

А. В. ШУБНИКОВ, Е. Е. ФЛИНТ и Г. Б. БОБИЙ

**ОСНОВЫ  
КРИСТАЛЛОГРАФИИ**

548 (075)

548  
Ш-95

А. В. ШУБНИКОВ, Е. Е. ФЛИНТ и Г. Б. БОКИЙ

# ОСНОВЫ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

Под редакцией проф. А. В. ШУБНИКОВА

Утверждено Всесоюзным Комитетом по делам высшей школы при СНК СССР в качестве учебного пособия для геологических и геолого-разведочных специальностей высших технических учебных заведений и университетов



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР  
МОСКВА 1940 ЛЕНИНГРАД

## ПРЕДИСЛОВИЕ

При составлении настоящего учебника мы стремились дать настолько разнообразный материал, чтобы он мог быть использован при изучении кристаллографии студентами различных специальностей по различным программам.

В нашу задачу частично входило выпуском книги помочь преподавателям при выборе материала для лекций и для дальнейшего усовершенствования программ преподавания кристаллографии и, быть может, для составления новых, лучших учебников, приспособленных для специализации в одной определенной области знания.

Мы взяли на себя смелость изложить предмет кристаллографии в новом аспекте, разделив ее на части в соответствии с характером симметрии описываемых свойств кристаллов. По нашему мнению, такое изложение более отвечает духу кристаллографии и способствует устранению того разрыва, который давно наметился между геометрической ее частью и другими отделами.

Первая часть, написанная А. В. Шубниковым (первая половина) и Г. Б. Бокием (вторая половина), содержит в концентрированном виде тот относящийся, главным образом, к скалярным свойствам кристаллического вещества материал, который обычно разбросан в форме добавлений второстепенного значения в курсах физической химии.

Вторая часть написана целиком Е. Е. Флинтом и содержит в себе обычный материал старой геометрической кристаллографии, т. е. учение о внешней форме кристаллов. Новым здесь в основном является то, что учение о форме излагается в тесной связи с учением о росте кристаллов, поскольку форма кристалла есть индикатриса его скоростей роста.

Третья часть содержит учение о структуре кристаллов. Первая ее треть (пространственная решетка) написана совместно Г. Б. Бокием и А. В. Шубниковым; вторая треть (пластичность и хрупкость и отчасти пространственные группы) написана А. В. Шубниковым; остальное (описание тонкой структуры кристаллов) написано Г. Б. Бокием. Эта часть содержит довольно много материала, впервые помещаемого в учебник. Мы не включили в третью часть изложение методики рентгеноструктурного анализа, полагая, что с этим явным недостатком издания до известной степени можно мириться, имея в виду, что на русском языке имеется несколько довольно объемистых книг по структурному анализу.

Четвертая часть написана целиком А. В. Шубниковым; первая ее половина содержит старый материал физической кристаллографии, до сих пор не излагавшийся в русских учебниках и лишь в последнее время обративший на себя внимание широких кругов исследователей благодаря замечательным практическим его применениям (теория упругости, пьезоэлектричество). В этой части мы впервые делаем попытку введения в учебник кристаллографии элементов тензорного исчисления. Новым является также и то, что в этой части кристалл трактуется как непрерывная среда, что дает возможность расширить число точечных кристаллографических групп симметрии с 32 до 39.

Пятая часть написана целиком А. В. Шубниковым; в ней описываются свойства псевдокристаллических образований. В этой части затрагиваются вопросы, относящиеся к тем смежным с кристаллографией областям знания, в которых метод кристаллографии мог бы быть с успехом использован.

В шестую часть, по нашей идее, следовало бы включить все методики кристаллографического исследования. Сюда, в частности, следовало бы отнести и методику рентгенографического исследования. Недостаток места не позволил нам надлежащим образом развить эту часть. В ней, относящееся к оптическим методам написано Г. Б. Бокеем; все остальное (гониометрия, проекции) — Е. Е. Флинтом.

В заключение выражаем благодарность Н. В. Белову за прочтение глав, относящихся к структуре кристаллов, и сделанные ценные указания.

При составлении учебника мы пользовались многими источниками и особенно следующими книгами:

1. Карандеев В. В. Кристаллооптика, 1913.
2. Evans R. C. An introduction to Crystal Chemistry. 1939.
3. Groth P. Elemente der physikalischen und chemischen Kristallographie. 1921.
4. Voigt W. Lehrbuch der Kristallphysik, 1928.
5. Wooster W. A. A Text Book on Crystal Physics. 1938.

Москва,  
июль 1940 г.

*Авторы.*

**Предмет кристаллографии.** Кристаллография занимается изучением многообразия кристаллов, как ботаника, зоология и химия изучают многообразия растений, животных и химических соединений. Стремясь к установлению общих законов многообразия кристаллов, к выявлению признаков единства в этом многообразии, кристаллография исследует конкретно: 1) свойства одиночных кристаллов и кристаллических агрегатов различных веществ, 2) явления, протекающие в кристаллической среде, 3) взаимодействие между кристаллом и окружающей средой, 4) изменения, претерпеваемые кристаллом под влиянием тех или иных воздействий. С целью обобщения конкретных данных, относящихся к кристаллам различных веществ, кристаллография разрабатывает специфические методики для определения веществ по кристаллической форме, структуре, оптическим свойствам и т. д. и ищет пути для рациональной классификации кристаллов.

**Метод кристаллографии.** Для своего развития кристаллография пользуется диалектическим методом, общим для всех наук и специфическим для каждой из них. Главнейшим свойством всякого кристалла, как представителя всего многообразия кристаллов, является симметрия. Симметрия проявляется во внешней форме кристалла, в его структуре, в физических явлениях, протекающих в кристаллах, во взаимодействии кристалла и окружающей среды, в изменениях, претерпеваемых кристаллом под влиянием внешних воздействий. Особенность кристаллографического метода состоит в последовательном применении принципа симметрии во всех случаях, когда это оказывается возможным. Этот метод отнюдь не вытекает из чисто геометрического учения о симметрии, имеющего дело с фигурами, лишенными каких бы то ни было физических свойств. В кристаллографии, наоборот, всегда предполагается, что „фигуры“, „пространства“ или „поля“, реальные и воображаемые, наделены вполне определенными физическими свойствами. Благодаря широкому применению принципа симметрии кристаллография занимает положение самостоятельной науки, связанной с другими науками частичным совпадением задач и предмета исследований в конкретных вопросах.

**Положение кристаллографии среди других наук.** Отношение кристаллографии к другим наукам может быть в грубых чертах изображено следующей схемой:



Связь кристаллографии с математикой имеет односторонний характер: кристаллография многое заимствует от математики, в свою очередь не оказывая заметного влияния на развитие последней. Более тесно связана кристаллография с физикой и химией. Эта связь имеет двусторонний характер: от физики кристаллография получает больше, чем ей дает; от химии, наоборот, получает меньше, чем ей дает. Связь кристаллографии с минералогией, петрографией и металлургией опять имеет односторонний характер: этим наукам кристаллография дает несравненно больше, чем от них получает. Разумеется, что перечисленными шестью науками не исчерпывается список дисциплин, имеющих то или иное отношение к кристаллографии. В последнее время все больше и больше крепнет связь кристаллографии с техникой.

**Разделение кристаллографии.** В настоящей книге кристаллография делится на пять частей в соответствии с требованиями принципа симметрии, положенного нами в основу изложения предмета. В первую часть входит рассмотрение скалярных, объемных свойств кристаллов — свойств, не требующих представления о симметрии. В этой части кристаллография больше занимается изучением кристаллического вещества, нежели самих кристаллов, и в значительной мере перекрывается физической химией и молекулярной физикой. Во вторую часть входит рассмотрение свойств и явлений, обладающих симметрией конечных фигур. В этой части кристалл рассматривается как „индивидуум неорганической природы“, как неделимое ограниченных размеров, как неоднородное, но закономерно построенное тело, подчиняющееся законам точечной симметрии. В третью часть входит рассмотрение кристалла как бесконечной прерывной среды (дисконтинуума), как симметричной совокупности атомов и ионов. В четвертой части кристалл трактуется как симметричная непрерывная среда (континуум). Наконец, в пятую часть входит рассмотрение таких кристаллических и некристаллических образований, которые не укладываются в рамки представлений, развиваемых в предшествующих частях; в частности здесь рассматриваются такие образования, которые обладают симметрией сред прерывных в одном и непрерывных в другом направлении (семиконтинуумов). Из педагогических соображений мы выделяем в особую шестую часть учебника методики кристаллографических исследований, составляющие основу прикладной кристаллографии.

# Ч А С Т Ь I

## КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО

### ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

**Кристаллическое вещество.** Из элементарной физики известно, что вещества бывают в твердом, жидком и газообразном состояниях. На первых порах мы можем принять, что всякое кристаллическое вещество есть вещество твердое.

В каких бы условиях ни находилось кристаллическое вещество, оно всегда должно иметь определенную массу  $m$ , занимать в пространстве некоторый объем  $V$ , иметь какую-то температуру  $T$ , и находиться под каким-то внешним давлением  $p$ . Мы будем называть эти свойства объемными.

**Плотность кристаллических веществ.** Плотностью называется величина  $\frac{m}{V}$ , т. е. отношение массы  $m$  тела к его объему  $V$ . Плотность равна численно массе 1 см<sup>3</sup> тела, выраженной в граммах. Плотность кристаллических тел, с которыми приходится иметь дело на поверхности земли, распределяется между значениями 0.1 и 22.5 г/см<sup>3</sup>. Для примера приводим значения плотности некоторых элементов в кристаллическом состоянии (табл. 1).

Таблица 1

Плотность  $\frac{m}{V}$  элементов в кристаллическом состоянии

Элемент	Атомный вес $A$	$\frac{m}{V}$ г см <sup>3</sup>	Элемент	Атомный вес $A$	$\frac{m}{V}$ г см <sup>3</sup>
H . . . . .	1	0.1	Ni . . . . .	59	8.8
Li . . . . .	7	0.5	Ag . . . . .	107	10.2
N . . . . .	14	1.0	Hg . . . . .	200	14.3
S . . . . .	32	2.0	Ta . . . . .	182	16.6
Al . . . . .	27	2.7	Au . . . . .	197	19.2
Cr . . . . .	52	6.7	Pt . . . . .	195	21.4
Fe . . . . .	56	7.9	Os . . . . .	191	22.5

Обращает на себя внимание рост плотности с увеличением атомного веса.

