти углы измеряют с помощью рентгенограмм, для чего не обязательно иметь большой кристалл с правильной внешней огранкой, а достаточно крупинки кристаллического вещества. Поскольку длины волн рентгеновских лучей соизмеримы по величине с межатомными расстояниями в кристаллических структурах, кристаллы являются природными дифракционными решетками для этих лучей. Именно с помощью дифракции рентгеновских лучей было доказано решетчатое строение кристаллов (М. Лауэ, 1912 г.).



Схема, поясняющая дифракцию, дана на рис. 17:  $S_0$  – пучок монохроматических рентгеновских лучей, падающих под углом  $\theta$  на семейство параллельных атомных плоскостей,  $S$  – пучок дифрагированных лучей.

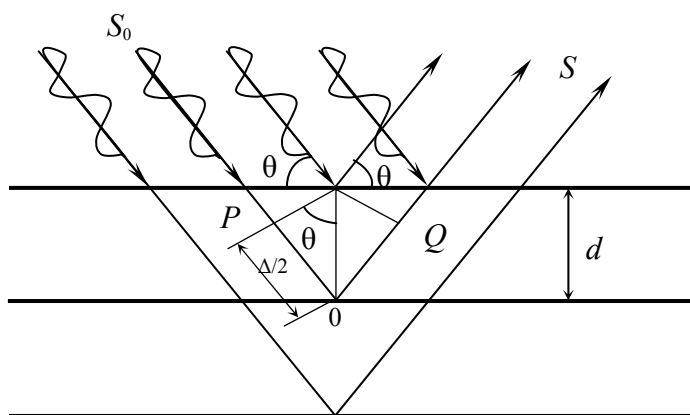


Рис. 17. Схема к выводу условия Вульфа - Брэгга

Дифрагированные лучи усиливают друг друга, если, согласно условию интерференции, разность хода  $\Delta$  между ними равна целому числу длин волн, т.е.:

$$\Delta = n\lambda \quad (n = 1, 2, 3, \dots). \quad (4)$$

Из чертежа видно, что разность хода между падающим и дифрагированным лучами равна:

$$\Delta = PO + OQ = 2PO = 2d \sin \theta. \quad (5)$$

Чтобы волны, рассеянные двумя соседними плоскими сетками (а значит, и всем семейством параллельных плоских сеток), дали максимум интенсивности, необходимо выполнение основного закона дифракции рентгеновских лучей в кристаллах:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (n = 1, 2, 3, \dots). \quad (6)$$

Это равенство выражает условие Вульфа - Брэгга. Иначе говоря, если луч с длиной волны  $\lambda$  падает на совокупность параллельных атомных плоскостей, отстоящих друг от друга на расстоянии  $d$ , то он порождает дифрагированный луч, идущий так, как шел бы луч, отраженный под углом  $\theta$ . Таким образом, при определенных углах падения плоские сетки в структуре кристалла могут "отражать" рентгеновские лучи. Эти отражения (точнее, максимумы интенсивности дифрагированных лучей) можно зарегистрировать на фотографической пластинке или с помощью ионизационного спектрометра. Симметричный, закономерный узор на рент-

генограмме отображает симметрию и закономерность структуры кристаллического вещества и дает возможность измерять расстояния между атомными плоскостями и углы между ними, которые на многогранных формах кристаллов являются углами между гранями. По рентгенограммам на основании условия (6) можно расшифровать структуры кристаллов, находить межплоскостные расстояния  $d$ , диагностировать кристаллические вещества.

### 3.2. Метод кристаллографического индцирования. Закон целых чисел

Как уже говорилось выше, кристаллографические системы координат, выбираемые в соответствии с симметрией кристалла, могут быть и не прямоугольными. Кристаллическая решетка характеризуется шестью параметрами элементарной ячейки: длинами ребер  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и углами  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  (см. рис. 9), причем в общем случае  $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ .

Для описания кристаллических многогранников и структур применяется метод кристаллографического индцирования, удобный для всех кристаллографических систем координат независимо от того, прямоугольные они или косоугольные, одинаковые у них масштабные отрезки по осям или разные.

**Символы узлов.** Если один из узлов решетки выбрать за начало координат, то любой другой узел решетки определяется радиусом-вектором  $R = ma + nb + pc$ , где  $m$ ,  $n$ ,  $p$  – три числа, которые называют индексами данного узла. Совокупность чисел  $m$ ,  $n$ ,  $p$ , записанная в двойных квадратных скобках  $[[mnp]]$ , называется *символом узла*. Числа в символе пишутся подряд, без запятых, читаются порознь. Запятые ставятся лишь в тех (редчайших) случаях, когда индекс двузначен. Знак минус пишется над цифрой.

Например,  $[[130]]$  читается "один, три, ноль",  $[[0\bar{2}3]]$  – "ноль, минус два, три".

На рис. 18 показаны символы некоторых узлов в плоской сетке (индекс по оси  $Z$  равен нулю).

На рис. 19 показаны символы вершин, центров граней и центра элементарной ячейки, если одна из вершин ячейки принята за начало координат. Дробные индексы применяются только в символах узлов; для симво-

лов направлений и плоскостей (ребер и граней) используются только целочисленные индексы.

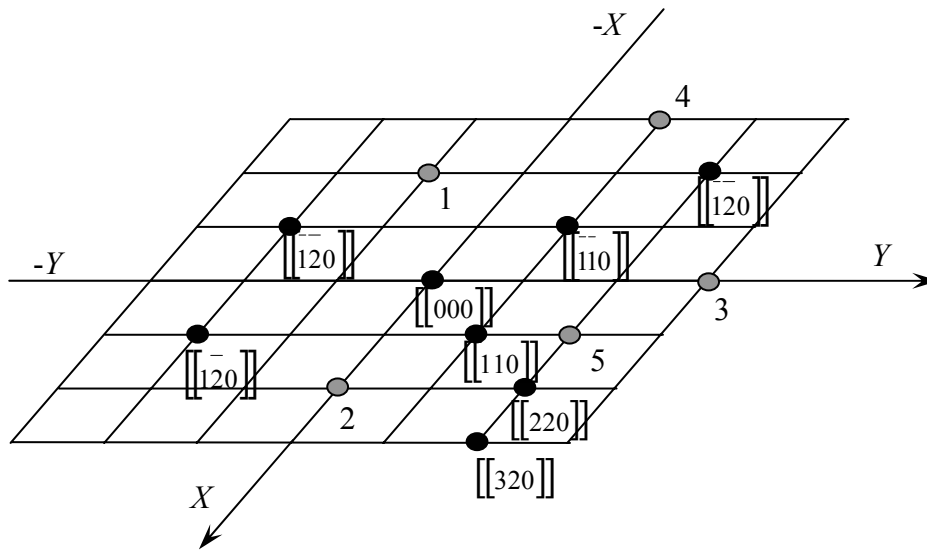


Рис. 18. Символы узлов в плоской сетке

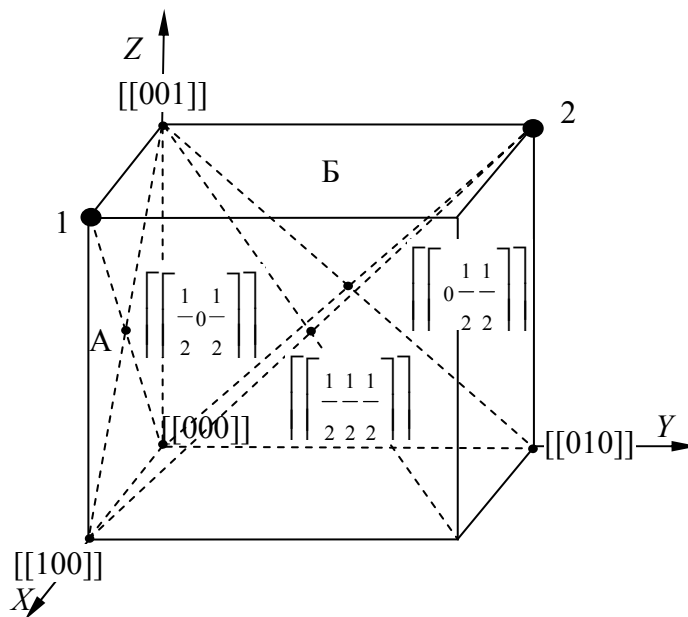


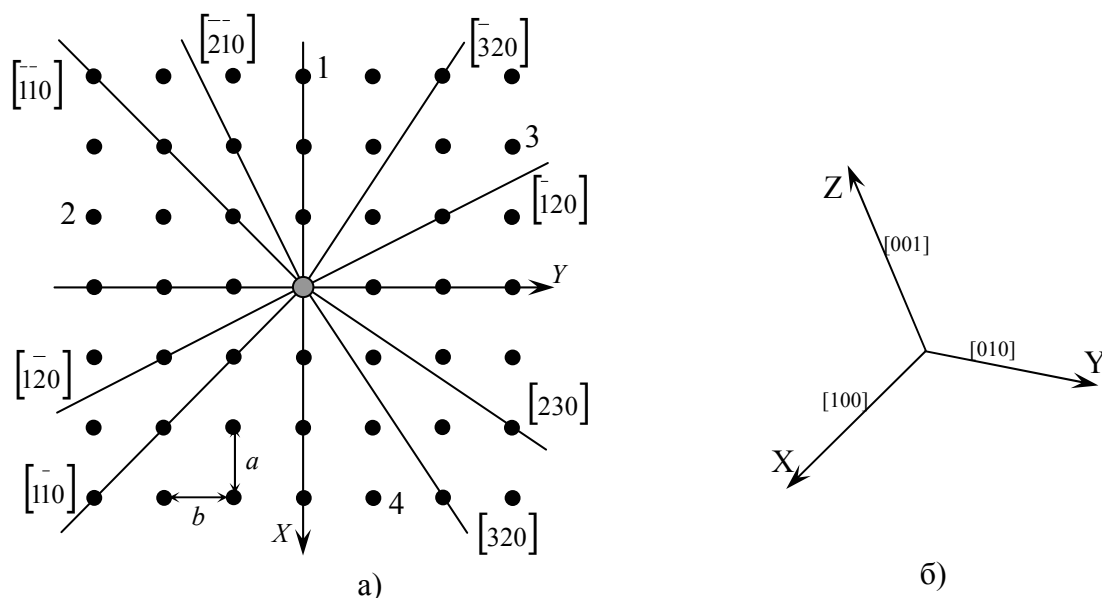
Рис. 19. Символы вершин, центра и центров граней куба

**Символы рядов (ребер).** Ряд, или узловая прямая, в решетке, а также ребро кристаллического многогранника характеризуются наклоном в выбранной системе координат. Если ряд не проходит через начало координат, мысленно сдвинем его параллельно самому себе так, чтобы он прошел

через начало координат. Мы всегда имеем право на такой перенос, потому что все параллельные направления в кристалле равнозначны. Тогда направление ряда определится двумя точками: началом координат и любым узлом ряда. Символ этого узла принимают за символ ряда и пишут в квадратных скобках  $[mnp]$ . Очевидно, этот символ характеризует семейство параллельных рядов, а также и параллельные ребра кристаллического многогранника. Символы некоторых направлений в плоской сетке показаны на рис. 20.

**Символы плоскостей (граней).** Плоские сетки в пространственной решетке и соответствующие им грани кристаллического многогранника характеризуются наклоном в заданной системе координат. Любая грань кристалла параллельна какой-либо плоской сетке, а значит, бесконечному числу параллельных ей плоских сеток.

Пусть некая плоскость решетки пересекает все три оси координат, отсекая на них отрезки  $(ma, nb, pc)$ . Отношение чисел  $m:n:p$  характеризует наклон плоскости к осям координат. Таким же отношением определяется и ориентировка всего семейства параллельных ей плоскостей.



**Рис. 20.** Символы некоторых направлений в плоской сетке (а) и символы осей координат (б)

Так, для семейства плоскостей на рис. 21 имеем:

Номер плоскости	Отрезки по осям			$m:n:p$
	$X$	$Y$	$Z$	
1	$a/2$	$b/3$	$\infty$	$1/2:1/3:\infty = 3:2:\infty$
2	$a$	$2b/3$	$\infty$	$1:2/3:\infty = 3:2:\infty$
3	$3a/2$	$b$	$\infty$	$3/2:1:\infty = 3:2:\infty$
4	$2a$	$4b/3$	$\infty$	$2:4/3:\infty = 3:2:\infty$ и т.д.