**Удельный и атомный объем.** Величина  $v = \frac{V}{m}$ , обратная плотности и численно равная объему 1 г вещества, называется *удельным объемом*.

Произведение  $v \cdot A$  — удельного объема на атомный вес, или, иначе, частное от деления атомного веса на плотность — называется *атомным объемом*. Л. Мейер в 1870 г. показал, что атомный объем элементов в твердом состоянии является периодической функцией атомного веса. В настоящее время для лучшего сравнения атомные объемы элементов принято относить к температуре абсолютного нуля и изображать их в функции атомного номера (рис. 1).

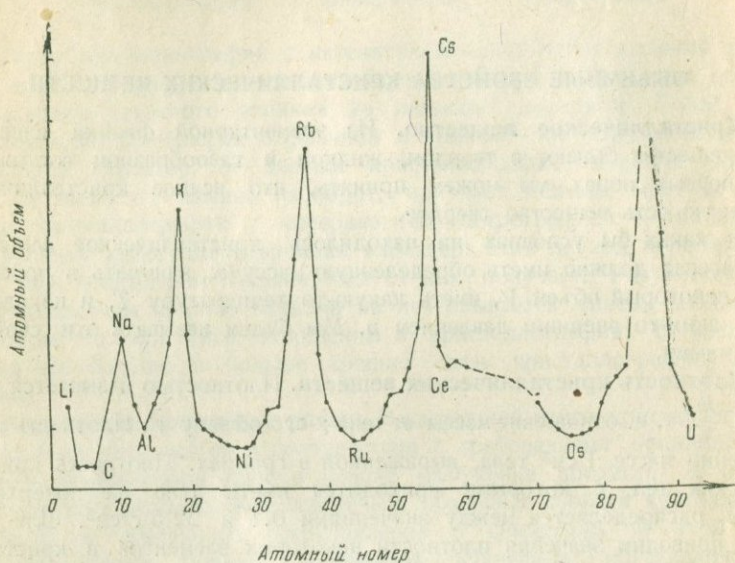


Рис. 1. Зависимость атомного объема элементов от атомного номера.

**Коэффициент теплового объемного расширения.** Если в кристаллическом веществе при нагревании не происходит резких изменений в структуре (плавление, полиморфное превращение), то вещество все-таки претерпевает изменение в объеме, т. е. в большинстве случаев, если не всегда, расширяется. За меру теплового объемного расширения при постоянном давлении принимают величину:

$$\alpha = \frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dT} = \frac{dv}{dT} \approx \frac{\Delta v}{\Delta T},$$

где  $V$  — первоначальный объем тела,  $dV$  — бесконечно малое приращение объема, отвечающее бесконечно малому изменению температуры  $dT$  при постоянном объеме,  $dv$  — бесконечно малое изменение удельного объема,  $\Delta v$  и  $\Delta T$  — конечные изменения удельного объема и температуры.

Коэффициент  $\alpha$  не остается строго постоянным при различных температурах и давлениях; приближенно он равен приращению удельного объема тела при нагревании его на  $1^\circ$ . Чтобы дать представление о порядке величины коэффициента  $\alpha$ , приводим несколько значений

его для элементов в кристаллическом состоянии при температуре, близкой к комнатной и при атмосферном давлении (табл. 2).

Таблица 2

Коэффициенты теплового объемного расширения  $\alpha$  элементов в кристаллическом состоянии при комнатной температуре и атмосферном давлении

Элемент	$\alpha \frac{1}{^\circ\text{C}}$	Элемент	$\alpha \frac{1}{^\circ\text{C}}$
Алмаз . . . . .	$0.3 \times 10^{-5}$	Pb . . . . .	8.8
W . . . . .	1.1	Se . . . . .	13.0
Pt . . . . .	2.7	S . . . . .	18.0
Sb . . . . .	3.3	Li . . . . .	19.0
Au . . . . .	4.3	Na . . . . .	22.0
Cu . . . . .	5.0	J . . . . .	25.0
Sn . . . . .	6.7	P (белый) . . . . .	36.0
Al . . . . .	7.2		

**Коэффициент объемной сжимаемости.** При увеличении внешнего гидростатического давления объем кристаллических тел уменьшается. За меру сжимаемости принимается величина:

$$\beta = \frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dp} = \frac{dv}{dp} \approx \frac{\Delta v}{\Delta p}.$$

Приводим опытные значения  $\beta$ , полученные при атмосферном давлении и комнатной температуре, для тех же элементов, для которых выше были приведены значения  $\alpha$  (табл. 3).

Таблица 3

Коэффициенты объемной сжимаемости  $\beta$  элементов в кристаллическом состоянии при комнатной температуре

Элемент	$\beta \frac{\text{см}^2}{\text{дин}}$	Элемент	$\beta \frac{\text{см}^2}{\text{дин}}$
Алмаз . . . . .	$0.16 \times 10^{-12}$	Sb . . . . .	2.4
W . . . . .	0.27	Li . . . . .	9.0
Pt . . . . .	0.38	Se . . . . .	12.0
Au . . . . .	0.64	S . . . . .	12.9
Cu . . . . .	0.75	J . . . . .	13.0
Al . . . . .	1.47	Na . . . . .	15.6
Sn . . . . .	1.9	P (белый) . . . . .	20.5
Pb . . . . .	2.32		

Сопоставляя между собой табл. 1 и 2, нетрудно заметить, что, вообще, с увеличением  $\alpha$  растет и  $\beta$ .

**Плавление кристаллического вещества.** Кристаллическая природа химически чистых веществ, способных плавиться без разложения, может быть обнаружена по их поведению при нагревании. В начале процесса температура плавно возрастает; затем, когда начнется плавление, и в сосуде, куда помещено вещество, можно непосредственно наблюдать

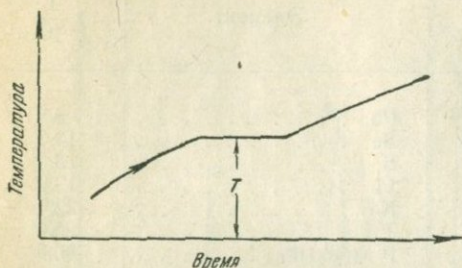


Рис. 2. Кривая нагревания кристаллических веществ.  $T$  — температура плавления.

одновременное существование жидкой и твердой фаз (стр. 15, 26), подъем температуры прекращается. Повышение ее возобновляется, когда все вещество расплавится. Сказанное иллюстрируется кривыми нагревания (рис. 2), в которых по горизонтальной оси откладывается время, по вертикальной — температура. Та температура  $T$ , которая отвечает горизонтальной части кривой,

называется *температурой плавления* вещества. Изучение кривых нагревания приводит к следующему определению кристаллического вещества: твердое вещество, обладающее строго определенной температурой плавления, есть вещество кристаллическое.

Заметим теперь же, что это определение, как и другие определения и законы, о которых будет идти речь далее, остается верным только при определенных условиях. Вскрытие таких условий является одной из основных задач всякой науки.



Рис. 3. Кривая нагревания аморфных тел.

**Плавление аморфного твердого тела.** Кривая нагревания твердых тел не всегда имеет указанный вид. Например, при нагревании черной смолы (вара) остановки температуры не наблюдается; кривая на всем своем протяжении плавно поднимается (рис. 3); по ней нельзя уже установить того момента, когда вещество начинает и кончает плавиться. В течение всего времени

плавления в сосуде содержится только одна фаза. Между капельно-жидким и твердым (хрупким) состоянием смолы при ее плавлении можно наблюдать бесчисленное количество промежуточных „мягких“ состояний с различной степенью вязкости. Такие твердые вещества, которые, в отличие от тел кристаллических, при переходе в жидкое состояние не обнаруживают определенной температуры плавления, называются аморф-

ными. В кривой нагревания мы имеем средство отличать оба рода твердых тел друг от друга.

О том, что некоторые тела имеют определенную точку плавления, было известно, повидимому, очень давно. Гюйгенс описал термометр с постоянными точками таяния льда и кипения воды в 1665 г. Много спустя то же было сделано Реомюром в 1730 г. Постоянству точек плавления долго не придавали должного значения. Систематическое изучение температур плавления начали производить Делюк и Блек (1755 — 1760 гг.).

**Кристаллизация.** Явление обратное плавлению кристаллических тел называется кристаллизацией. Процесс кристаллизации можно проследить по кривой охлаждения. Во многих случаях, особенно при соблюдении определенных условий, процесс кристаллизации протекает строго обратно по отношению к процессу плавления, вследствие чего кривая охлаждения (рис. 4) принимает вид зеркального изображения кривой нагревания. Температура кристаллизации тогда оказывается равной температуре плавления. Процесс кристаллизации можно проще всего проследить на воде, которая, как известно, замерзает или кристаллизуется точно при  $0^{\circ}$ . В отличие от кристаллизации затвердение жидкостей в аморфное твердое тело протекает по плавной кривой, аналогичной кривой нагревания аморфных тел.

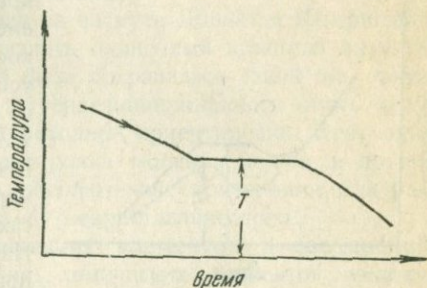


Рис. 4. Кривая охлаждения кристаллических веществ.

$T$  — температура кристаллизации.

**Переохлаждение.** Всякую жидкость можно охладить ниже температуры кристаллизации и сохранять в таком *метастабильном состоянии* неограниченное время. Одни вещества (глицерин, бензофенон, салол) способны переохладиться весьма сильно, на десятки градусов; другие, например металлы, могут выдерживать без наступления *самопроизвольной (спонтанной) кристаллизации* неизмеримо малые степени переохлаждения. Способность к переохлаждению приходится приписывать всем жидкостям; кристаллизация возможна только в переохлажденных жидкостях. В жидкостях при точно поддерживаемой температуре плавления, очевидно, не может быть ни кристаллизации, ни плавления; кристаллическое вещество при температуре плавления находится в равновесии с расплавом. Возбудить кристаллизацию в жидкости, находящейся в метастабильном состоянии, можно различными способами, например внесением затравки в форме кусочков или пылинок либо того самого вещества, которое должно выкристаллизоваться из данной жидкости, либо вещества ему *изоморфного* (стр. 34), а иногда и посторонних веществ.

При наличии заметного переохлаждения кривая охлаждения до наступления кристаллизации спадает ниже температуры кристаллизации,

образуя минимум; с появлением центров кристаллизации кривая подымается и достигает уровня температуры кристаллизации. При значительном переохлаждении и быстром процессе охлаждения подъем температуры может и не достигнуть этого уровня. В этом случае наблюдаемая температура кристаллизации  $T_1$  не будет равна истинной температуре кристаллизации  $T$  (рис. 5).

**Необратимое плавление кристаллических тел.** Бывают случаи, когда кристаллическое вещество после плавления и дальнейшего охлаждения переходит в аморфное состояние; нагревание протекает тогда по ступенчатой кривой, а охлаждение — по сплошной. С такими явлениями мы встречаемся тогда, когда получаемая в результате плавления жидкость обладает слишком большой вязкостью, препятствующей

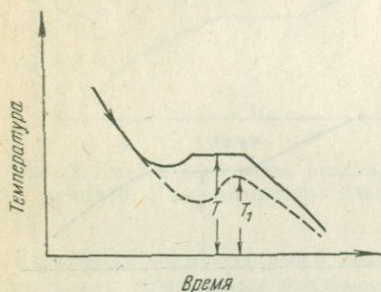


Рис. 5. Кривая охлаждения кристаллических веществ при наличии переохлаждения.

$T$  — истинная температура кристаллизации;  $T_1$  — наблюдаемая температура кристаллизации.

кристаллизации, или когда охлаждение ведется слишком быстро и жидкость, хотя бы и подвижная, не успевая закристаллизоваться даже в присутствии „зародышей“, переходит сначала в вязкое, а затем и в твердое аморфное состояние. Примерами таких веществ могут служить сахар, кварц, винная кислота и т. д. Нагревая кристаллический сахар, мы превращаем его в очень вязкую жидкость, которая при охлаждении переходит в аморфную карамель. Расплавленный кварц после охлаждения образует аморфное кварцевое стекло, обладающее многими замечательными свойствами (малый коэффициент расширения, прозрачность для ультрафиолетовых лучей), делающими его незаменимым материалом в целом ряде случаев. Чтобы закристаллизовать аморфные вещества, которые по характеру своего образования должны быть причислены к телам, находящимся в неустойчивом состоянии, необходимо продолжительно выдерживать их в размягченном состоянии при температуре немного ниже температуры плавления в присутствии готовых центров кристаллизации. Надо полагать, что в этих условиях всякое аморфное вещество может быть закристаллизовано. Эти соображения оправдываются на опыте в явлении „растекловывания“ или „затухания“ стекла, долгое время находящегося в размягченном состоянии, в явлении „засахаривания“ карамели, в потере каучуком свойства эластичности и т. д. Наоборот, очень быстрым охлаждением маленьких капель можно перевести в аморфное состояние расплавы таких типичных „кристаллоидов“ (этим именем называют вещества способные кристаллизоваться), какими являются соли неорганических кислот вроде:  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbJ}_2$  и т. д.

Интересно отметить, что металлы до сих пор не удалось получить в аморфном, стеклообразном состоянии, если речь не идет о весьма тонких поверхностных слоях металла, в которых вещество может быть,

повидимому, аморфизовано механическими приемами обработки (полировка роликами при сильном одностороннем давлении). Есть указания также на то, что при конденсации паров никеля на холодной поверхности образуются аморфные пленки металла.

**Перегрев кристаллического вещества.** При очень быстром нагревании кристаллического вещества удается нагреть его выше температуры плавления. Полной аналогии, однако, между перегревом кристаллического тела и переохлаждением жидкости нет, так как перегретый кристалл невозможно сохранить в этом состоянии неограниченное время, тогда как переохлажденная жидкость при отсутствии зародышей может сохраняться, не кристаллизуясь, сколько угодно времени. Другими словами, перегрев кристаллического вещества выше температуры плавления возможен только во время плавления.

Особый вид перегрева наблюдали на висмуте Доннат и Штирштадт. Им удавалось так осторожно расплавить одиночный кристалл висмута, что ориентировка атомов в жидкой фазе сохранялась такой же, какую имел кристалл до плавления. При затвердевании жидкости опять получался одиночный кристалл в своей исходной ориентировке. Этот опыт показывает, что твердость и ориентировка молекул, ионов и других структурных единиц не являются абсолютными критериями для различения кристаллического вещества от некристаллического.

**Температура плавления химических элементов и соединений.** Абсолютные температуры плавления химических элементов укладываются в интервал от 0 до 4000°. Наименьшую температуру плавления (1°) имеет гелий, наибольшую — углерод (4000°).

Для химических соединений найдено много чисто эмпирических закономерностей. Известно, например, что температуры плавления галоидных металлов понижаются с увеличением атомного веса галоида.

Абсолютные температуры плавления для всех веществ близки к половине критической температуры:

$$T_{пл} \approx \frac{1}{2} T_{кр}.$$

**Влияние давления на температуру плавления.** Температура плавления остается постоянной только при постоянстве внешнего давления.

При увеличении давления температура плавления может либо повышаться, либо понижаться. Влияние давления  $p$  на температуру плавления  $T$  измеряется отношением  $\frac{dT}{dp}$  изменения температуры плавления к соответствующему изменению давления. Та же величина более точно выражается производной  $\frac{dT}{dp}$ ; приводим цифровые значения ее для некоторых веществ (табл. 4).

Таблица 4

Изменение температуры плавления кристаллических веществ при повышении давления

Вещество	$\frac{dT}{dp}$ °C/атм.
H <sub>2</sub> O . . . . .	— 0.0076
Bi . . . . .	— 0.0035
K . . . . .	+ 0.0143
Pb . . . . .	+ 0.0081

Из табл. 4 мы видим, что для изменения температуры плавления на несколько градусов необходимо изменить давление на тысячи атмосфер.

**Изменение объема при кристаллизации.** Удельный объем, как правило, претерпевает резкое изменение при переходе вещества из жидкого состояния в кристаллическое. Знак этого изменения зависит от природы вещества: одни вещества, например вода, висмут, сурьма, при кристаллизации увеличиваются в объеме, другие, например железо, олово, свинец, — уменьшаются. Изменение объема при кристаллизации выражается величиной  $\frac{\Delta V \cdot 100}{V}$ , где  $\Delta V$  полное увеличение или уменьшение объема  $V$ . Обычно она не превосходит нескольких единиц и редко бывает больше 10. Приводим для примера значение этой величины для некоторых веществ (табл. 5).

Таблица 5

Изменения объема кристаллической фазы при плавлении, в % к первоначальному объему

Вещество	$\frac{\Delta V \cdot 100}{V}$
Fe . . . . .	7.3
Zn . . . . .	6.5
Ag . . . . .	3.9
Na . . . . .	2.5
Sb . . . . .	— 1.0
Bi . . . . .	— 3.3
H <sub>2</sub> O . . . . .	— 9.0



Рис. 6. Усадочная раковина в литом металле.

Изменение объема при кристаллизации имеет большое значение в вопросах отливки металлов. Уменьшение объема в металлургии носит название усадки. Последнюю легко можно наблюдать, заставляя вещество кристаллизоваться в тигле или изложнице. В этом случае на открытой поверхности металла образуется так называемая *усадочная раковина*, имеющая вид воронки с разветвлениями (рис. 6). Следы усадочной раковины располагаются по оси изложницы и могут достигать почти до ее дна. Вредное влияние усадочной раковины на дальнейшую механическую обработку литой болванки, вследствие окисления поверхности металла воздухом, не может быть совсем устранено ни прокаткой, ни ковкой. При быстром охлаждении поверхности расплава внутри слитка могут образоваться пустоты, лишенные воздуха. Усадку легкоплавких веществ можно легко наблюдать под микроскопом, заставляя каплю вещества кристаллизоваться между предметным и покровным стеклами. Усадочные каналы в этом случае представляются в виде шнуров, направленных перпендикулярно к краям покровного стекла. Для художественного литья, а также при отливке типограф-

ских знаков, подшипников и т. д. весьма важно иметь металл, который при кристаллизации не дает усадки. Такие сплавы могут быть получены при использовании металлов с отрицательной величиной объемного изменения. Расширение воды при образовании льда сказывается, между прочим, в общеизвестном явлении разрывания сосудов при замерзании содержащейся в них воды.

**Теория плавления кристаллического вещества.** В основе современной теории плавления кристаллического вещества лежат следующие представления. При температуре абсолютного нуля атомы кристаллического вещества находятся в покое. При нагревании они приходят в беспорядочное или упорядоченное движение (колебание около неподвижных центров, вращение и т. д.), соседние атомы могут меняться при этом местами; часть атомов диссоциирует на ионы; последние могут двигаться поступательно между неподвижными центрами, освобождая свои места („дырки“); пустые места могут занимать соседними атомами или ионами, отчего дырки приходят также в поступательное движение. По мере повышения температуры все эти частные процессы общего явления *аморфизации* постепенно подготавливают кристаллическое вещество к плавлению, которое наступает тогда, когда в кристаллическом веществе не остается неподвижных центров. Внезапность перехода кристаллической фазы в жидкую объясняется предположительно тем, что амплитуда колебаний частиц может постепенно возрастать только до тех пор, пока она остается меньше среднего расстояния между атомами; как только она становится больше этого расстояния, атомы начинают расталкивать друг друга, вещество начинает плавиться.

## ЭНЕРГИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

**Фаза и состояние.** Состоянием химически чистого вещества называется та форма его существования, которая определяется температурой  $T$ , давлением  $p$  и удельным объемом  $v$ . Если изменяется хотя бы одна из этих величин, вещество переходит в новое состояние. Нагревая, например, каменную соль при атмосферном давлении на несколько градусов, мы переводим ее в новое состояние, так как при этом процессе изменяется температура соли и ее удельный объем.

Если при переходе вещества из первого состояния во второе одна из трех указанных величин претерпевает конечное изменение при бесконечно малом изменении другой, то оба состояния вещества принадлежат к различным *фазам*. Например, плавление олова при атмосферном давлении сопровождается бесконечно малым изменением температуры и резким (конечным) изменением удельного объема; следовательно, жидкое и твердое состояния олова принадлежат к различным фазам.

Ниже мы увидим, что переход из жидкого состояния в газообразное не обязательно сопровождается резкими изменениями  $T$ ,  $p$ ,  $v$ , поэтому газообразное и жидкое состояния можно рассматривать как одну фазу. Из опытов переохлаждения жидкостей также следует, что твердое аморфное и жидкое состояния принадлежат к одной фазе.