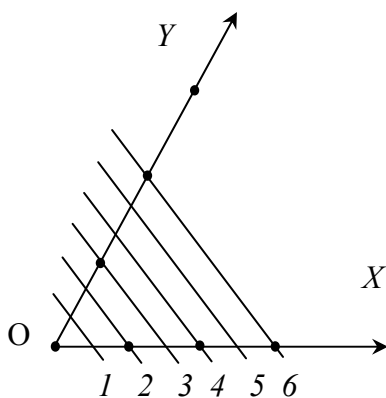
Серию отношений рациональных чисел  $m:n:p$  для всех параллельных плоскостей можно представить как отношение целых взаимно простых чисел  $p:q:r$ , так называемых *параметров Вейсса*. В приведенном примере  $1/2:1/3:\infty = 1:2/3:\infty = 3/2:1:\infty = 2:4/3:\infty = \dots = p:q:r = 3:2:\infty$ .

В кристаллографии принято характеризовать плоскости (или нормали к ним) не параметрами, а так называемыми индексами Миллера. *Индексы Миллера* – это величины, обратные параметрам Вейсса, приведенные к целым числам. Если параметры плоскости  $p:q:r$ , то индексы Миллера определяются из соотношения:

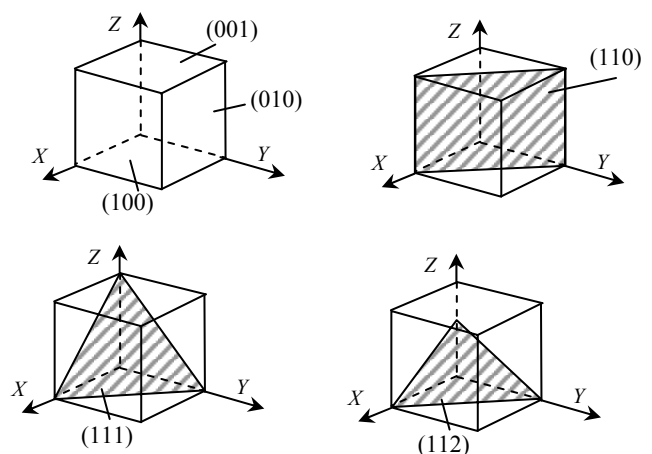
$$\frac{1}{p} : \frac{1}{q} : \frac{1}{r} = h : k : l \quad (7)$$

В приведенном примере (рис. 21.) имеем  $h:k:l=2:3:0$ .

Числа  $h, k, l$  называются *индексами плоскости*; индексы, написанные подряд и заключенные в круглые скобки -  $(hkl)$ , называют *символом плоскости* (в нашем примере (230)).



**Рис. 21.** К определению символов семейства параллельных плоскостей



**Рис. 22.** Символы некоторых плоскостей в кубической ячейке

Символом  $(hkl)$  характеризуется вся совокупность параллельных плоскостей. Этот символ означает, что система параллельных плоскостей рассекает отрезок  $a$  на  $h$  частей,  $b$  на  $k$  частей и  $c$  на  $l$  частей (рис. 22).

Приведем несколько примеров определения символов плоскостей.

1. Найти символы плоскости, отсекающей на осях координат отрезки  $4a, 3b, 2c$ .

Запишем отношение:  $m:n:p = 4:3:2$ ;  $\frac{1}{m} : \frac{1}{n} : \frac{1}{p} = \frac{1}{4} : \frac{1}{3} : \frac{1}{2} = 3:4:6$ ; значит, символ плоскости  $(hkl) = (346)$ .

2. Найти символы плоскости, параллельной осям  $X$  и  $Z$  и отсекающей 3 единицы на оси  $Y$ . Имеем:

$m:n:p = \infty:3:\infty$ ; отсюда  $\frac{1}{m} : \frac{1}{n} : \frac{1}{p} = 0 : \frac{1}{3} : 0 = 0:1:0$ ; значит,  $(hkl) = (010)$ .

Из последнего примера видно, что если плоскость параллельна оси координат, т.е. пересекается с этой осью в бесконечности, то индекс плоскости по этой оси будет  $\frac{1}{\infty} = 0$ .

Символы координатных плоскостей независимо от углов между осями всегда будут:  $XOY = (001)$ ,  $XOZ = (010)$ ,  $YOZ = (100)$ .

Метод описания граней и ребер кристалла с помощью индексов и символов был установлен задолго до того, как на опыте была доказана решетчатая структура кристалла. Он основывается на эмпирическом законе кристаллографии – законе целых чисел.

**Закон целых чисел.** Закон Гаюи (1819 г.) поясняется на рис. 23. За оси координат выберем направления трех непараллельных ребер кристаллического многогранника, а за единицы измерения (параметры) по этим осям – отрезки, отсекаемые на них какой-либо гранью кристалла, принятой за "единичную". Пусть "единичная" грань отсекает на осях координат отрезки  $OA, OB, OC$ .

Закон целых чисел утверждает: для любых двух граней реального кристалла двойные отношения параметров равны отношению целых чисел, т.е.:

$$OA'/OA : OB'/OB : OC'/OC = p:q:r, \quad (8)$$

где  $p, q, r$  – целые, взаимно простые и для реальных кристаллов малые числа.

Плоскость  $A'B'C'$  может быть гранью кристалла, только если отрезки  $OA', OB', OC'$ , отсекаемые ею на осях координат, и "единичные" отрезки  $OA, OB, OC$  связаны между собой соотношением (8). Именно поэтому на растущем кристалле появляются грани только определенного наклона, ха-

ракторного для данного вещества.

Иначе говоря, на кристаллическом многограннике образуются лишь такие грани, для которых двойные отношения отрезков, отсекаемых данной гранью и "единичной" гранью на трех ребрах кристалла, принятых за оси координат, равны отношению небольших целых взаимно простых чисел.

Грани, для которых отношение  $p:q:r$  является иррациональным, невозможны в реальном кристалле. Как правило,  $p:q:r$  – числа, не превышающие 5. Если эти числа будут целые, но более 5, то грань возможна, но ее появление маловероятно.

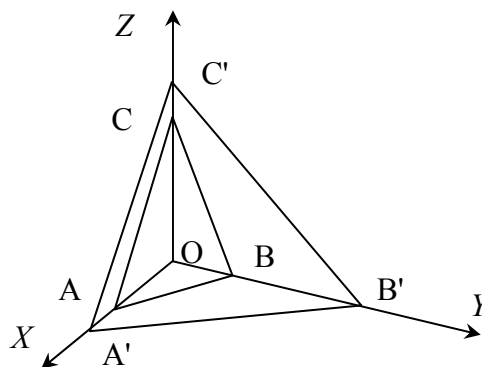


Рис. 23. К пояснению закона Гаюи

Таким образом, согласно закону Гаюи, *наклон всякой грани кристалла можно определить тремя целыми числами, если за оси координат выбрать направление трех ребер кристалла, а за единицы измерения – отрезки, отсекаемые на этих осях одной из граней кристалла.*

Закон Гаюи был установлен на основании изучения многогранных форм природных кристаллов, но в нем с удивительной интуицией были подмечены закономерности кристаллической структуры. Нетрудно видеть, что закон целых чисел истолковывается просто и наглядно, если знать (как это известно теперь), что ребра кристалла соответствуют рядам решетки, а грани – плоским сеткам. Если за оси координат выбраны те ребра кристалла, которые соответствуют трем элементарным трансляциям (ребрам элементарной ячейки), то двойные отношения отрезков определяют (с точностью до целого множителя) тот же символ Миллера грани ( $hkl$ ), что и уравнение (7), т.е.:

$$h:k:l = \frac{1}{p} : \frac{1}{q} : \frac{1}{r}. \quad (9)$$

Определено, чем проще символ плоскости (т.е. чем меньше значения индексов), тем больше ретикулярная плотность этой плоскости. Плоскости с большими индексами обладают малой ретикулярной плотностью. Поскольку общее число узлов в единице объема для каждой данной структуры постоянно, расстояния между параллельными плоскостями должны быть тем больше, чем больше ретикулярная плотность этих плоскостей.

Таким образом, плоскости с малыми индексами имеют большую ретикулярную плотность и большие межплоскостные расстояния. Именно эти плоскости чаще всего встречаются на реальных кристаллах.

Итак, любую кристаллографическую плоскость и любую грань кристалла можно определить тремя целыми числами – индексами Миллера, которые представляют собой:

- коэффициенты в уравнении плоскости, написанном в параметрической форме (при условии, что координаты выражены в относительных единицах  $x/a$ ,  $y/b$ ,  $z/c$ ), или

- величины, обратно пропорциональные отрезкам, отсекаемым плоскостью на осях координат, или

- величины, пропорциональные двойным отношениям осевых отрезков согласно закону рациональности параметров.

Чтобы найти индексы Миллера любой кристаллографической плоскости, надо прежде всего выбрать начало координат (но в данной плоскости); затем выразить отрезки, отсекаемые плоскостью на осях координат, через осевые отрезки  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ; далее найти обратные значения этих величин, привести их к виду наименьших возможных рациональных дробей, имеющих общий знаменатель, и, наконец, отбросить общий знаменатель и заключить полученные три числа в круглые скобки.

Чтобы построить плоскость  $(hkl)$ , нужно нанести на осях координат отрезки  $a/h$ ,  $b/k$ ,  $c/l$ ; через полученные таким образом точки проходит плоскость семейства  $(hkl)$ , ближайшая к началу координат.

Можно построить плоскость  $(hkl)$  также и по направляющим косинусам нормали к ней.

Основываясь на законе рациональности параметров, легко научиться определять на глаз символы граней на моделях идеальных кристаллических многогранников или на реальных многогранных кристаллах. Для этого сначала выбирают три ребра кристалла за оси координат, а грань ABC, пересекающую эти три оси, - за единичную грань. При этом по возможности за единичную грань принимают грань, наклоненную приблизительно одинаково к осям. Символ этой грани  $(111)$ .

Чтобы определить символы любой другой грани A'B'C', сравнивают на глаз отрезки, отсекаемые обеими гранями по осям координат, и берут двойные отношения (5).



Для выбора осей координат и единичной грани кристалла имеются условные международные правила установки, которые будут изложены далее.

С помощью рентгеноструктурного анализа можно определять симметрию структуры, форму и параметры элементарной ячейки и соответственно символы плоскостей и направлений по рентгенограммам и по их проекциям.

### **Вопросы и задания для самоконтроля**

1. Что называется символом узла?
2. Найти символы узлов 1, 2, 3, 4, 5 в плоской сетке (см. рис. 18).
3. Найти символы вершин 1, 2 и центров граней А и Б (см. рис.19).
4. Найти символы направлений 1, 2, 3, 4 (см. рис. 20).
5. Что такое индекс плоскости, символ плоскости?
6. Найти символ плоскости А, Б (см. рис. 19).
7. Найти символы плоскостей, отсекающих на осях координат отрезки  $2a, 3b, 3c; 1a, 4b, 2c$ .
8. Найти символы плоскости параллельной осям  $X$  и  $Z$  и отсекающей 4 единицы по оси  $Y$ .
9. Найти символы плоскости, параллельной осям  $Y, Z$  и отсекающей 3 единицы по оси  $X$ .
10. Как можно судить о ретикулярной плотности плоскости, зная индекс Миллера?
11. Определить положение плоскостей по отношению к осям координат, если символы их  $(643), (431), (312); \alpha \neq \beta \neq \gamma$ .

## **ГЛАВА 4. ТЕОРИЯ СИММЕТРИИ КРИСТАЛЛОВ**

Греческое слово "симметрия" в переводе на русский язык означает "соразмерность" - соразмерность соответственных точек в пространстве. Кристаллы – это объекты трехмерного пространства. Поэтому классическая теория симметрии кристаллов – это теория симметрических преобразований в себя трехмерного пространства при наличии определенных ограничений, накладываемых существованием кристаллической решетки.

Развитие физики XX века углубило понятие симметрии и расширило области ее применения. В самой кристаллографии возникли новые идеи о расширении понятия симметрия. Любой объект – геометрическая фигура, кристалл, функция – может быть подвергнут как целое некоторым преобразованиям в пространстве описывающих его переменных. Например, геометрический объект в трехмерном пространстве может быть повернут, смещен, отражен, при этом расстояния между любой парой точек в нем остаются неизменными. Если после такого преобразования объект в точности как бы совместится сам с собой, преобразуется в себя, т.е. если он инвариантен к этому преобразованию, то объект является *симметричным*, а это преобразование – *симметрическим преобразованием*, подразумевающим, что части объекта, находящиеся в одном месте, совместятся после преобразования с частями, находящимися в другом месте. А это означает, что в объекте есть равные части. Отсюда и происходит слово симметрия – соразмерность.