**Уравнение состояния.** Опыт показывает, что из трех величин  $T$ ,  $p$ ,  $v$  независимыми являются только две. Например, мы можем натреть каменную соль до любой температуры при любом давлении, но не можем при этом произвольно изменить удельный объем (а следовательно, и удельный вес) этого вещества. Математическая зависимость

$$\Phi(T, p, v) = 0,$$

связывающая величины  $T$ ,  $p$ ,  $v$  и позволяющая по двум из них определять третью, называется *уравнением состояния*. В сложных системах, например в системе  $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$  или в системе  $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ , число независимых переменных, как увидим далее, возрастает с увеличением числа соединений, входящих в систему.

Конкретная математическая форма уравнения состояния, позволяющая охватить все фазовые превращения, до настоящего времени не найдена ни для одного вещества. Опыт позволяет, однако, построить зависимость между  $T$ ,  $p$ ,  $v$  для каждого вещества графически на основании измерений этих величин в пределах, определяемых условиями опыта. Графики или модели, устанавливающие зависимость между этими величинами, называются *фазовыми диаграммами*.

**Внутренняя энергия.** Энергия вещества, определяемая состоянием, т. е. величинами  $T$ ,  $p$ ,  $v$ , называется внутренней энергией:

$$U = F(T, p, v).$$

При наличии уравнения состояния внутренняя энергия по существу задается только двумя из этих величин, принимаемыми за независимые переменные. Реальный смысл имеет не сама энергия, которая пока не может быть определена опытным путем, а ее изменение при переходе вещества из одного состояния в другое. Изменение внутренней энергии, т. е. увеличение или уменьшение ее в 1 г вещества, обозначается

$$\Delta U \text{ или } dU$$

в зависимости от того, является ли эта величина конечной или бесконечно малой.

Понятие энергии было введено в науку Клаузиусом в 1864 г.

**Энергия изменения температуры, давления и объема.** На основании предыдущего переход вещества из одного состояния в другое может быть описан с помощью двух уравнений: уравнения внутренней энергии 1 г вещества

$$U = F(T, p, v) \quad (1)$$

и уравнения состояния

$$\Phi(T, p, v) = 0. \quad (2)$$

Дифференцирование уравнения (1) дает

$$dU = \frac{dU}{dT} dT + \frac{dU}{dp} dp + \frac{dU}{dv} dv \quad (3)$$

или

$$dU = cdT + hdp + ldv. \quad (4)$$

Уравнение (4) показывает, что изменение внутренней энергии вещества при изменении  $T, p, v$  состоит вообще из трех частей:

$$\left. \begin{aligned} dQ &= c \cdot dT, \\ dH &= h \cdot dp, \\ dL &= l \cdot dv. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Назовем их энергиями изменения температуры, давления и объема. Все члены этого уравнения должны выражаться в одинаковых энергетических единицах, например в малых калориях (кал). Для пересчета единиц работы в калории и обратно служат следующие „эквиваленты“:

$$\begin{aligned} 1 \text{ кал} &= 4.184 \cdot 10^7 \text{ эргов,} \\ 1 \text{ л-атмосфера} &= 24.22 \text{ кал.} \end{aligned}$$

**Теплоемкость.** Коэффициент пропорциональности

$$c = \frac{dQ}{dT}$$

в выражении (4) носит название теплоемкости перехода вещества из одного состояния в другое. Теплоемкость приблизительно равна числу малых калорий, затрачиваемых при нагревании или охлаждении 1 г вещества на  $1^\circ$

$$c \approx \frac{\Delta Q}{T_1 - T_2} = \frac{\Delta Q}{\Delta T},$$

где  $\Delta Q$  — число малых калорий, употребленных на нагревание или охлаждение 1 г вещества,  $T_1$  и  $T_2$  — начальная и конечная температуры. Приближенное значение теплоемкости называется иногда средней теплоемкостью в интервале температур от  $T_1$  до  $T_2$ .

Особый интерес представляют теплоемкости  $c_v$  и  $c_p$ , измеренные при постоянном объеме и при постоянном давлении. Если вещество переходит в новое состояние при постоянном давлении, т. е. если  $dp = 0$ , то уравнение (4) принимает вид:

$$dU = c_p dT + l dv,$$

откуда

$$c_p = \frac{dU - l dv}{dT} = \frac{dQ}{dT}.$$

При переходе вещества в новое состояние при постоянном объеме ( $dv = 0$ ) имеем:

$$\begin{aligned} dU &= c_v dt + h dp, \\ c_v &= \frac{dU - h dp}{dT} = \frac{dQ}{dT}. \end{aligned}$$

На практике при измерении теплоемкости кристаллических веществ при постоянном атмосферном давлении часто пренебрегают малой величиной  $l dv$  и отождествляют  $dU$  и  $dQ$ . В этом случае можно принять что

$$c_p = \frac{dU}{dT} = \frac{dQ}{dT}.$$



**Атомная и молекулярная теплоемкость.** Теплоемкость 1 г-атома элемента называется *атомной теплоемкостью*. Она равна произведению теплоемкости на атомный вес:

$$C = c \cdot A.$$

Понятие „атомной“ теплоемкости приложимо также и к соединениям, если под атомным весом подразумевать средний атомный вес, равный молекулярному весу  $M$ , разделенному на число атомов  $n$  в молекуле:

$$C = \frac{c \cdot M}{n}.$$

*Молекулярной (молярной) теплоемкостью* называется произведение

$$c \cdot M.$$

Следует различать атомные теплоемкости при постоянном объеме и постоянном давлении:

$$C_p, C_v.$$

Для кристаллических тел опытным путем обыкновенно определяют  $C_p$ , что же касается  $C_v$ , то она может быть вычислена по имеющимся формулам (см. ниже).

В 1818 г. Дюлонгом и Пти было установлено, что атомные теплоемкости всех элементов в твердом состоянии приблизительно равны 6.4. Позднее было показано, что ряд элементов, особенно, металлоиды с малым атомным весом, дают значительные отклонения от этого закона. Отклонения для теплоемкости твердых тел при низких температурах больше, чем при высоких.

Закон Дюлонга и Пти может быть распространен также и на соединения. Для сравнения приведем значения атомных теплоемкостей некоторых элементов и соединений при комнатной температуре (табл. 6).

**Закон Коппа.** На основании обширного опытного материала Копп в 1864 г. установил, что молекулярная теплоемкость кристаллического вещества равна сумме атомных теплоемкостей, входящих в его состав элементов:

$$M \cdot c = A_1 c_1 + A_2 c_2 + A_3 c_3 + \dots$$

Для расчета по этой формуле Копп принимает для легких элементов следующие значения атомных теплоемкостей:  $C \approx 1.8$ ;  $H \approx 2.3$ ;  $V \approx 2.7$ ;  $Be \approx 3.7$ ;  $Si \approx 3.8$ ;  $O \approx 4.0$ ;  $P \approx 5.4$ ;  $S \approx 5.4$ .

Для остальных элементов берется значение 6.4, отвечающее закону Дюлонга и Пти.

**Закон Нернста — Эйнштейна.** Нернст (1908 г.) и Эйнштейн (1907 г.) усовершенствовали закон Дюлонга и Пти, показав, что атомные теплоемкости для всех веществ в конденсированном состоянии (т. е. в твердом или жидком, но не газообразном) при температуре абсолютного нуля равны нулю и при повышении температуры возрастают, достигая предельного значения (около 6), отвечающего требованию

Атомная теплоемкость  $C_p$  кристаллических тел при комнатной температуре и атмосферном давлении

Элементы	$C_p \frac{\text{кал}}{\text{г} \cdot ^\circ\text{C}}$	Соединения	$C_p \frac{\text{кал}}{\text{г} \cdot ^\circ\text{C}}$
Li . . . . .	6.6	NaCl . . . . .	6.4
Na . . . . .	6.9	KCl . . . . .	6.2
Mg . . . . .	6.0	KI . . . . .	6.8
Al . . . . .	5.8	AgCl . . . . .	6.5
K . . . . .	7.1	AgJ . . . . .	6.7
Ca . . . . .	6.0	TeCl . . . . .	6.3
Fe . . . . .	6.0	PbS . . . . .	5.9
Cu . . . . .	5.8	PbCl <sub>2</sub> . . . . .	6.2
Zn . . . . .	6.0	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> . . . . .	5.7
Ag . . . . .	6.1		
Pt . . . . .	6.1	SiC . . . . .	3.2
Fe . . . . .	6.4	MgO . . . . .	4.8
Pb . . . . .	6.3	CuO . . . . .	5.2
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	4.1
V . . . . .	2.8	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	5.1
C (алмаз) . . . . .	1.6	CaCO <sub>3</sub> . . . . .	4.1
C (графит) . . . . .	2.0	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	3.1
Si . . . . .	4.5		
J . . . . .	6.9		

закона Дюлонга и Пти. Для иллюстрации этого закона приводим графики изменения атомной теплоемкости с температурой для трех веществ: свинца, алюминия и алмаза (рис. 7). Вполне безупречного уравнения для кривых зависимости  $C_p$  от  $T$ , т. е. для функции

$$C_p = \phi(T),$$

нет, что, однако, не исключает возможности производить с этой функцией всевозможные расчеты графическим путем.

Приведенные кривые относятся к теплоемкости при постоянном объеме, на практике же приходится измерять теплоемкости  $C_p$  при постоянном (атмосферном) давлении и перечислять полученные результаты по имеющимся формулам, например:

$$C_p - C_v = \frac{\alpha^2 VT}{\beta},$$

где  $\alpha$  — коэффициент термического расширения,  $\beta$  — коэффициент сжимаемости,  $V$  — атомный объем,  $T$  — абсолютная температура. Из этой формулы, между прочим, видно, что при температуре абсолютного нуля не только  $C_v$ , но и  $C_p$  обращается в нуль.

**Общий закон зависимости теплоемкости от температуры.** Сравнивая между собой предыдущие кривые зависимости атомной теплоемкости от абсолютной температуры, нетрудно заметить, что все эти кривые имеют один и тот же характер и что при надлежащем под-

боре для каждой кривой особого масштаба температурной единицы, откладываемой по горизонтальной оси, кривые могут быть сделаны еще более похожими друг на друга. Для нахождения общей для всех веществ кривой зависимости атомной теплоемкости кристаллических тел от температуры Льюис и Гибсон предложили в 1917 г. откладывать по оси  $X$  вместо  $T$  выражение  $n \cdot \lg \frac{T}{\theta}$ , где  $n$  и  $\theta$  — константы, характеризующие данное вещество. Для многих веществ  $n=1$ . Величина  $\theta$  называется характеристической температурой. Найденная этим способом общая кривая показана на рис. 8.

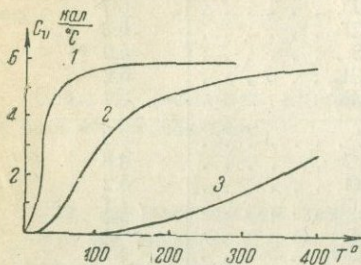


Рис. 7. Температурная зависимость атомной теплоемкости свинца (1), алюминия (2), углерода (алмаза) (3).

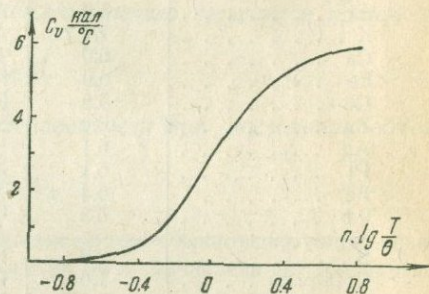


Рис. 8. Общий закон зависимости теплоемкости от температуры;

$n$  и  $\theta$  — константы, характеризующие данное вещество.

**Изменение теплоемкости при кристаллизации.** Если вещество переходит из одной фазы в другую, то внутренняя энергия вещества и величины  $c$ ,  $h$ ,  $l$  испытывают резкое изменение; вследствие этого для новой фазы уравнение (4) принимает вид:

$$dU = c' dT + h' dp + l' dv. \quad (6)$$

Резкое изменение теплоемкости при кристаллизации находится в полном согласии с тем фактом, что при этом всегда выделяется теплота; этим же объясняется и то, что теплоемкость жидкости вблизи от точки плавления всегда больше теплоемкости вещества в кристаллическом состоянии.

Для примера приводим значения теплоемкостей для некоторых веществ в жидком и кристаллическом состоянии для температур, близких к температуре плавления (табл. 7).

**Тепловой эффект кристаллизации.** При кристаллизации всегда выделяется энергия; температура может при этом оставаться постоянной. Энергия кристаллизации 1 г вещества называется тепловым эффектом кристаллизации. При плавлении энергия поглощается. Приводим для примера значения теплового эффекта кристаллизации для некоторых веществ (табл. 8).

Таблица 7

Теплоемкости кристаллических  $c$  и жидких  $c'$  веществ при температуре плавления

Вещество	$c$ $\frac{\text{кал}}{\text{г} \cdot ^\circ\text{C}}$	$c'$ $\frac{\text{кал}}{\text{г} \cdot ^\circ\text{C}}$
H <sub>2</sub> O . . . . .	0.502	1.000
Bг <sub>2</sub> . . . . .	0.045	0.107
J <sub>2</sub> . . . . .	0.030	0.052
Zn . . . . .	0.110	0.121
Hg . . . . .	0.033	0.035
Ag . . . . .	0.066	0.075

Таблица 8

Энергия кристаллизации  $r$  для 1 г некоторых веществ при нормальном давлении

Вещество	$r$ $\frac{\text{кал}}{\text{г} \cdot ^\circ\text{C}}$
NaCl . . . . .	— 123.5
KF . . . . .	— 108.0
H <sub>2</sub> O . . . . .	— 79.4
Fe . . . . .	— 49.4
Sb . . . . .	— 24.3
Sn . . . . .	— 14.6
Hg . . . . .	— 2.8

**Соотношение между тепловым эффектом и температурой кристаллизации.** Кромптон показал, что для чистых металлов произведение теплового эффекта кристаллизации  $r$  на атомный вес  $A$ , деленное на абсолютную температуру  $T$  плавления, приблизительно равно 2.2:

$$\frac{r \cdot A}{T} \approx 2.2. \quad (7)$$

Для химических соединений с молекулярным весом  $M$ , которые после плавления образуют жидкость с неассоциированными молекулами, Вальден в 1908 г. дал аналогичную зависимость:

$$\frac{r \cdot M}{T} \approx 13.5. \quad (8)$$

Сильные отклонения от этого правила позволяют судить о степени ассоциации в жидкости.

**Формула Кирхгофа зависимости теплового эффекта кристаллизации от температуры.** Пусть вещество в форме переохлажденной жидкости до кристаллизации имеет температуру  $T$ , а после кристаллизации — температуру  $T + dT$ . Теоретически можно осуществить процесс кристаллизации двояко: можно сначала произвести кристаллизацию жидкости при температуре  $T$  и затем нагреть кристаллическое вещество до температуры  $T + dT$ ; можно поступить и обратно, т. е. сначала нагреть жидкость, а потом ее закристаллизовать. Если весь процесс происходит при постоянном давлении, то оба пути с энергетической точки зрения одинаковы. Обозначая тепловой эффект кристаллизации при температуре  $T$  через  $r$ , а при температуре  $T + dT$  — через  $r + dr$ , теплоемкость жидкости и кристаллического вещества — через  $c'_p$  и  $c_p$ , будем иметь:

$$-r + c_p dT = c'_p dT - (r + dr),$$

откуда

$$c'_p - c_p = \frac{dr}{dT}. \quad (9)$$

Это и есть формула Кирхгофа. Она позволяет вычислить тепловой эффект кристаллизации при повышении температуры от  $T_0$  до  $T$ , если известен закон или график зависимости теплоемкостей от температуры. Интегрирование формулы Кирхгофа дает

$$\int_{T_0}^T c'_p dT - \int_{T_0}^T c_p dT = r \Big|_{T_0}^T. \quad (10)$$

Формула Кирхгофа применима также и для вычисления теплового эффекта любого фазового превращения.

**Уравнение Клаузиуса — Клапейрона.** Для вывода уравнения Клаузиуса — Клапейрона представим себе следующий круговой процесс:

1. Расплавляем 1 г чистого вещества при постоянной температуре  $T$  и постоянном давлении  $p$ . Пусть вещество при этом поглощает тепло  $+r$  и увеличивает свой объем с  $v$  до  $v'$ , совершая работу  $-(v' - v)p$ .

2. Сжимаем жидкость настолько быстро, чтобы она не успела при этом отдать возникающее в ней тепло в окружающую среду. Пусть в результате этого адиабатического процесса жидкость нагреется на  $dT$ , а ее давление подыметься на  $dp$ . Работа сжатия будет равна произведению среднего давления  $p + \frac{dp}{2}$  на изменение объема  $dv$ , т. е.

$$\left(p + \frac{dp}{2}\right) dv.$$

3. Заставляем жидкость кристаллизоваться при температуре  $T + dT$  и давлении  $p + dp$ , отнимая от нее тепло, которое в новых условиях будет отличаться от  $r$  на  $dr$ , т. е. будет равно  $-(r + dr)$ . Объем вещества при этом уменьшится с  $v' - dv$  до объема, почти равного первоначальному объему  $v$ , т. е. до  $v + dv$ . Работа, поглощаемая веществом, будет равна произведению разности объемов до и после кристаллизации на давление, т. е.

$$[(v' + dv) - (v + dv)](p + dp) = (v' - v)(p + dp).$$

4. Наконец, подвергнем вещество быстрому всестороннему растяжению, внезапно уменьшая давление на  $dp$ . Температура вещества при этом понизится на  $dT$ ; объем увеличится на  $dv$ ; среднее давление при этом будет равно  $p - \frac{dp}{2}$ , а работа, совершаемая веществом, будет равна  $\left(p - \frac{dp}{2}\right) dv$ .

В итоге вещество вернется в первоначальное состояние, поэтому полное изменение энергии должно быть равно нулю:

$$0 = r - (v' - v)p + \left(p + \frac{dp}{2}\right) dv - (r + dr) + \\ + (v' - v)(p + dp) - \left(p - \frac{dp}{2}\right) dv,$$

откуда после сокращений и пренебрежения бесконечно малыми второго порядка имеем:

$$dr = (v' - v) dp. \quad (11)$$

Правая часть этого равенства представляет собой работу кругового процесса. По второму закону термодинамики, она так относится к тепловому эффекту, как изменение температуры к самой температуре:

$$\frac{(v' - v) dp}{r} = - \frac{dT}{T}. \quad (12)$$

Отсюда

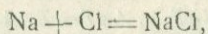
$$r = - T(v' - v) \frac{dp}{dT}. \quad (13)$$

Это и есть формула Клаузиуса — Клапейрона. Применим ее для примера к вычислению понижения температуры плавления воды при увеличении давления. Для воды имеем:  $T = 273.2^\circ$  по абсолютной шкале,  $r = -79.67 \frac{\text{кал}}{\text{г}}$ ,  $v' - v = -0.0910 \frac{\text{см}^3}{\text{г}}$ , отсюда  $\frac{dp}{dT} = -0.00755 \frac{^\circ\text{C}}{\text{атм}}$ .

Опытным путем найдено  $\frac{dp}{dT} = -0.0076$  (см. табл. 3).

Формула Клаузиуса — Клапейрона, так же как и формула Кирхгофа, применима к любому процессу перехода вещества из одной фазы в другую.

**Энергия образования кристаллических веществ.** Энергией образования называется изменение внутренней энергии вступающих в реакцию элементов при образовании 1 г-молекулы (моля) вещества при постоянном объеме. Энергия образования NaCl равна  $-97.8$ . Это значит, что при реакции



т. е. при соединении 23 г натрия и 35.5 г хлора с образованием 58.5 поваренной соли, выделяется 97.8 больших калорий (ккал) энергии (обычно в форме тепла). Приводим для примера несколько значений энергии образования кристаллических веществ (табл. 9).

Таблица 9

**Энергия образования 1 г-молекулы кристаллического вещества**

Вещество	$\Delta U$	Вещество	$\Delta U$
$\text{Al}_2\text{O}_3$ (корунд) . . .	- 380.8	HgO . . . . .	- 21.6
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ (магнетит) . . .	- 265.7	AgS . . . . .	- 3.33
$\text{SnO}_2$ . . . . .	- 137.8	$\text{J}_2$ . . . . .	0
NaCl . . . . .	- 97.8	$\text{C}_n$ (алмаз) . . . . .	+ 0.204
$\text{H}_2\text{O}$ (лед) . . . . .	- 69.991	CNJ . . . . .	+ 42.3

**Наибольшая работа. Уравнение Гиббса — Гельмгольца и Нернста.**

Пусть вещество претерпевает любое изменение, сопровождаемое изменением внутренней энергии  $\Delta U$ , тепловым эффектом  $Q$  и работой  $A$ . Это изменение вещества может быть переходом в новое состояние, новую фазу, разложением на элементы и т. д. По закону

сохранения энергии изменение внутренней энергии  $\Delta U$  должно быть равно алгебраической сумме теплового эффекта  $Q$  и работы  $A$ :

$$\Delta U = Q + A.$$

С другой стороны, по второму закону термодинамики [ср. уравнение (12)]

$$\frac{dA}{Q} = -\frac{dT}{T}.$$

Сопоставляя оба уравнения, получаем

$$A = \Delta U + \frac{dA}{dT} T. \quad (14)$$

Это и есть уравнение Гиббса — Гельмгольца. Величина  $A$  есть *наибольшая работа*, которую в самых благоприятных условиях можно получить в результате изменения вещества.