*Симметрия* – это инвариантность объектов при некоторых их преобразованиях (операциях) в пространстве описывающих их переменных. Совокупность операций симметрии конкретного объекта с математической точки зрения есть группа (*группа симметрии*).

Учение о симметрии кристаллов основывалось преимущественно на геометрии (ныне также – физике и математике). Однако развитием этот важнейший раздел науки обязан главным образом ученым, работавшим в области кристаллографии. Наиболее блестящие достижения связаны с именами кристаллографов, среди которых выделяются фамилии русских академиков А.В. Молина (1828 – 1892 гг.) и Е.С. Федорова (1853 – 1919гг.).

#### **4.1. Элементы симметрии**

Симметричность кристалла описывается (оценивается) посредством анализа элементов симметрии многогранников.

*Элементами симметрии* называются вспомогательные геометрические образы (точки, прямые, плоскости), с помощью которых обнаруживается симметрия фигур.

К простым элементам симметрии относятся оси симметрии, плоскости симметрии, центр симметрии (инверсии). Для обозначения элементов

симметрии в кристаллографии используют условные символы (табл. 1).

*Плоскостью симметрии (P)* называется плоскость, которая делит фигуру на две зеркально-равные части, расположенные относительно друг друга как предмет и его зеркальное отражение. Примеры действия плоскости показаны на рис. 24. Все плоскости симметрии в фигуре пересекаются в одной точке.

В кубе (рис. 25) имеется девять плоскостей симметрии: три взаимно перпендикулярные, проходящие через центры ребер, шесть плоскостей диагональных. Часто ошибочно принимают за плоскость симметрии плоскость, пересекающую фигуру, с гранью в виде параллелограмма по линии АВ (рис. 26, а) или с гранью в виде прямоугольника по диагонали EF (рис. 26, б).

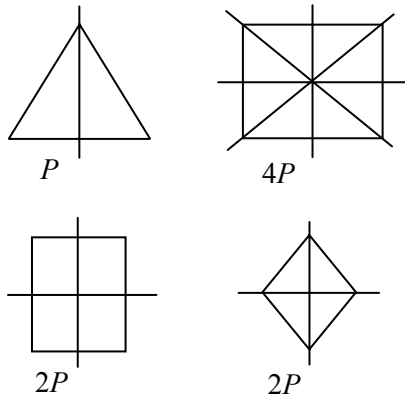
*Осью симметрии (L<sub>n</sub>)* называется прямая линия, при повороте вокруг которой на некоторый угол фигура совмещается сама с собой. Порядок оси симметрии *n* показывает, сколько раз фигура совместится сама с собой при полном обороте вокруг этой оси.

Таблица 1

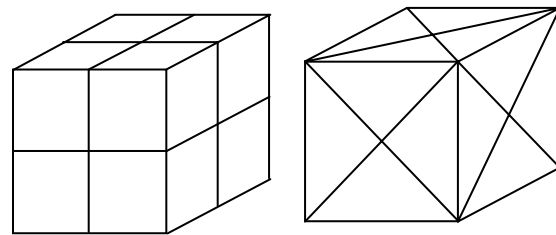
Элементы симметрии конечных фигур и их изображения на стереографических проекциях кристаллов

Элементы симметрии	Обозначение		Изображение по отношению к плоскости чертежа	
	Международный символ	По формуле симметрии	⊥	∥
Центр симметрии	$\bar{1}$	C	C	○
Плоскость симметрии	<i>m</i>	<i>P</i>	∥ // =	⊙
Поворотная ось:	<i>n</i>	<i>L<sub>n</sub></i>	—	—
двойная	2	<i>L<sub>2</sub></i>	◆	↔
тройная	3	<i>L<sub>3</sub></i>	▲	↔▲
четверная	4	<i>L<sub>4</sub></i>	■	↔■
шестерная	6	<i>L<sub>6</sub></i>	⬠	↔⬠
Инверсионная ось:	$\bar{n}$	<i>L<sub>in</sub></i>	—	—
тройная	$\bar{3}$	<i>L<sub>i3</sub></i>	⊕	⊕↔
четверная	$\bar{4}$	<i>L<sub>i4</sub></i>	⊠	⊠↔
шестерная	$\bar{6}$	<i>L<sub>i6</sub></i>	⊕	⊕↔

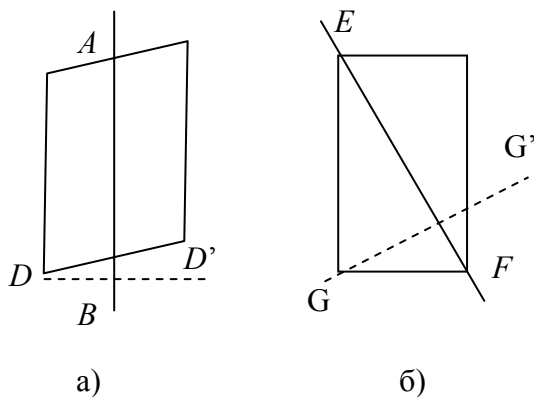
В кристаллографии имеются оси 1, 2, 3, 4 и 6-го порядка. Осей 5-го порядка и выше 6-го порядка нет. Осью 1-го порядка обладают все фигуры, даже самые несимметричные, так как любая фигура совмещается с собой при повороте на  $360^\circ$ . Примеры осей различного порядка для плоских фигур приведены на рис. 27.



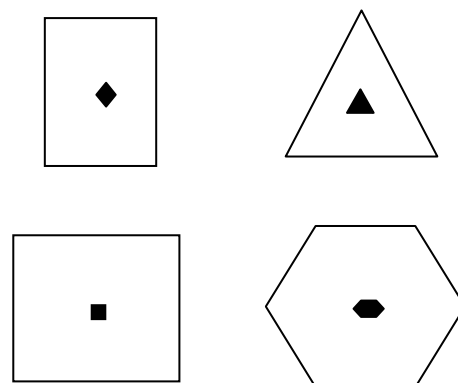
**Рис. 24.** Плоскости симметрии в равностороннем треугольнике, квадрате, прямоугольнике и ромбе



**Рис. 25.** Плоскости симметрии в кубе



**Рис. 26.** Плоскости  $AB$  и  $EF$  не являются плоскостями симметрии



**Рис. 27.** Оси симметрии 2, 3, 4 и 6-го порядков

Наименьший угол поворота, приводящий фигуру в самосовмещение, называется *элементарным углом поворота* ( $\alpha$ ). Число, указывающее количество самосовмещений кристалла при его повороте вокруг оси на  $360^\circ$ , определяет *порядок оси симметрии*.

*Центр симметрии* (центр инверсии  $C$ ) – особая точка внутри фигуры, характеризующаяся тем, что любая прямая, проведенная через центр симметрии, встречает одинаковые (соответственные) точки фигуры по

обе стороны от центра на равных расстояниях (рис. 28).

Совокупностью плоскостей, поворотных осей и центра симметрии исчерпываются все возможные в кристаллах (кристаллических многогранниках) простые элементы симметрии.

Кроме простых элементов симметрии в кристаллах встречаются также сложные элементы симметрии, например инверсионная ось и центр инверсии.

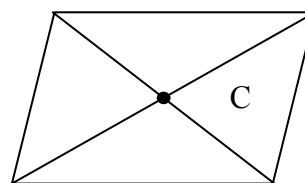


Рис. 28. Центр симметрии

*Ось инверсии* ( $L_{in}$ ) – ей соответствуют поворот вокруг оси симметрии и отражение в центре симметрии, осуществляемые совместно. Эти две операции нельзя разделить, поэтому наличие в кристалле инверсионной оси не означает, что в кристалле обязательно есть центр симметрии. Как и поворотные оси, инверсионные оси могут быть первого, второго, третьего и шестого порядков ( $L_{i2}, L_{i3}, L_{i4}, L_{i6}$ ).

Действие инверсионной оси 1-го порядка эквивалентно центру инверсии, а действие оси 2-го порядка эквивалентно наличию плоскости симметрии, перпендикулярной к оси  $L_2$ . Ось  $L_{i3}$  означает наличие *центра инверсии*  $C$  и поворотной оси  $L_3$  (рис. 29, в). Ось  $L_{i4}$  – является одновременно поворотной осью второго порядка  $L_2$  (рис. 29, г). Действие оси  $L_{i6}$  эквивалентно наличию тройной оси и перпендикулярной к ней плоскости симметрии (рис. 29, д).

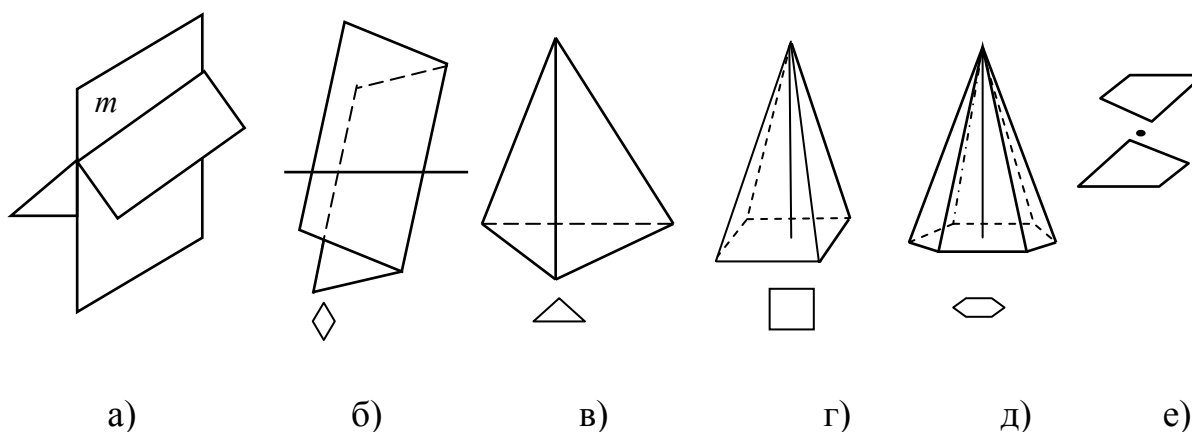


Рис. 29. Повторение грани кристалла элементами симметрии: а - плоскостью ( $m$ ); б - двойной осью (2); в - тройной осью (3); г - четверной осью (4); д - шестерной осью (6); е - центром инверсии (1)

## 4.2. Основной закон симметрии

Как уже отмечалось ранее, внутреннее строение кристаллов таково, что применительно к ним возможны поворотные оси первого, второго, третьего, четвертого и шестого порядков ( $L_1, L_2, L_3, L_4, L_6$ ). Это и составляет суть основного закона симметрии.

Исходя из этого нетрудно установить, что элементарный угол поворота соответственно указанным осям симметрии имеет строго фиксированные значения:  $360^\circ, 180^\circ, 120^\circ, 90^\circ$  и  $60^\circ$ . Следует отметить, что у некристаллических тел могут быть оси симметрии разных порядков (в том числе и пятого, и выше шестого), а элементарные углы поворота могут принимать различное значение (пятиконечная звезда, многолепестковое соцветие полевой ромашки и др.). Основной закон симметрии кристаллов можно представить следующим выражением:  $L_k \neq (L_5 \text{ и } L_{(>6)})$ .

Совокупность элементов симметрии кристалла образует его кристаллографическую формулу симметрии, в которой на первом месте записываются оси симметрии, затем плоскости и в конце – центр симметрии. Никаких знаков препинания между ними не ставится. Если многогранник не обладает никакими элементами симметрии, то его формула будет  $L_1$ . Оси симметрии записываются последовательно от осей высшего порядка к осям низшего порядка.

Например, куб (гексаэдр) обладает тремя осями 4-го порядка, четырьмя осями 3-го порядка, шестью осями 2-го порядка, девятью плоскостями симметрии и центром симметрии –  $3L_44L_36L_29PC$ .

В бесконечных фигурах (каковыми являются структуры кристаллов) помимо перечисленных элементов симметрии появляются еще оси поступания (трансляции), винтовые оси и плоскости скользящего отражения. Элемент симметрии, соответствующий поступанию (самосовмещение после переноса вдоль линии поступания), называется *осью трансляции*. *Плоскость скользящего отражения* представляет собой совокупность плоскости симметрии и параллельного ей поступания, действующих не порознь, а совместно. *Винтовой осью* называется совокупность оси симметрии и параллельного ей переноса, также действующих совместно.