На практике, для того чтобы все величины, входящие в уравнение Гиббса — Гельмгольца, могли быть измерены, приходится иметь в виду процессы, происходящие при постоянной температуре и одновременно при постоянном давлении или объеме.

Нернст следующим образом изменил уравнение Гиббса — Гельмгольца. Помножая обе части уравнения на  $\frac{dT}{T^2}$  и уединяя член уравнения, содержащий  $\Delta U$ , имеем

$$\frac{\Delta U dT}{T^2} = \frac{A dT - T dA}{T^2},$$

или

$$\frac{\Delta U dT}{T^2} = -\frac{d}{dT} \left( \frac{A}{T} \right),$$

откуда

$$\left. \begin{aligned} \int_{T_0}^T \frac{\Delta U dT}{T^2} &= -\frac{A}{T} + \frac{A_0}{T_0}, \\ A &= \frac{A_0}{T_0} T - T \int_{T_0}^T \frac{\Delta U dT}{T^2}. \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Формула Нернста позволяет сделать вычисление наибольшей работы  $A$  любого процесса при температуре  $T$ , если известна работа  $A_0$  при какой-то температуре  $T_0$  и если известен закон изменения теплового эффекта  $\Delta U$  с температурой. В частности, если идет речь о вычислении наибольшей работы кристаллизации, закон изменения теплового эффекта с температурой дается уравнением Кирхгофа (10).

В энергетических расчетах особое место занимает вычисление наибольшей работы реакции образования соединений при постоянном объеме и температуре, так как эта работа служит мерой сродства вступающих в соединение элементов.

Приводим значения наибольшей работы образования для тех же веществ, для которых выше были даны энергии образования (табл. 10).

Наибольшая работа образования кристаллических веществ из элементов в больших калориях при 25° и 1 атм на 1 г молекулу вещества

Вещество	A ккал	Вещество	A ккал
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (корунд) . . .	— 359.1	HgO . . . . .	— 13.808
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (магнетит) . . .	— 241.5	AgS . . . . .	— 2.206
SnO <sub>2</sub> . . . . .	— 123.54	J <sub>2</sub> . . . . .	0
NaCl . . . . .	— 91.792	C <sub>n</sub> (алмаз) . . . . .	+ 0.390
H <sub>2</sub> O (лед) . . . . .	— 56.418	CNJ . . . . .	+ 42.79

Вычисление наибольшей работы кристаллизации или, вообще, перехода вещества из одной фазы в другую может быть сделано еще по упругости пара обеих фаз. В основу вычисления положим воображаемый круговой процесс, состоящий из следующих этапов:

1. Испаряем 1 моль чистого вещества (пусть это будет, например, переохлажденная вода) при давлении  $p$  и температуре  $T$ . Пренебрегая весьма малым объемом жидкой фазы в сравнении с объемом газообразной и принимая во внимание, что работа расширения равна произведению увеличения объема на давление, получаем для работы процесса величину  $-pv = -RT$  (уравнение состояния Клапейрона) для идеальных газов.

2. Сжимаем пар до давления  $p'$  изотермически при той же температуре  $T$ ; объем газа при этом уменьшится с  $v$  до  $v'$ . Работа процесса будет равна

$$-\int_v^{v'} p dv = -\int_v^{v'} \frac{RT}{v} dv = -RT \int_v^{v'} \frac{dv}{v} = -RT \ln \frac{v'}{v}.$$

3. Конденсируем пар в кристаллическую фазу при новом давлении  $p'$ . Пренебрегая объемом кристаллической фазы в сравнении с объемом газообразной фазы, получаем работу  $+p'v' = RT$ .

Окончательная работа кристаллизации равна сумме работ в трех этапах, т. е.

$$A = -RT \ln \frac{v'}{v}. \quad (16)$$

Вычислим для примера наибольшую работу кристаллизации переохлажденной воды при  $-15^\circ$ . Упругость водяного пара переохлажденной воды при  $-15^\circ$  равна  $p' = 1.429$  мм рт. ст.; упругость  $p$  пара льда той же температуры равна 1.238 мм; величина константы  $R$  для всех газов равна  $0.08205 \frac{\text{л-атм.}}{\text{г-моль}^\circ\text{C}}$ . Принимая во внимание, что  $0^\circ$  равен  $273^\circ$  по абсолютной шкале и что натуральный логарифм равен

обыкновенному логарифму, помноженному на число 2.30258, будем иметь:

$$A = -RT \ln \frac{1.429}{1.238} = -0.08205 (273 - 15) \cdot 2.30258 \lg \frac{1.429}{1.238},$$

$$A = -3.036 \text{ л-атм.}$$

Итак, при кристаллизации 18 г (1 моля) переохлажденной воды можно получить наибольшую работу, эквивалентную работе поршня площадью в 100 см<sup>2</sup>, перемещающегося в цилиндре, из которого выкачен воздух, на расстояние 30 см.

### ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ

**Правило фаз.** Одновременное сосуществование вещества в двух или трех фазах называется термодинамическим равновесием. Равновесие между фазами одного или нескольких веществ удовлетворяет правилу фаз, открытому Гиббсом (рис. 9) в 1874 г., которое математически выражается так:

$$F = n - r + 2,$$

где  $r$  — число фаз,  $n$  — число компонентов,  $F$  — число степеней свободы системы.

Под *фазой* здесь понимается однородная в физическом и химическом смысле часть системы, отделенная от остальных частей ограничивающими поверхностями. Так, например, лед, вода и пар будут тремя фазами системы. Однородность фазы нельзя отождествлять с простотой состава; например, газовая фаза в равновесной системе всегда однородна, несмотря на то, что она может являться смесью паров нескольких веществ, которые в форме различных фаз могут находиться с нею в равновесии. Газовая фаза в равновесной системе может быть только одна, так как неизвестны случаи расслоения газов, аналогичные расслоению жидкостей.

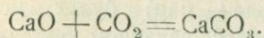
Жидких фаз в системе может быть несколько (неполностью смешивающиеся жидкости). Однако этот случай достаточно редок, и обычно для изучения условий существования кристаллических фаз приходится иметь дело с одной жидкой фазой. Жидкая фаза может иметь тот же химический состав, что и находящаяся с нею в равновесии твердая фаза (вода — лед), но может иметь и отличный состав (водный раствор соли — соль). Раствор вне зависимости от его концентрации представляет собой однородную жидкую фазу.

Твердых фаз в системе может быть несколько.

*Компонентами системы* называются независимо изменяющиеся составные части ее, с помощью которых может быть выражен состав любой фазы, принимающей участие в равновесии. Число компонентов  $n$  в уравнении Гиббса есть минимальное число изменяющихся составных частей. Например, система лед — вода — пар будет однокомпонентная, так как любая фаза ее может быть выражена составом одного компонента  $H_2O$ .

Система из углекислого кальция, окиси кальция и углекислого

газа — двухкомпонентная. За компоненты могут быть приняты любые две составные части ее: например,  $\text{CO}_2$  и  $\text{CaO}$ , тогда состав третьей фазы  $\text{CaCO}_3$  может быть выражен химическим уравнением:

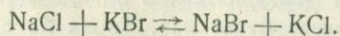


За компоненты могут быть выбраны и другие составные части: например,  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{CO}_2$ , тогда состав  $\text{CaO}$  выражается уравнением  $\text{CaCO}_3 - \text{CO}_2 = \text{CaO}$ .

Из этого примера видно, что в выборе компонентов существует некоторая произвольность, но эта произвольность относится только к природе компонентов, но не к их числу. Компонентами могут быть как соединения, так и простые вещества, например, системы золото — серебро или золото — медь будут тоже двухкомпонентными системами.

Однако нельзя за компоненты в системе лед — вода — пар взять водород и кислород, так как эти элементы не участвуют отдельно в вышеприведенных равновесиях и соотношение их не может в данной системе меняться.

Система  $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$  — трехкомпонентная. Система же  $\text{NaCl} - \text{KBr} - \text{H}_2\text{O}$  — четырехкомпонентная. В этом случае в результате взаимодействия хлористого натрия с бромистым натрием появляются еще хлористый калий и бромистый натрий согласно уравнению



Благодаря существованию этого уравнения из пяти веществ, участвующих в этой системе, только четыре могут быть приняты за независимые, т. е. взяты в произвольных количествах; количество пятого вещества определяется из указанного уравнения по закону действующих масс.

*Число степеней свободы* системы называется число независимых переменных, определяющих ее состояние. За независимые переменные могут быть приняты, например, температура, давление и концентрации веществ. Эти переменные в известных пределах могут изменяться таким образом, что число фаз в данной системе не будет меняться. Число степеней свободы определяется из уравнения Гиббса, если известно число компонентов и фаз.

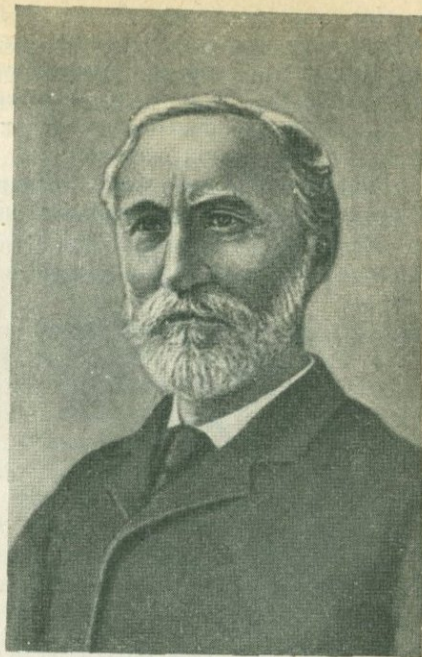


Рис. 9. Дж. Виллард Гиббс.