### 4.3. Взаимодействие элементов симметрии. 32 класса (вида) симметрии

Установлено, что кристаллографическая формула образуется не произвольным набором элементов симметрии, а в строгом соответствии с нижеприведенными правилами.

Полная совокупность элементов симметрии данной фигуры называется точечной *группой симметрии*, или *классом симметрии*. Наименование "точечная группа" означает, что при всех симметричных преобразованиях хотя бы одна точка в фигуре остается на месте.

А.В. Гадолин определил, что возможны лишь 32 комбинации элементов симметрии, которые и дают 32 класса симметрии. Их можно вывести, зная теоремы сочетания элементов симметрии.

**Теорема 1.** Линия пересечения двух плоскостей симметрии всегда является осью симметрии с углом поворота большим, чем угол между плоскостями.

**Теорема 2.** Точка пересечения четной оси симметрии с перпендикулярной ей плоскостью есть центр симметрии.

**Теорема 2а (обратная).** Если на четной оси симметрии есть центр симметрии, то перпендикулярно к этой оси проходит плоскость симметрии.

**Теорема 2б.** Если через центр симметрии проходит плоскость симметрии, то перпендикулярно к этой плоскости через центр симметрии проходит четная ось.

**Теорема 3.** Если перпендикулярно к оси симметрии  $n$ -го порядка проходит ось 2-го порядка, то таких осей имеется  $n$ .

**Теорема 4.** Если вдоль оси симметрии  $n$ -го порядка проходит плоскость симметрии, то таких плоскостей имеется  $n$ .

**Теорема 5 (теорема Эйлера).** Равнодействующей двух пересекающихся осей симметрии является третья ось, проходящая через точку их пересечений.

**Теорема 6.** Если вдоль четной инверсионной оси проходит плоскость симметрии, то между ними располагаются оси симметрии 2-го порядка.

На основании теорем симметрии можно видеть, что наличие одних элементов симметрии (*порождающих*) влечет за собой присутствие других элементов симметрии (*порожденных*). Чтобы вывести 32 класса симмет-

рии, нужно рассмотреть все возможные сочетания элементов симметрии. Для этого в кристаллах, обладающих *единичным направлением* (Е.Н.) (единичное направление – единственное неповторяющееся в кристалле), выбираем в качестве исходного элемента симметрии ось симметрии и к ней поочередно добавляем все остальные элементы симметрии (рис. 30).

*Примитивными классами* симметрии называются классы, в которых есть только поворотная ось симметрии (рис. 30, а).

*Центральные классы* образуются из примитивных добавлением к ним центра симметрии, при этом, если ось симметрии четная, возникает по *теореме 2* и плоскость симметрии, нормальная к ней (рис. 30, б).

Порождающая ось:  $L_1, L_2, L_3, L_4, L_6$ .

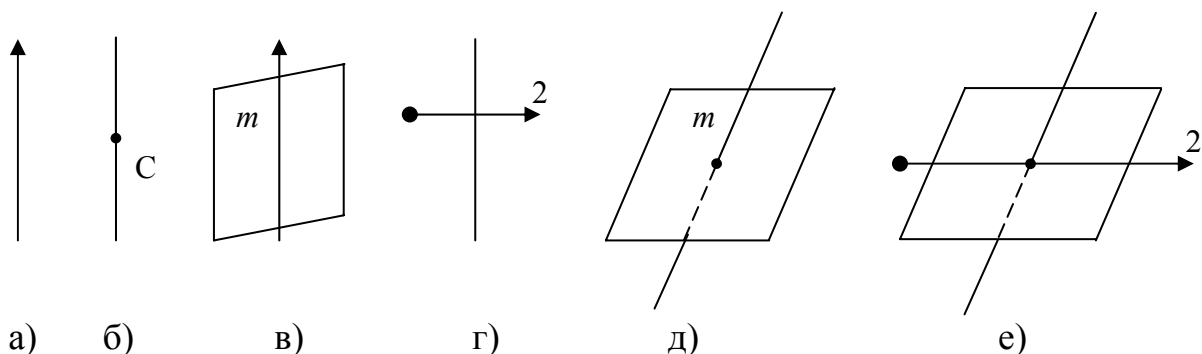
Порожденная плоскость:  $-, P, -, P, P$ .

Класс симметрии:  $L_1, L_2PC, L_3C, L_4PC, L_6PC$ .

*Планальные классы* получаем, добавляя к оси симметрии плоскость, проходящую через нее (рис.30, в). На основании *теоремы 4* таких плоскостей будет  $n$ .

Порождающая ось:  $L_1, L_2, L_3, L_4, L_6$ .

Класс симметрии:  $P, L_22P, L_33P, L_44P, L_66P$ .



**Рис. 30.** Расположение элементов симметрии относительно единичного направления

*Аксиальные классы* получаем, добавляя к оси симметрии ось 2-го порядка перпендикулярно к порождающей оси (рис. 30, г). Тогда по *теореме 3* таких осей будет  $n$ .

Порождающая ось:  $L_1, L_2, L_3, L_4, L_6$ .

Класс симметрии:  $L_2, 3L_2, L_33L_2, L_44L_2, L_66L_2$ .

Таким образом, класс  $L_2$  правильнее отнести не к примитивному, а к аксиальному.

Добавляя к оси плоскость, нормальную ей (рис. 30, д), получим клас-



сы  $P$ ;  $L_2PC$ ;  $L_3C$ ;  $L_4PC$ ;  $L_6PC$ , которые были уже выведены ранее.

*Планаксиальные классы* получаем добавляя к порождающей оси 2-го порядка продольные и поперечные плоскости и учитывая *теоремы 2-4*.

Порождающая ось:  $L_1, L_2, L_3, L_4, L_6$ .

Класс симметрии:  $L_2PC, 3L_23PC, L_33L_23PC, L_44L_25PC, L_66L_27PC$ .

Перечисленными классами исчерпываются сочетания элементов симметрии низшей категории с поворотной осью симметрии.

*Инверсионно-примитивные классы* – классы, в которых есть единственная инверсионная ось:  $L_{i3}, L_{i4}, L_{i6} (L_3P)$ .

*Инверсионно-планальные классы* получают, если к порождающей инверсионной оси добавить плоскости, проходящие вдоль нее. При этом возникает два класса:  $L_{i6}3L_23P = L_33L_24P, L_{i4}2L_22P$ .

Рассмотрим классы, не имеющие единичных направлений. К *примитивному классу* относится многогранник, имеющий только оси симметрии, а именно:  $4L_33L_2$ . Если к этому многограннику добавить центр симметрии, то из-за наличия  $3L_2$  получим и  $3P$ . Следовательно, в *центральной классе* фигура будет иметь формулу:  $4L_33L_23PC$ .

К *аксиальному классу* будет относиться фигура  $3L_44L_36L_2$ , к *планальному* -  $4L_33L_26P$ , а к *планаксиальному* -  $3L_44L_36L_29PC$ .

#### 4.4. Символы классов симметрии по международной классификации

Международные (интернациональные) символы классов симметрии гораздо компактнее, и по написанию символа можно установить взаимное расположение элементов симметрии, если знать теоремы о сочетании элементов симметрии и правила установки каждой системы. В международном символе данного класса пишутся не все, а только основные, или так называемые *порождающие* элементы симметрии, а *порожденные* элементы симметрии, которые можно вывести из сочетаний порождающих элементов, не пишутся. В качестве элементов симметрии предпочтение отдается плоскостям.

При записи или чтении международного символа чрезвычайно важно соблюдать правила кристаллографической установки и порядок записи: смысл цифры или буквы, означающей элемент симметрии, зависит от того, на какой позиции в символе она поставлена (табл. 2). В международной

символике различают *координатные* элементы симметрии, которые проходят вдоль координатных плоскостей, и *диагональные* - по биссектрисам углов между ними. В символиках всех классов средней категории на первой позиции стоит главная ось симметрии, на второй – координатные элементы симметрии, на третьей – диагональные.

В международной символике введены следующие обозначения:  $P = m$ ,  $Zn = n$ , где  $n = 1, 2, 3, 4, 6$ ;  $L_{in} = (n) = 1, 2, 3, 4, 6$  (инверсионные оси, т.е. сочетающие в себе вращение с одновременным отражением в центре симметрии);  $C = 1$ . Особое значение в международной символике имеет порядок записи элементов симметрии. Для каждой сингонии есть свои правила:  $nm$  – ось симметрии  $n$ -го порядка и  $m$  плоскостей симметрии, проходящих вдоль нее;  $n/m$  – ось симметрии  $n$ -го порядка и перпендикулярная к ней плоскость симметрии  $m$ ;  $n2$  – ось симметрии  $n$ -го порядка и  $n$  осей 2-го порядка, перпендикулярных к ней 2;  $n/m\bar{m}$  – ось симметрии  $n$ -го порядка и плоскости  $m$ , параллельные и перпендикулярные ей.

Например, символ  $4mm$  означает: имеется ось 4-го порядка (ось  $Z$ ), две координатные плоскости симметрии, проходящие тоже через ось  $Z$  и через биссектрисы углов между осями  $X$  и  $Y$ . Этот символ можно записать и сокращено:  $4mm \equiv 4m$ , потому что из *теоремы 4* ясно, что если есть плоскость вдоль оси 4, то таких плоскостей четыре.

Разделение на координатные и диагональные элементы симметрии оказывается очень полезным при записи символов пространственных групп.

В международном символе точечной группы для кристаллов высшей категории цифра 3 на второй позиции условно символизирует четыре оси 3-го порядка, проходящие по биссектрисам координатных углов, в отличие от цифры 3 на первом месте, символизирующей одну единичную ось 3-го порядка в кристаллах тригональной сингонии. Оси симметрии 4 высшей категории всегда совпадают с осями координат. Оси симметрии 2 и плоскости  $m$  могут быть координатными или диагональными. Если число осей 2 или плоскостей  $m$  равно трем, то это элементы координатные, если их шесть, то они диагональные. Наконец, если их девять, то из них три являются координатными элементами, а шесть – диагональными. В качестве координатных и диагональных элементов симметрии пишутся преимущественно плоскости, а оси симметрии включаются в символ только в случаях, если нет плоскостей.

Таблица 2

## Правила записи международного символа точечной группы

Сингонии	Позиция в символе			Пример
	1-я	2-я	3-я	
Триклинная	Имеющийся элемент симметрии			$L_1=1$ $C=1$
Моноклинная	Единственная $L_2$ или $P$ по оси $Y$	$P \perp L_2$	-	$L_2PC = 2/m$
Ромбическая	Ось или плоскость вдоль $X$	Ось или плоскость вдоль $Y$	Ось или плоскость вдоль $Z$	$3L_2 = 22$ (в третьей 2 не надо, так как две пересекающиеся в одной точке $L_2$ )
Тригональная и гексагональная	Главная ось симметрии	Ось $L_2$ или $P$ вдоль $X, Y, Z$	Диагональные оси $L_2$ или плоскости	$L_3P = 3m$ , т.е. через $L_3$ проходят три плоскости (теорема 4)
Тетрагональная	То же	Ось $L_2$ или $P$ вдоль $X, Y$	Диагональные оси $L_2$ или плоскости	$L_4L_2 = 422$
Кубическая	Координатные элементы симметрии	Оси $L_3$	Диагональные элементы симметрии	$3L_24L_3 = 23$ (координатные элементы оси 2-го порядка 2, 3 – это $L_3$ , которых всегда 4) $3L_44L_36L_29PC = m\bar{3}m$ ( $m$ – это три координатные плоскости, 3- $4L_3$ , второе $m$ -6 диагональных плоскостей)

Например, символ  $m\bar{3}$  расшифровывается так: четыре оси 3 по биссектрисам координатных углов и три координатных плоскости симметрии;

по *теореме 1* на пересечениях плоскостей появляются три оси 2, а по *теореме 2* на их пересечении добавляется центр. Таким образом,  $m\bar{3} \equiv 4L_3\bar{3}L_2\bar{3}PC$ . Сравним с символом  $m\bar{3}$  символ  $3m$ : цифра 3, стоящая на первой позиции, означает единственную главную ось симметрии 3-го порядка, т.е. принадлежность к средней категории. Буква  $m$ , стоящая вслед за этой цифрой, означает три плоскости симметрии, проходящие вдоль оси:  $3m \equiv L_3\bar{3}P$ . На этом примере видно, что перестановка буквы или цифры в символе с одной позиции на другую полностью меняет смысл символа.

В настоящее время изучены структуры примерно двадцати тысяч кристаллических веществ. Распределение их по классам симметрии очень неравномерно. Как правило, чем проще структура кристалла, тем выше его симметрия. Металлы кристаллизуются почти исключительно в кубической и гексагональной сингониях, ионные и полупроводниковые кристаллы – преимущественно в этих же двух сингониях. Органические вещества с их сложными структурами, наоборот, имеют тенденцию к низкосимметричным сингониям.

В пределах каждой сингонии распределение по классам симметрии тоже неравномерно. Самый богатый из 32 классов – класс  $2/m$ , включающий в себя более 20 % всех изученных веществ. Второй по распространенности класс  $m\bar{3}m$ , ему почти не уступает по распространенности класс  $mmm$ .

Например: класс  $2/m$  (22 %) – гипс, ортаклаз, тальк, слюды, нафталин, антрацен, бура; класс  $m\bar{3}m$  (19 %) охватывает все металлы кубической симметрии: медь, серебро, золото, алюминий, торий, палладий, свинец,  $\gamma$ -железо и др.; многие интерметаллиды, полупроводники со структурой алмаза, т.е. германий, кремний, алмаз, серое олово; многие полупроводниковые соединения; ионные кристаллы – NaCl, KCl, LiF, AgCl, NaI и др.; гранаты, шпинели, квасцы, магнетит, флюорит и др.; сегнетоэлектрики со структурой перовскита; класс  $mmm$  (13 %) – арагонит, топаз, бензол, уксусная кислота, иод,  $\alpha$ -сера.

#### 4.5. Символы Шенфлиса

В кристаллографической и физической литературе, в частности в оптике и физике полупроводников, продолжают часто пользоваться символами Шенфлиса (1891 г.), которые сейчас уже не являются общеприня-

тыми. Символика Шенфлиса для обозначения 32 классов очень проста и логична (однако неудобна для обозначения пространственных групп). Применяются следующие обозначения:  $C$  - одна ось симметрии;  $D$  - ось симметрии и оси 2-го порядка, перпендикулярные ей. Единственная ось всегда считается вертикальной. Если осей несколько, то вертикальной считается ось высшего порядка. Индексы  $v$ ,  $h$  и  $d$  обозначают добавленные к вертикальной оси плоскости симметрии соответственно:  $v$  - вертикальные,  $h$  - горизонтальные,  $d$  - диагональные;  $T$  - набор осей симметрии кубического тетраэдра;  $O$  - набор осей симметрии кубического октаэдра. Пользуясь этими обозначениями и теоремами о сочетании элементов симметрии, записываем:  $C_n$  - одна вертикальная полярная ось порядка  $n$ ;  
 $C_{nv}$  - одна вертикальная полярная ось порядка  $n$  и  $n$  плоскостей симметрии, проходящих вдоль нее;  
 $C_{nh}$  - одна ось порядка  $n$  (неполярная) и плоскость симметрии, ей перпендикулярная;  
 $D_n$  - одна вертикальная ось порядка  $n$  и  $n$  осей 2-го порядка, перпендикулярных ей;  
 $D_{nh}$  - одна вертикальная ось  $n$ -го порядка,  $n$  плоскостей вдоль нее и плоскость симметрии, ей перпендикулярная;  
 $S_n$  - одна вертикальная зеркально-поворотная ось порядка  $n$  (иногда применяют знак  $C_{ni}$ , где  $i$  - знак инверсионной оси);  
 $V = D_2$  - сочетание трех взаимно перпендикулярных осей 2-го порядка;  
 $V_h = D_{2d}$  - три взаимно перпендикулярные оси 2-го порядка и диагональные плоскости;  
 $T_d$  - оси симметрии тетраэдра и диагональные плоскости;  
 $T_h$  - оси симметрии тетраэдра и координатные плоскости;  
 $O_h$  - оси симметрии октаэдра и координатные плоскости.

#### 4.6. Кристаллографические сингонии и категории

Классы симметрии объединяются в *сингонии* (сходноугольные). *Сингонией* называется группа видов симметрии, обладающих одним или несколькими сходными элементами симметрии при одинаковом числе единичных направлений. В кристаллографии различают всего семь сингоний: *триклинную, моноклинную, ромбическую, тригональную, тетрагональную,*

гексагональную и кубическую. Названия сингоний объясняются следующим образом: в кристаллах триклинной сингонии все три угла между ребрами элементарного параллелепипеда пространственной решетки являются косыми [клино (греч.) - наклонять]. В кристаллах моноклинной сингонии между указанными ребрами имеется лишь один косой угол (два других – прямые). Ромбическая сингония характеризуется тем, что относящиеся к ней простые формы в сечениях, перпендикулярных к двойной оси симметрии, нередко имеют форму ромбов.

Названия "тригональная", "тетрагональная" и "гексагональная" сингонии указывают на типичную симметрию относящихся сюда кристаллов. Тригональная сингония часто называется ромбоэдрической, так как для большинства видов симметрии этой сингонии характерна простая форма, называемая ромбоэдром. Кристаллам кубической сингонии свойственны пространственные решетки, элементарные параллелепипеды которых по форме представляют кубы.

По симметрии и по числу единичных направлений кристаллы делятся на три категории: *высшую, среднюю и низшую*.

Три категории, в свою очередь, разделяются на 7 сингоний.

В табл. 3 сведены элементы симметрии, характерные для всех сингоний.

Таблица 3

Характеристика сингоний

Категория	Сингония	Число единичных направлений	Характерные элементы и их сочетания
<b>Низшая</b> Несколько Е.Н. Нет осей порядка выше 2	Триклинная	Все	C
	Моноклинная	Множество	$P(m)$ ; $L_2(2)$ ; $L_2PC(2/m)$ ;
	Ромбическая	Три	$L_22P(mm2)$ ; $3L_2(222)$ ; $3L_23PC(mmm)$
<b>Средняя</b> Одно Е.Н., совпадающее с единственной осью порядка выше 2	Тригональная	Одно	$L_3(3)$
	Тетрагональная	”	$L_4(4)$
	Гексагональная	”	$L_6(6)$
<b>Высшая</b> Нет Е.Н. Присутствует несколько осей порядка 2	Кубическая	Нет	$4L_3$ (в формуле стоит на втором месте)

Симметрия куба и октаэдра характерна для кристаллов высшей категории.

У кристаллов *высшей категории* нет единичных направлений. У них обязательно есть несколько осей порядка выше, чем 2, в частности четыре оси 3, расположенные как пространственные диагонали куба. Это высоко-симметричные кристаллы. Любому направлению в кристалле высшей категории соответствуют другие симметрично эквивалентные направления. Свойства кристалла в направлениях симметрично эквивалентных должны быть одинаковыми, поэтому анизотропия свойств в кристаллах высшей категории выражена слабее всего. Многие физические свойства (электропроводность, теплопроводность, показатель преломления) в этих кристаллах изотропны, как в аморфных веществах, а анизотропия других свойств (упругость, электрооптический эффект) гораздо слабее, чем у кристаллов других категорий. Внешние формы кристаллов высшей категории, как правило, изомеричны, т.е. развиты примерно одинаково во всех стороны, как куб, октаэдр, тетраэдр.

К *средней категории* относятся кристаллы, у которых есть одно особое направление, а именно: одна ось симметрии порядка выше чем 2 (ось 3, 4 или 6-го порядка, простая или инверсионная). У этих кристаллов анизотропия физических свойств гораздо сильнее, чем у кристаллов высшей категории. Особенно заметно различие свойств вдоль и поперек главной оси симметрии. Характерные формы кристаллов средней категории – призмы, пирамиды и др.

К *низшей категории* относятся кристаллы, у которых нет осей симметрии порядка выше, чем 2, а единичных направлений несколько. Это наименее симметричные кристаллы с ярко выраженной анизотропией свойств.

#### **4.7. Системы осей координат. Установка кристаллов**

Трехмерная система координат в анизотропной среде выбирается в соответствии с симметрией среды. В общем случае – это косоугольные координаты с неодинаковыми масштабными отрезками по осям. Выбор их оправдывается тем, что они согласуются с симметрией кристалла и существенно упрощают его аналитическое описание. В частности, именно в

кристаллографических системах координат можно описать любую грань и любое ребро кристалла тремя простыми целыми числами (закон рациональности параметров). Это описание будет однозначным, если известны правила кристаллографической установки, определяющие положение осей координат (табл. 5).

В кристаллографии пользуются всегда правой системой координат. Оси координат выбираются по осям симметрии или по нормальям к плоскостям симметрии, а если нет ни тех, ни других (в низшей категории), то по ребрам кристаллического многогранника (или по рядам кристаллической решетки).

Классификация кристаллов по сингониям определяется выбором кристаллографической системы координат, или, иначе говоря, элементарной ячейки кристалла (ее так называемой метрики –  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ ; (рис. 9). Разделение кристаллов на категории и сингонии дано в табл. 4, а на рис. 32 приведены формы примитивных элементарных ячеек, соответствующих 7 сингониям. На рис. 33 и в табл. 5 показаны правила установки в кристаллах 7 сингоний.

В *высшей категории* имеется одна сингония – *кубическая*. Это единственная сингония, симметрии которой отвечает обычная декартова система координат:  $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ; элементарная ячейка – куб. У кристаллов кубической сингонии обязательно есть четыре оси 3, расположенные как пространственные диагонали куба.

К *средней категории* относятся три сингонии:

- *тригональная*:

главная ось симметрии 3 или  $\bar{3}$ ;  $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ ;

- *тетрагональная*:

главная ось симметрии 4 или  $\bar{4}$ ;  $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ;

- *гексагональная*:

главная ось симметрии 6 или  $\bar{6}$ ;  $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ .

Главная ось симметрии в этих трех сингониях всегда принимается за ось  $Z$ , оси  $X, Y$  здесь одинаковы ( $a = b$ ), поэтому метрика кристаллов средней категории характеризуется отношением  $c/a$ , которое является материальной константой вещества.

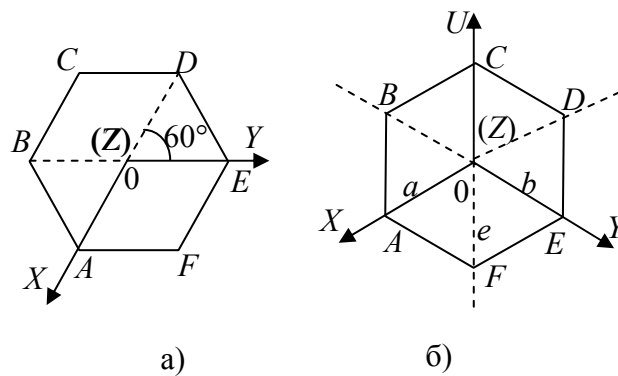
Особое замечание нужно сделать о гексагональной и тригональной сингониях.

Для них применяют одинаковую систему координат: единст-



венная ось  $3$  или  $\bar{3}$  (тригональная);  $6$  или  $\bar{6}$  (гексагональная) принимается за ось  $Z$ , составляя между собой угол  $\gamma = 120^\circ$ . По симметрии удобно добавлять к ним четвертую координатную ось  $U$ , тоже расположенную в плоскости, перпендикулярной оси  $Z$  и под углом  $120^\circ$  к  $X$  и  $Y$  (рис. 33).

В трехосной системе координат одинаковые грани призмы занимают различные положения по отношению к горизонтальным координатным осям: грани  $AF$ ,  $BC$ ,  $CD$ ,  $EF$ , будучи параллельны одной из координатных осей, пересекают другую координатную ось, а грани  $AB$  и  $DE$  пересекают обе координатные оси. Поскольку отрезки, отсекаемые гранями на осях  $OX$  и  $OY$ , равны  $a$ , символы граней  $AF$ ,  $BC$ ,  $CD$ ,  $EF$  будут:  $h:k:l = \frac{1}{a} : \frac{1}{\infty} : \frac{1}{\infty} = 1 : 0 : 0$  или  $(100)$ , а символы граней  $AB$  и  $DE$ :  $h:k:l = \frac{1}{a} : \frac{1}{-a} : \frac{1}{\infty} = 1 : \bar{1} : 0$  или  $(1\bar{1}0)$  для  $AB$  и  $(\bar{1}10)$  для  $DE$ .