Система, состоящая из одной газовой фазы, имеет две степени свободы, так как в этом случае можно в известных пределах изменять две величины, например температуру и давление или температуру и объем, и при этом не будет возникать новых фаз.

Разобранный пример относится к системе с двумя степенями свободы — бивариантной системе.

Система жидкость — газ (например, вода — пар) будет моновариантной системой с одной степенью свободы: заданной температуре отвечает одно определенное давление и определенный объем.

В случае равновесия лед — вода — пар произвольно не может быть выбран ни один из параметров. Это будет пример инвариантной системы. Число степеней свободы равно нулю. Если в такой системе изменить один из параметров (допустим температуру), то одна из фаз должна исчезнуть.

Для наглядного изображения условий равновесия служат диаграммы состояния, в которых по координатным осям откладываются независимые переменные, определяющие систему. Число координатных осей в полной диаграмме

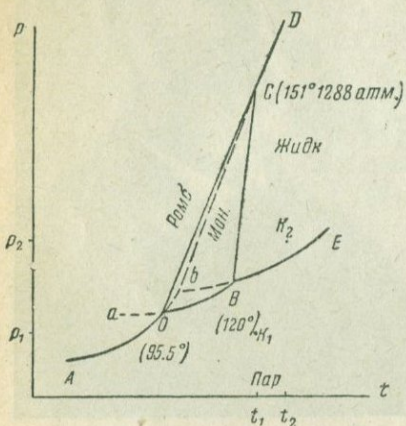


Рис. 10. Диаграмма состояния серы.

состояния равно  $F$ . Система, в которой  $F=0$ , на диаграмме изобразится точкой; моновариантная система ( $F=1$ ) — линией; система, где  $F=2$ , изобразится поверхностью и т. д.

**Однокомпонентная система.** На рис. 10 изображена диаграмма состояния серы по Таманну. По оси абсцисс отложена температура  $t$ , по оси ординат давление —  $p$ . По диаграмме легко определить, какая фаза устойчива при данной температуре  $t_1$  и данном давлении  $p_1$  или, как говорят, в данной *фигуративной точке*  $K_1$ . Эта точка лежит в области, где устойчивым будет пар. Точка  $K_2$  с координатами  $t_2$  и  $p_2$  будет лежать в области, где устойчива жидкость (расплав серы) и т. д.

Если фигуративная точка попадает на одну из кривых, например  $OB$ , то это значит, что при данных температуре и давлении будут устойчивы пар и кристаллическая моноклинная сера. Кривая  $BE$  графически изображает условия равновесия расплавленной серы и ее пара. Соответственно на кривой  $BC$  устойчива будет жидкая и кристаллическая моноклинная сера. Кривая  $OB$  называется кривой возгонки, кривая  $BE$  — кривой испарения и  $BC$  — кривой плавления. Всякая кривая на диаграмме изображает моновариантную систему. Например, по кривой  $BE$  может изменяться произвольно только одна переменная, например температура; давление пара получает определенные значения для каждой температуры.

Точка *B* изображает инвариантную систему. В этой точке соприкасаются поля трех фаз: кристаллической моноклинной серы, расплава (жидкая фаза) и пара (газообразная фаза). Произвольное изменение одной из координат соответствует исчезновению одной фазы в системе.

Из рис. 10 видно, что каждая фаза устойчива только в определенных интервалах температур и давлений. Если исследовать зависимость давления пара над твердой фазой от температуры ниже  $95.5^\circ$ , то характер этой зависимости будет иным, чем на участке кривой *OB*. Объясняется это тем, что в области температур ниже  $95.5^\circ$  при малых давлениях устойчива новая кристаллическая фаза (ромбическая сера).

Между двумя твердыми фазами тоже проходит кривая раздела *OC* — кривая превращения. Точка *O* представляет собой вторую инвариантную систему; в ней устойчивы две кристаллические фазы с паром.

**Полиморфизмом** называется способность веществ кристаллизоваться в нескольких твердых фазах. Каждая из этих фаз носит название *модификации* данного вещества.

Всякая модификация имеет в фазовой диаграмме свою область существования. Модификации могут переходить друг в друга; изменение свойств при этом происходит скачком. Так, переход ромбической серы в моноклинную сопровождается увеличением удельного объема на  $\Delta v = 0.014$ . Этому же переходу отвечает и термический эффект (теплота превращения  $3.12 \frac{\text{кал}}{\text{г}}$ ). Обычно одиночные кристаллы, принадлежащие к различным модификациям, отличаются друг от друга симметрией и строением (см. ниже).

Явление полиморфизма было открыто Митчерлихом в 1822 г. у серы и у других веществ. Кристаллы серы, выпадающие из растворов, принадлежат к ромбической системе. Сера же, кристаллизующаяся из расплава, относится к моноклинной системе.

Явление полиморфизма чрезвычайно распространено. Общеизвестен полиморфизм углерода (алмаз и графит), полиморфизм олова (белое и серое олово) и других элементов.

Химические соединения еще богаче примерами. Вода, как показали опыты Бриджмена, при давлениях до 10 000 атм. имеет по крайней мере шесть кристаллических модификаций. Много модификаций имеет окись кремния. Нет ни одного класса соединений, где не было бы известно явление полиморфизма.

**Переход из одной фазы в другую. Задержка превращения. Метастабильное состояние.** Переход фигуративной точки из одной области в другую через границу устойчивого равновесия фаз не всегда сопровождается одновременным изменением фазы. Часто имеет место задержка в превращении; фаза становится *метастабильной*. Переохлажденная жидкость является одним из примеров фазы, находящейся в метастабильном состоянии. Как известно, Фаренгейт еще в 1724 г. переохладил воду до  $-9.4^\circ$ .

На рис. 10 кривая *Bb*, будучи продолжением кривой *EB*, представляет собой кривую метастабильного равновесия. Область *CBb* отвечает

моноклинной кристаллической сере и одновременно переохлажденному расплаву серы. Вещества при известных условиях весьма долго сохраняются в метастабильном состоянии; чтобы начался переход метастабильной фазы в стабильную, нередко бывает достаточно внести мельчайшую частицу (затравку, зародыш) стабильной фазы.

Задержка в превращении нередко наблюдается и в точках превращения двух кристаллических модификаций. На рис. 10 отрезок  $Oa$  представляет собой продолжение кривой  $BO$  равновесия моноклинной серы и пара и находится в поле устойчивой ромбической серы. Двигаясь по кривой  $AO$ , можно, пройдя точку  $O$ , попасть в поле моноклинной серы. Если при этом не наступит превращения ромбической серы в моноклинную, то, двигаясь дальше по кривой, можно дойти

до точки  $b$  ( $112,8^\circ$ ), где метастабильная ромбическая сера будет находиться в равновесии с паром и расплавом. Кривая  $bC$  есть кривая плавления метастабильной ромбической серы.

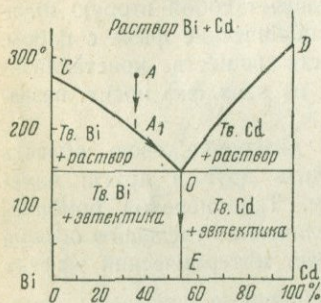


Рис. 11. Диаграмма состояния системы кадмий—висмут.

**Двухкомпонентная система.** В двухкомпонентной системе, например в системе вода — поваренная соль, фазы могут иметь неодинаковый состав: жидкая фаза всегда будет содержать и соль и воду, твердая фаза может состоять из одной соли. Поэтому к двум независимым переменным — температуре и давлению — в двухкомпонентной системе прибавляется еще третья — концентрация, т. е. в конкретном случае

процентное содержание соли в воде. Это вытекает и из правила фаз. В самом деле, для двухкомпонентной системы мы всегда имеем  $n=2$ ; чтобы получить максимальное значение  $F$ , полагаем  $r=1$  (одна фаза); в результате правило фаз дает  $F=2-1+2=3$ .

Итак, для построения полной диаграммы состояния двухкомпонентной системы приходится пользоваться тремя координатами в пространстве. Обыкновенно выбирают прямоугольную систему координат, откладывая по осям температуру  $t$ , давление  $p$  и концентрацию  $C$ .

На практике чаще всего приходится иметь дело не с полной диаграммой состояния, а с ее сечениями по плоскостям, параллельным координатным плоскостям. Ниже мы будем иметь дело только с сечениями, параллельными осям  $t$ ,  $C$ , т. е. с плоскими диаграммами, выражающими зависимость состава (концентрации) от температуры при постоянном атмосферном давлении.

**Диаграмма состояния для системы висмут — кадмий.** Примером простейшей диаграммы состояния двухкомпонентной системы при постоянном давлении служит показанная на рис. 11 диаграмма  $Bi-Cd$ . По горизонтальной оси отложены весовые проценты  $Cd$  в сплаве обоих металлов. Точка  $Bi$  соответствует чистому висмуту, так как процент  $Cd$  здесь равен нулю; точка  $Cd$  соответствует чистому кадмию. Точка  $E$  показывает, что в сплаве содержится  $56\%$  кадмия и  $44\%$  висмута. По

вертикальной оси отложены температуры. Кривая  $CO$  разделяет область жидкого раствора  $Bi + Cd$  от области смеси твердого  $Bi$  с раствором; кривая  $OD$  разделяет область раствора  $Bi + Cd$  от области смеси твердого  $Cd$  с раствором.

Пусть мы имеем жидкий расплав кадмия и висмута, определяемый на диаграмме фигуративной точкой  $A$ . Проследим путь этой точки при охлаждении расплава. Так как до наступления кристаллизации процентный состав расплава не меняется, то при охлаждении точка будет двигаться вниз по вертикали. Когда точка  $A$  совместится с точкой  $A_1$ , то при отсутствии переохлаждения начнется кристаллизация чистого висмута.

Так как при выделении висмута процентный состав кадмия в жидкой фазе должен увеличиваться, то дальнейшее движение нашей точки возможно лишь по кривой  $CO$  вниз. Эта кривая, следовательно, является кривой равновесия расплава  $Bi + Cd$  и чистого кристаллического  $Bi$  и может быть также названа кривой растворимости или плавкости висмута в кадмие. Аналогично  $DO$  есть кривая равновесия расплава с кристаллическим кадмием или, иначе, кривая растворимости или плавкости кадмия в висмуте. Обе кривые пересекаются в точке  $O$  равновесия трех фаз: жидкой и двух твердых. Эту точку называют *эвтектической*.