**Рис. 31.** Индексирование граней гексагонального кристалла: а – в трехосной системе координат; б – в четырехосной

Получается, что различные грани одной и той же простой формы описываются разнотипными символами. От этого неудобства можно избавиться, введя четвертую координатную ось  $U$ , которая составляет равные углы ( $120^\circ$ ) с осями  $X$  и  $Y$  и перпендикулярна оси  $Z$  (см. рис. 31, б). Для описания грани в четырехосной координатной системе используется четверка параметров  $a, b, e, c$ , причем  $a=b=e \neq c$ , а в символ плоскости или направления добавляется соответствующий четвертый индекс  $\bar{i}$ , определяемый из соотношения  $h : k : i : l = \frac{1}{a} : \frac{1}{b} : \frac{1}{e} : \frac{1}{c}$  (индекс  $i$  отвечает четвертой дополнительной оси).

Таблица 4

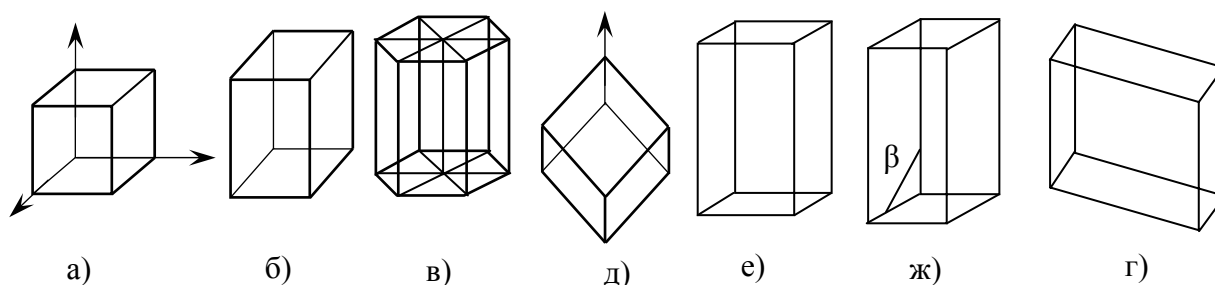
## Распределение 32 классов по сингониям и категориям

Категория	Сингония	Классы симметрии						
		Примитивный	Центральный	Планальный	Аксиальный	Плантаксиальный	Инверсионно-примитивный	Инверсионно-планальный
Низшая	Триклинная	1	2 C (T)	-	-	-	-	-
	Моноклинная	-	-	3 P (m)	4 L <sub>2</sub> (2)	5 L <sub>2</sub> PC (2/m)	-	-
	Ромбическая	-	-	6 L <sub>2</sub> 2P (mm2)	7 3L <sub>2</sub> (222)	8 3L <sub>2</sub> 3PC (mmm)	-	-
Средняя	Тригональная	9 L <sub>3</sub> (3)	10 L <sub>3</sub> C ( $\bar{3}$ )	11 L <sub>3</sub> 3P (3m)	12 L <sub>3</sub> 3L <sub>2</sub> (32)	13 L <sub>3</sub> 3L <sub>2</sub> 3PC (3/m)	-	-
	Тетрагональная	14 L <sub>4</sub> (4)	15 L <sub>4</sub> PC (4/m)	16 L <sub>4</sub> 4P (4mm)	17 L <sub>4</sub> 4L <sub>2</sub> (422)	18 L <sub>4</sub> 4L <sub>2</sub> 5PC (4/mmm)	19 L <sub>i4</sub> ( $\bar{4}$ )	20 L <sub>i4</sub> 2L <sub>2</sub> 2P ( $\bar{4}2m$ )
	Гексагональная	21 L <sub>6</sub> (6)	22 L <sub>6</sub> PC (6/m)	23 L <sub>6</sub> 6P (6mm)	24 L <sub>6</sub> 6L <sub>2</sub> (622)	25 L <sub>6</sub> 6L <sub>2</sub> 7PC (6/mmm)	26 L <sub>i6</sub> =L <sub>3</sub> P ( $\bar{6}$ )	27 L <sub>i6</sub> 3L <sub>2</sub> 3P= =L <sub>3</sub> 3L <sub>2</sub> 4P (6m2)
Высшая	Кубическая	28 4L <sub>3</sub> 3L <sub>2</sub> (23)	29 4L <sub>3</sub> 3L <sub>2</sub> 3PC (m3)	30 4L <sub>3</sub> 3L <sub>2</sub> 6P ( $\bar{4}3m$ )	31 3L <sub>4</sub> 4L <sub>3</sub> 6L <sub>2</sub> (432)	32 3L <sub>4</sub> 4L <sub>3</sub> 6L <sub>2</sub> 9PC (m3m)	-	-

Для других граней призмы получим  $BC$  ( $0\bar{1}10$ ),  $CD$  ( $\bar{1}010$ ),  $DE$  ( $\bar{1}100$ ),  $EF$  ( $01\bar{1}0$ ) и  $AF$  ( $10\bar{1}0$ ). Таким образом, применение четырехосной координатной системы позволяет описать грани одной простой формы однотипными символами  $\{1100\}$ . Поскольку геометрия кристалла исчерпывающе описывается и в трехосной системе координат, а четвертый индекс введен только для удобства, этот индекс всегда зависит от первых двух:  $i = -(h+k)$  или  $i+h+k = 0$ .

Примитивная ячейка в такой системе координат – прямоугольная призма; ее основание – ромб с углами  $120^\circ$ . Три такие призмы вместе составляют шестигранную призму, уже не примитивную.

Для кристаллов тригональной сингонии можно также выбирать элементарную ячейку в форме ромбоэдра (рис. 32, д), который удобно представить как куб, равномерно растянутый или сжатый вдоль одной из его пространственных диагоналей, так что  $a = b = c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ . Такая система координат называется ромбоэдрической. Эта же пространственная диагональ, которая оказывается единственной осью симметрии  $3$  или  $\bar{3}$ , принимается за ось  $Z$ .



**Рис. 32.** Формы примитивных ячеек семи сингоний: а - кубическая, б - тетрагональная, в - гексагональная и тригональная (три примитивные ячейки вместе составляют шестигранную призму), г - триклинная, д - ромбоэдрическая, е - ромбическая, ж - моноклинная

К *низшей категории* относятся три сингонии: *ромбическая, моноклинная и триклинная*.

*Ромбической* (орторомбической) сингонии ( $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) соответствует прямоугольная система координат, но осевые отрезки неодинаковы, причем обязательно условие  $c < a < b$ . Элементарная ячейка – "кирпичик". Оси координат проходят вдоль осей  $2$  или нормальны к плоскостям симметрии.

В *моноклинной* сингонии ( $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ ) примитивная

ячейка – параллелепипед с одним косым углом. Ось  $Y$  расположена вдоль оси 2 или перпендикулярна  $m$ , оси  $X, Y$  расположены в плоскости, перпендикулярной оси  $Z$ , но их взаимное расположение и угол между ними не заданы симметрией кристалла. Они выбираются по ребрам кристалла.

Иногда принимается другое расположение осей, так называемая вторая установка моноклинной сингонии: ось 2 или нормаль к  $m$  – вдоль  $Z$ ; соответственно меняются расположения остальных осей и индексы граней и ребер.

В *триклинной* сингонии ( $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ ) примитивная ячейка самая несимметричная. Все оси координат не заданы элементами симметрии, а выбираются по ребрам кристалла при обязательном условии  $c < a < b$ .

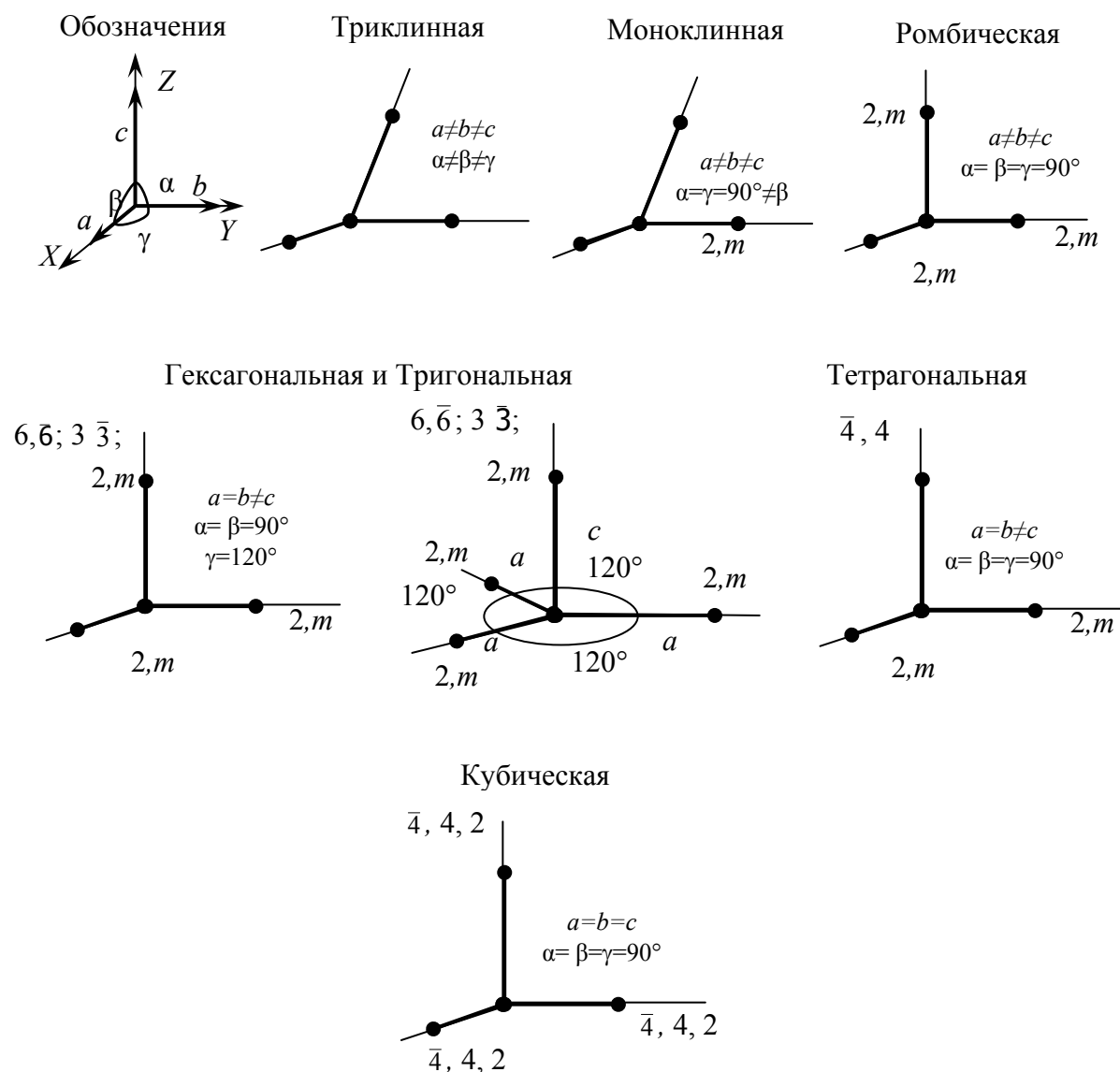


Рис. 33. Кристаллографические системы координат и правила установки кристаллов

Для каждой сингонии надо знать установленный условный порядок расположения осей координат – так называемые правила кристаллографической установки (см. табл. 5 и рис. 33), потому что от расположения осей зависят кристаллографические индексы. Если изменить установку, придется менять индексы всех плоскостей и направлений кристалла. Для того чтобы разные исследователи могли описывать кристалл одинаковыми символами, введены правила кристаллографической установки.

### **Вопросы и задания для самоконтроля**

1. Какие преобразования необходимо совершить с многогранником, чтобы доказать его симметричность?
2. Какие элементы симметрии многогранника вы знаете?
3. Что называется плоскостью симметрии?
4. Определить число плоскостей симметрии у фигур, изображенных на рис. 29.
5. Что называется центром инверсии?
6. По какому признаку обнаруживается наличие у многогранника центра инверсии? Есть ли центр инверсии у фигур, изображенных на рис. 29 ?
7. Что называется простой осью симметрии, элементарным углом поворота, порядком оси?
8. Какие оси симметрии возможны в кристаллах?
9. Что такое главная ось многогранника?
10. Как могут располагаться оси  $L_2$  относительно главной оси?
11. Что такое единичное направление?
12. Существуют ли единичные направления у фигур, изображенных на рис. 29?
13. Какие оси симметрии называются инверсионными? Как определить их порядок?
14. Каков порядок записи элементов симметрии кристаллографических многогранников (формула симметрии)?
15. Записать формулы симметрии для фигур, изображенных на рис. 29.
16. Что называется точечной группой симметрии?
17. Что называется видом симметрии? Какие виды симметрии вы можете назвать?

Таблица 5

## Кристаллографические категории и сингонии. Установка кристаллов

Категория	Характеристики						
	Кол-во Е.Н.	Сингония	Оси координат	Характерная симметрия	Принятое расположение осей	Форма элементарной ячейки	Характерные параметры
Низшая	Несколько	Триклинная	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma = 90^\circ$	Ось 1 или $\bar{1}$	По ребрам кристалла	Косоугольный параллелепипед	$a, b, c,$ $\alpha, \beta, \gamma$
		Моноклинная	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	Ось 2 или плоскость $m$	Ось $Y \parallel$ оси 2 или перпендикулярна $m$	Прямая призма (в ее основании - параллелограмм)	$a, b, c, \beta$
		Ромбическая	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Три оси 2 или три плоскости $m$	Оси $X, Y, Z \parallel$ оси 2 или перпендикулярны $m$	Прямоугольный параллелепипед	$a, b, c$
Средняя	Одно	Тригональная	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	Ось 3 или $\bar{3}$	Главная ось вдоль $Z$ , остальные – в плоскости $XY$	Призма (в ее основании – ромб с углом $120^\circ$ )	$c/a$
		Гексагональная		Ось 6 или $\bar{6}$ ;		-	
		Тетрагональная	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Ось 4 или $\bar{4}$		Призма с квадратным основанием	
Высшая	Нет	Кубическая	$a = b = c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Четыре оси 3	Оси $X, Y, Z \parallel$ трем взаимно перпендикулярным осям 4 или $\bar{4}$ , или 2	Куб	$a$

18. Сколько существует сингоний и категорий в кристаллографии?
19. Какие виды симметрии содержат центр инверсии, плоскости симметрии?
20. Какие виды симметрии содержат центр инверсии, инверсионные оси, только оси симметрии?
21. Определить вид симметрии, сингонию и категорию у фигур, изображенных на рис. 29.
22. Отыскать согласно теоремам порождающие и порожденные элементы симметрии у фигур на рис. 29.
23. Установить фигуры на рис. 29 по правилам для данной сингонии.
24. Записать формулу симметрии для фигур на рис. 29 по правилам международной символики и символами Шенфлиса.
25. Каковы правила установки кристаллов низшей и высшей категорий?
26. Каковы правила установки кристаллов средней категории?
27. Определить символы граней у фигуры на рис. 29.

## ГЛАВА 5. ФОРМА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МНОГОГРАННИКОВ

Изучение внешней формы кристаллов началось прежде изучения симметрии, однако только после известного завершения этого учения (вывод 32 видов симметрии) появилась надежная основа для создания геометрического учения о внешней форме кристаллов. Основным понятием его является понятие простой формы.

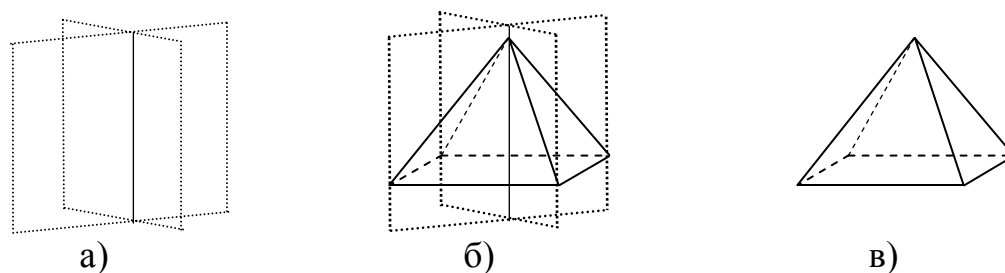
*Простой* формой называется многогранник, который может быть получен из одной грани с помощью элементов симметрии.

Простые формы могут быть *общими* и *частными* в зависимости от того, как расположена исходная грань по отношению к элементам симметрии. Если она расположена косо, т.е. в общем положении, то и простая форма, полученная из нее, будет общей. Если же исходная форма расположена параллельно или перпендикулярно к элементам симметрии, то получается простая форма.

Так, например, основание пирамиды (рис. 34) является частной простой формой, ибо эта грань перпендикулярна  $L_2$  и обеим плоскостям симметрии, и вращение вокруг  $L_2$  дает совмещение ее самой с собой.

Эта частная простая форма состоит из одной грани и называется моноэдром. Название простых форм, как правило, происходит от греческих слов: гония – угол; пинакое – доска; эдра – грань; клинос – наклонный; скаленос – косою, неровный; трапезос – четырехугольник; морфо – форма, образ, вид; геми – половина; 1 – моно, 2 – ди, 3 – три, 4 – тетра, 5 – пента, 6 – гекса, 7 – гепта, 8 – окта, 10 – дека, 12 – додека.

Простые формы могут быть как замыкающими целиком пространство (*закрытые* формы), так и *открытыми*, не замыкающими пространство со всех сторон. Одна открытая простая форма замкнутого многогранника образовать не может. Кристалл в этих случаях огранен гранями нескольких простых форм, составляющих комбинацию простых форм. Так, например, кристалл на рис. 34,в представляет собой комбинацию двух простых форм: ромбической пирамиды и моноэдра, первая состоит из четырех граней, вторая – из одной. В отличие от открытой, закрытая форма может одна образовывать кристаллический многогранник. Число типов простых форм равняется 47: 7 – в низшей, 25 – в средней и 15 в высшей категориях.



**Рис. 34.** Получение простой формы из одной грани с помощью элементов симметрии: а - элементы симметрии в пространстве, б - получение ромбической пирамиды, в - комбинация ромбической пирамиды с моноэдром

Названия большей части простых форм низшей и средней категорий содержат 2 признака: первый указывает на форму основания, второй – на общее название фигуры (призма, пирамида, дипирамида). Основанием таких фигур может служить один из правильных многоугольников, изображенных на рис. 36. Названия простых форм кубической сингонии даны по следующему принципу: первая часть слова (тригон, тетрагон, пентагон) характеризует очертание грани данной формы (тригон = три + гон = треугольник), вторая часть слова (тритетраэдр - триоктаэдр) указывает: а) от какой простой (материнской формы) формы данная форма является произ-



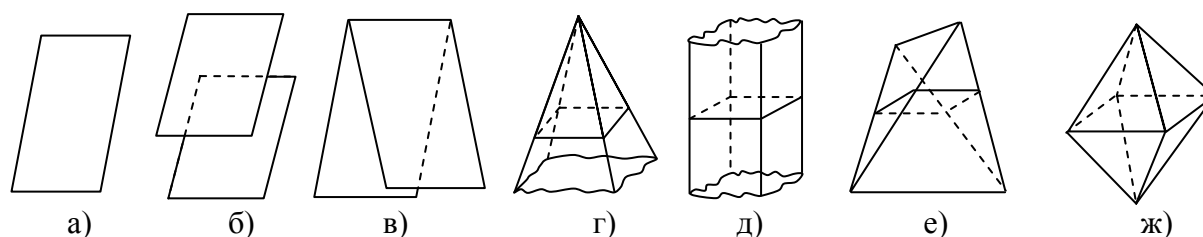
водной; б) сколько граней данной формы расположено на каждой грани материнской формы; в) чему равно число граней данной формы.

### 5.1. Простые формы низших сингоний

Простые формы удобно рассматривать в порядке увеличения числа их граней. На рис. 35 изображены все простые формы кристаллов низших сингоний.

Из всех семи простых форм кристаллов низшей категории только две закрытые – *ромбические тетраэдр* (рис. 35,е) и *дипирамида* (рис. 35,ж), остальные – открытые.

Форма граней одной и той же простой формы в зависимости от комбинации может сильно варьировать, поэтому она не является характерным признаком простой формы.



**Рис. 35.** Простые формы низших сингоний: а - моноэдр, б – пинакоид, в – диэдр, г – ромбическая пирамида, д – ромбическая призма, е – ромбический тетраэдр, ж – ромбическая дипирамида

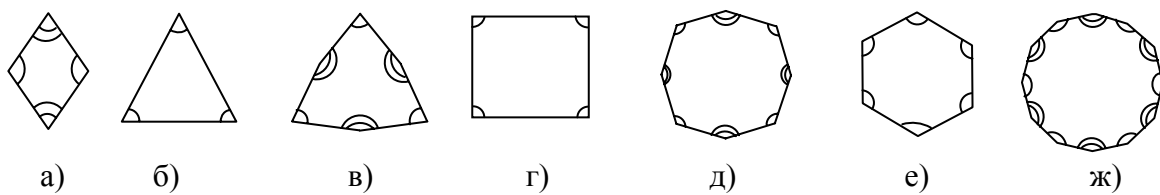
Так, например, *ромбическая пирамида* (рис. 35,г), комбинирующаяся с одним *моноэдром* (рис. 35,а), имеет треугольные грани, а в комбинации с двумя моноэдрами (рис. 35,д) они четырехугольные. Для простой формы *характерными* являются число граней и ориентировка их друг к другу и элементам симметрии.

### 5.2. Простые формы средних сингоний

Как было сказано выше, кристаллы средних сингоний характеризуются наличием одной оси высшего порядка, поэтому сечение простых форм средних сингоний будет иметь эти же оси.

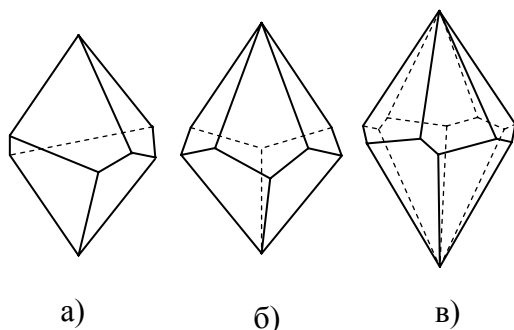
Типы таких сечений показаны на рис. 36, где а - ромб, б - тригон

(равносторонний треугольник), в - дитригон (удвоенный равносторонний треугольник), г - тетрагон (квадрат), д - дитетрагон (удвоенный квадрат), е - гексагон (правильный шестиугольник), ж - дигексагон (удвоенный шестиугольник). В зависимости от сечения получаем 6 призм: *тригональную, дитригональную, тетрагональную, дитетрагональную, гексагональную и дигексагональную*. Если исходной геометрической формой будет *пирамида* или *дипирамида*, то соответственно получаем следующие простые формы: *тригональная, дитригональная, тетрагональная* и т.д. *пирамиды* или *дипирамиды*.

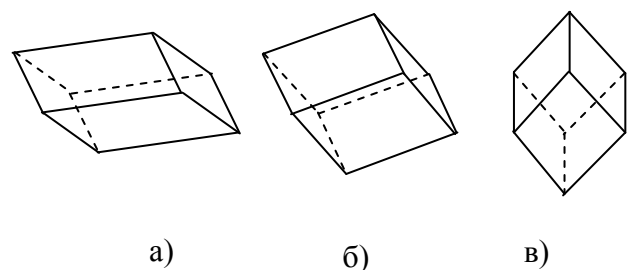


**Рис. 36.** Формы оснований призм, пирамид и дипирамид

Кроме этих 18 простых форм, в средних сингониях встречаются еще и другие. На рис. 37 изображены три *трапецоэдра*: *тригональный* (а), *тетрагональный* (б) и *гексагональный* (в). Эти фигуры отличаются от соответствующих *дипирамид* тем, что нижняя половина их находится не точно под верхней, а смещена относительно нее на некоторый угол. Угол смещения  $\varphi$  произвольный. Он может быть осуществлен по часовой стрелке или против. Соответствующие трапецоэдры при одинаковых по величине, но разных по направлению углах  $\varphi$  отличаются друг от друга как левая и правая рука и называются соответственно левыми и правыми. Такие фигуры в кристаллографии называются *энантиоморфными*.



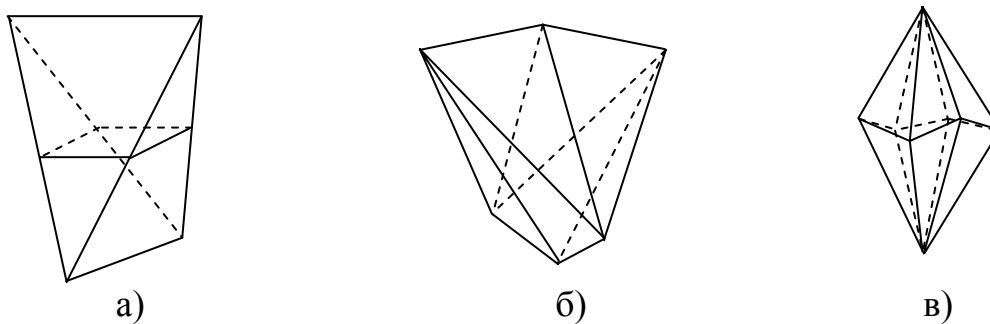
**Рис. 37.** Трапецоэдры, все левые



**Рис. 38.** Тупой (а) и острый (в) ромбоэдры, получающиеся сжатием и растяжением куба (б) по оси третьего порядка

Следующая простая форма, которую мы рассмотрим, называется *ромбоэдром*. Он похож на *трапецоэдр*, но отличается от него тем, что нижние его грани располагаются как раз посередине между верхними и наоборот. Эта фигура может быть получена из куба (рис. 38,б) путем деформации его вдоль одной из осей  $L_3$ .

Встречается в средних сингониях и тетраэдр, но, в отличие от ромбического (см. рис. 35,г), он имеет квадратное сечение (рис. 39,а). В результате удвоения каждой грани тетраэдра получаются *тетрагональный* и соответственно *гексагональный скаленоэдры*. (рис. 39,б и в).



**Рис. 39.** Тетрагональный тетраэдр (а) и скаленоэдры тетрагональный (б) и гексагональный (в)

Кроме перечисленных здесь 25 простых форм, в средних сингониях могут встречаться *моноэдр* и *пинакоид*, описанные ранее. В средних сингониях они всегда являются частными формами, грани которых перпендикулярны к главным осям.

### 5.3. Простые формы кубической сингонии

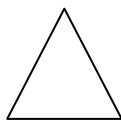
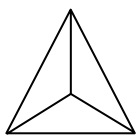
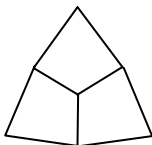
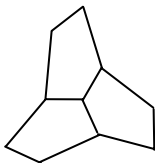
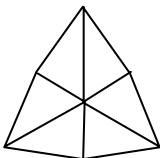
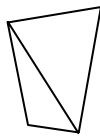
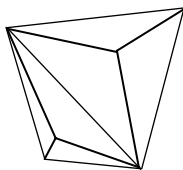
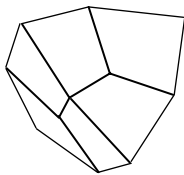
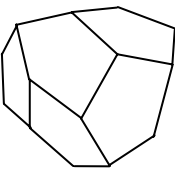
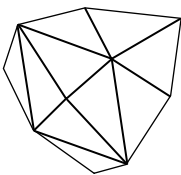
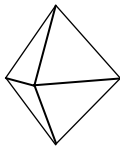
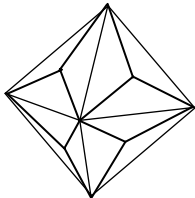
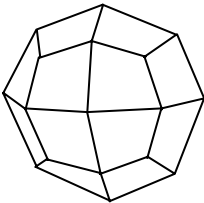
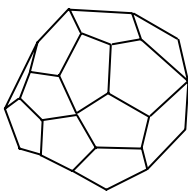
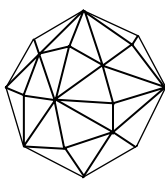
В кубической сингонии могут быть только свои специфические простые формы. Ни одна из простых форм низшей или средней категории не встречается в кубических кристаллах. Точно так же ни одна простая форма кубической сингонии не встречается в кристаллах других сингоний.

Тетраэдр кубической сингонии отличается от тетрагонального и ромбического тетраэдра тем, что его грани являются равносторонними треугольниками, тогда как у тетрагонального тетраэдра они являются равнобедренными, а у ромбического – произвольными треугольниками с тремя неравными ребрами.

Если взять за исходные простые формы тетраэдр и октаэдр, то можно получить ряд производных простых форм (табл. 6).

Таблица 6

Простые формы кубической сингонии, производные от тетраэдра и октаэдра

		Форма граней				
						
Исходная форма	Октаэдр					
	Тетраэдр	Тригонритетраэдр	Тетрагонритетраэдр	Пентагонритетраэдр	Гексатетраэдр	
	Тетраэдр					
	Октаэдр	Тригонтриоктаэдр	Тетрагонтриоктаэдр	Пентагонтриоктаэдр	Гексаоктаэдр	

В верхней строке показаны формы граней. Первой изображена грань правильного (кубического) *тетраэдра* – равносторонний треугольник. Если вместо одной грани появляются три, то фигура называется *тритетраэдр*, если шесть – *гексатетраэдр*. Так как *тритетраэдров* может быть несколько, то перед названием указывается форма каждой из получающихся граней. Грани *тритетраэдров* могут быть треугольные, четырехугольные и пятиугольные, соответственные фигуры, имеющие такие грани, получают название *тригон-тритетраэдр*, *тетрагон-тритетраэдр* и *пентагон-тритетраэдр*.

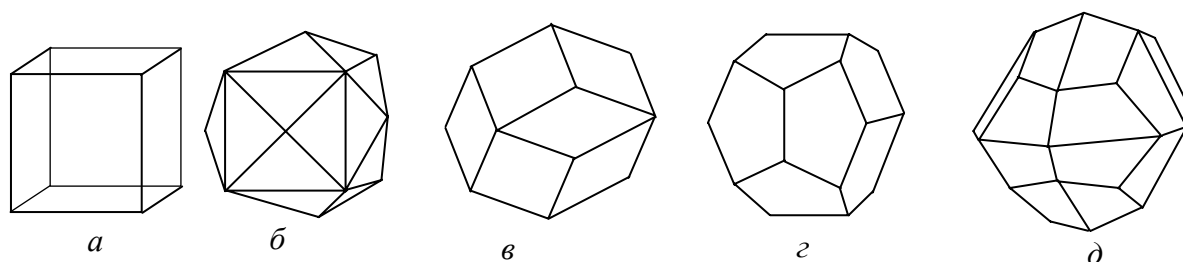
Те же самые по форме грани могут быть и у *октаэдров* (нижняя

строка). Их названия получаются таким же образом, как и для тетраэдров. Соответственно получим следующие 5 простых форм кубической сингонии: *октаэдр*, *тригон-триоктаэдр*, *тетрагон-триоктаэдр*, *пентагон-триоктаэдр* и *гексаоктаэдр*.

Общее число граней у всех простых форм легко может быть высчитано, если учитывать их название.

*Тетраэдр* и *октаэдр* имеют соответственно 4 и 8 граней, так как тетра по-гречески – 4, окта – 8, а эдр – грань. Все *тритетраэдры* будут иметь по 12 граней (3Ч4), а *триоктаэдры* – по 24 (3Ч8). *Гексатетраэдр* также имеет 24 грани (6Ч4), а *гексаоктаэдр* – 48. Это максимальное число граней, которое может иметь простая форма (табл. 7).

Кроме этих десяти простых форм в кубической сингонии может быть еще 5: *куб* (или *гексаэдр*), *тетрагексаэдр* (или "*пирамидальный куб*") (рис. 40, а и б) и три додекаэдра (рис. 40, в, г, д).



**Рис. 40.** Куб (гексаэдр) (а) и тетрагексаэдр (б), ромбододекаэдр (в), пентагондодэкаэдр (г) и дидодекаэдр (д)

Додека – по-гречески 12, додекаэдр – двенадцатигранник. Если форма грани у додекаэдра ромб (рис. 40, в), фигура называется *ромбическим додекаэдром* (или *ромбододекаэдром*), если пятиугольник (г) – *пентагондодэкаэдром*. В результате удвоения каждой грани пентагонального додекаэдра получается 24-гранник (рис. 40, д), называющийся *дидодекаэдром*. *Тетраэдр*, *куб*, *октаэдр*, *ромбододекаэдр* и *пентагондодэкаэдр* являются важнейшими простыми формами кристаллов кубической сингонии. Остальные формы встречаются значительно реже.

#### 5.4. Комбинированные формы кристаллов

При росте кристаллов чаще образуются не простые формы, а их сочетания, комбинации.

*Комбинированной формой кристалла* называют форму, состоящую из двух или более простых форм, соединенных в единый многогранник посредством элементов симметрии. Однако простые формы кристаллов не могут комбинироваться как угодно. На этот счет имеется жесткое правило: комбинируются между собой простые формы, принадлежащие лишь одной и той же сингонии. Исключением являются простые формы двух родственных сингоний – тригональной и гексагональной, которые могут образовывать совместные комбинации.

Таблица 7

К определению простых форм кристаллов кубической сингонии в комбинированных многогранниках

Названия простых форм кубической сингонии	Количество одинаковых граней	Между какими осями симметрии расположена центральная нормаль к любой грани данной простой формы
Гексаэдр	6	Совпадает с $L_4$
Тригонтетрагексаэдр	24	В створе между $L_4$ и $L_2$
Тетраэдр	4	Совпадает с $L_3$
Тригонтетраэдр	12	В створе между $L_3$ и $L_2$
Тетрагонтригонтетраэдр	12	В створе между $L_3$ и $L_2$
Тригонгексаэдр	24	Расположена между $L_2 -L_3 -L_3$
Пентагонтригексаэдр	12	Между $L_2 -L_3 -L_3$
Октаэдр	8	Совпадает с $L_3$
Тригонтриоктаэдр	24	В створе между $L_2$ и $L_3$
Тетрагонтриоктаэдр	24	В створе между $L_3$ и $L_4$
Пентагонтриоктаэдр	24	Между $L_4 -L_3 -L_2$ , нет $P$ и $C$
Гексаоктаэдр	48	Единственный кристалл, имеющий 48 граней
Ромбододекаэдр	12	Совпадает с $L_2$
Пентагондододекаэдр	12	Между $L_2 -L_2$
Дидододекаэдр	24	Между $L_3 -L_2 -L_2$

Анализируя комбинированные формы, следует иметь в виду, что сложный многогранник содержит столько простых форм, сколько различных сортов граней (по величине и форме) в нем обнаруживается. Далее, форма грани сама по себе не характеризует простую форму, так как конфигурация граней, принадлежащих к различным простым формам в комбинированной модели, обычно искажается взаимопересечениями ( и отсече-

ниями) граней. Особенно трудно при этих обстоятельствах анализировать простые формы, образующие комбинированные многогранники кубической сингонии. Облегчить такой анализ могут знания о том, сколько граней содержит каждая простая форма кубической сингонии и как расположены ее грани по отношению к ведущим элементам симметрии (обычно осям симметрии).

### **Вопросы и задания для самоконтроля**

1. Что такое простая форма?
2. Чем отличаются открытые и закрытые простые формы?
3. Какие вам известны призмы, пирамиды, дипирамиды?
4. Какие вы знаете трапецоэдры? Каковы их характерные признаки?
5. Как можно представить образование ромбоэдров, скаленоэдров?
6. Перечислите простые формы, содержащие: а) одну; б) две; в) три; г) четыре; д) шесть граней?
7. Назовите двенадцатигранники высшей категории.
8. Перечислите все простые формы, имеющие а) 12; б) 24; в) 48 граней.
9. Чем отличаются тригональный трапецоэдр, тригональная дипирамида и ромбоэдр?
10. Чем отличаются ромбический, тетрагональный и кубический тетраэдр?
11. Сопоставьте простые формы: а) пентагондодекаэдр и ромбододекаэдр; б) тетрагонтриоктаэдр и дидодекаэдр; в) ромбододекаэдр и ромбоэдр.
12. Что такое комбинация простых форм?
13. Как определить число простых форм, образовавших комбинацию?
14. Можно ли идентифицировать простую форму в комбинации по очертаниям граней?
15. Перечислите основные правила распределения простых форм по категориям и сингониям.
16. Могут ли у кристаллического многогранника быть несколько разных одноименных простых форм?
17. Почему в ромбической сингонии невозможна тетрагональная призма (пирамида)?
18. Могут ли сочетаться: а) тетрагональная призма и тетрагональный

трапецоэдр; б) тетрагональная призма и ромбический тетраэдр; в) ромбододекаэдр и пентагондододекаэдр; г) дидододекаэдр и тетраэдр; д) три пинакоида; е) гексагональная дипирамида и тетрагональная призма; ж) дитригональная призма и моноэдр; з) гексаэдр и тригональная пирамида; и) ромбическая призма и диэдр; к) гексагональная дипирамида и дитригональная призма?