Когда фигуративная точка, движущаяся по кривой  $CO$ , дойдет до эвтектической точки  $O$ , начнется кристаллизация чистого кадмия. Так как одновременно будет продолжаться и кристаллизация висмута, то состав жидкости и температура будут оставаться постоянными до конца затвердевания раствора. Смесь чистого кристаллического висмута с таким же кадмием, выделяющаяся из расплава при постоянной температуре, называется *эвтектикой*.

После затвердевания всей жидкости движение фигуративной точки при охлаждении возможно только по вертикальной прямой  $OE$ , так как состав смеси при этом изменяться не может. Эвтектика представляет собой механическую смесь чистых компонентов и не подчиняется закону стехиометрических отношений. Положение эвтектической точки изменяется при изменении давления.

Горизонтальная линия, проходящая через точку  $O$ , разделяет область смеси твердого висмута с раствором от области смеси висмута с эвтектикой; эта же линия разделяет также область смеси твердого кадмия с раствором от области твердого кадмия с эвтектикой.

**Кривая растворимости азотнокислого аммония в воде.** В двухкомпонентных системах, как и в однокомпонентных, отдельные компоненты могут иметь по несколько кристаллических модификаций. Примером таких систем может служить водный раствор  $NH_4NO_3$ . Как видно на рис. 12, кривая растворимости имеет несколько точек излома, отвечающих определенным температурам перехода одной модификации в другую. Этими точками кривая разделяется на участки, которыми определяются границы устойчивости данной модификации. Азотнокислый аммоний имеет четыре модификации: в пределах температур от  $-18^\circ$  до  $32^\circ$  устойчива  $\beta$ -ромбическая модификация; от  $32^\circ$  до  $84^\circ$  —  $\alpha$ -ромби-

ческая модификация; от  $84^\circ$  до  $125^\circ$  — тригональная и выше  $125^\circ$  — кубическая.

Если исходное состояние раствора изображается фигуративной точкой  $b$ , то при охлаждении раствора кристаллизация начинается в точке  $b_1$ , причем выпадает кубическая модификация  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . При дальнейшем охлаждении раствора фигуративная точка будет двигаться по кривой вниз до точки  $b_2$ .

В этой точке система становится инвариантной, так как в равновесии находятся три фазы (две твердых и раствор). При продолжающемся отнятии от системы теплоты температура остается постоянной, пока кубическая модификация не перейдет в тригональную. После исчезновения кубической фазы начинается кристаллизация тригональной модификации: фигуративная точка идет далее вниз по кривой растворимости.

Следующие остановки происходят при  $84^\circ$  (что соответствует переходу тригональной мо-

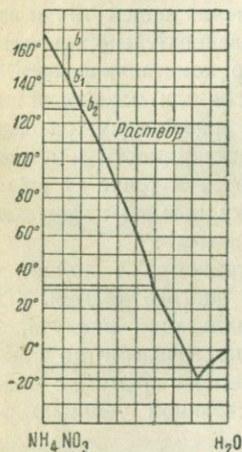


Рис. 12. Кривая растворимости  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в воде.

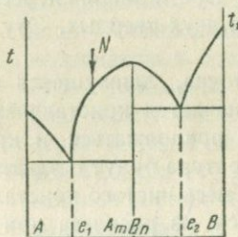


Рис. 13. Двухкомпонентная система. Компоненты в твердом состоянии образуют химическое соединение, плавящееся без разложения.

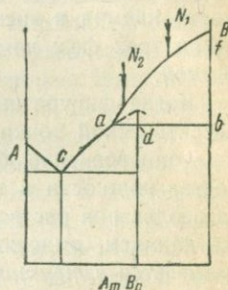


Рис. 14. Двухкомпонентная система. Компоненты в твердом состоянии образуют химическое соединение, разлагающееся при плавлении.

дификации в  $\alpha$ -ромбическую) и при  $32^\circ$ , когда  $\alpha$ -ромбическая модификация переходит в  $\beta$ -ромбическую. При  $-18^\circ$  процесс заканчивается кристаллизацией эвтектической смеси  $\beta$ -модификации  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  со льдом.

**Сложные диаграммы двухкомпонентных систем.** Случай двухкомпонентной системы, в которой компоненты  $A$  и  $B$  в твердом состоянии образуют химическое соединение  $A_mB_n$ , показан на диаграмме рис. 13. Диаграммы этого типа можно разделить по вертикальной линии, проходящей через максимум кривой плавкости, на две диаграммы, аналогичные тем, которые были только что описаны. За компоненты левой части диаграммы должны быть выбраны соединения  $A$  и  $A_mB_n$ ; за компоненты правой части — соединения  $A_mB_n$  и  $B$ .

Вершина максимума кривой растворимости, в отличие от эвтекти-

ческих точек, отвечает стехиометрическому отношению компонентов, т. е. индексы в формуле  $A_m B_n$  являются целыми числами.

Если первоначальное состояние системы выражалось фигуративной точкой  $N$ , то при охлаждении системы сначала будет кристаллизироваться соединение  $A_m B_n$ , а затем эвтектика соединений  $A$  и  $A_m B_n$ . Если компоненты образуют несколько соединений, то диаграмма будет иметь соответствующее число максимумов. Соединения, имеющие описанную диаграмму состояния, плавятся целиком (без разложения на твердые и жидкие компоненты).

Иную диаграмму состояния имеют вещества, которые плавятся не целиком, а частично, причем из соединения  $A_m B_n$  получаются кристаллы  $B$  и расплав, обогащенный компонентом  $A$ . Если такой смеси дать кристаллизоваться, отнимая от нее тепло, то вновь образуются соединения  $A_m B_n$ .

На диаграмме состояния (рис. 14) ветвь  $ca$  растворимости соединения  $A_m B_n$  имеет скрытый (пунктирный) максимум, который перекрыт ветвью  $aB$  растворимости компонента  $B$ .

Если охлаждение расплава начинается из точки  $N_1$ , лежащей по горизонтали между  $d$  и  $b$ , то на кривой  $aB$  начинается кристаллизация  $B$ . Раствор обогащается компонентом  $A$ , и точка движется по кривой вниз до точки  $a$ . В этой точке из смеси кристаллов  $B$  и расплава  $a$  образуются кристаллы соединения  $A_m B_n$ . На этом процесс заканчивается.

Если исходное положение было в точке  $N_2$  (между  $a$  и  $d$ ), то в расплаве после выделения соединения  $A_m B_n$  еще остается избыток компонента  $A$ , который и выкристаллизовывается в эвтектической точке  $c$ .

Много примеров подобных систем можно найти среди кристаллогидратов.

**Кристаллогидраты.** Разобранный тип диаграмм чрезвычайно распространен среди водных растворов тех солей, которые способны к образованию кристаллогидратов. В качестве примера рассмотрим систему  $\text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  (Розебум, 1889 г.) (рис. 15). Хлористый кальций в области температур от  $-55^\circ$  до  $+250^\circ$  имеет четыре гидрата:  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Четырехводный гидрат встречается в двух модификациях.

На диаграмме состояния видны ветви кривой растворимости для каждого из гидратов. Кривая  $E_1 D E_2$  принадлежит шестиводному гидрату. Этот гидрат плавится без разложения в точке  $M$ , если отсутствуют зародыши  $\alpha\text{-CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (см. этот участок диаграммы в увеличенном масштабе в правой части рис. 15). На участке  $M E_2$  Розебуму удалось впервые получить насыщенный раствор, который содержал больше  $\text{CaCl}_2$ , чем содержится его в самом гидрате ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), находящемся в равновесии с раствором.

Из этой диаграммы можно видеть, что кривые различных гидратов имеют различные углы наклона к оси абсцисс. Тангенс угла наклона есть *термический коэффициент растворимости*. Чем круче поднимается вверх кривая, тем меньше изменяется растворимость у этой соли

с изменением температуры. Сильный наклон, например, имеет кривая растворимости  $\text{CaCl}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ .

**Твердые растворы.** Твердая фаза подобно жидкости может быть образована либо одним химическим соединением, либо несколькими. В последнем случае мы имеем дело с твердым раствором (Вант-Гофф, 1890 г.). Твердые растворы следует отличать от механических смесей, которые представляют собой не одну, а несколько фаз. Два вещества, которые в известных условиях могут давать твердый раствор, называются *изоморфными*.

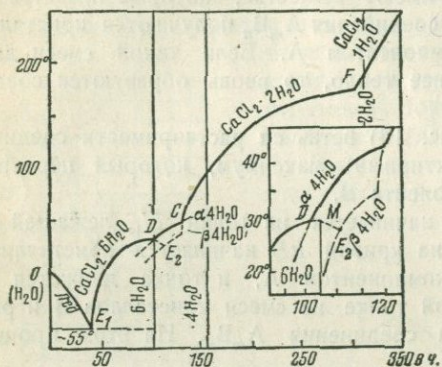


Рис. 15. Диаграмма растворимости  $\text{CaCl}_2$  в воде. По горизонтальной оси отложены весовые части  $\text{CaCl}_2$  на 100 частей воды.

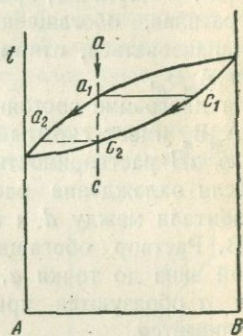


Рис. 16. Двухкомпонентная система. Компоненты образуют непрерывный ряд твердых растворов.

Отличительной особенностью диаграммы состояния изоморфных веществ А и В является то, что в ней кривая плавления не совпадает с кривой кристаллизации (рис. 16). Первая располагается выше второй; промежуточная область отвечает смеси жидкой и твердой фазы.

При охлаждении раствора фигуративная точка  $a$  перемещается в положение  $a_1$ . В этот момент при отсутствии переохлаждения начинается кристаллизация, причем состав жидкой фазы определяется точкой  $a_1$ , а состав кристаллов твердого раствора — точкой  $c_1$ . Из рисунка видно, что состав твердой фазы более богат компонентом В, чем расплав, из которого она выпадает.

При дальнейшем охлаждении системы точка  $a_1$  будет двигаться в сторону к  $a_2$ , а точка  $c_1$  — к точке  $c_2$ , при этом твердая фаза все время будет обогащаться компонентом А.

**Закалка и распад твердых растворов.** Часто в твердых и жидких телах имеет место задержка превращения, и вынутая из раствора или расплава высокотемпературная модификация вещества в результате быстрого охлаждения может не перейти в низкотемпературную. Это явление носит название *закалки*. Оно широко используется в технике.

Закалкой может быть задержана кристаллизация жидкостей, в результате чего вещество переходит в стеклообразное состояние. Закалка является основным видом термической обработки стали; она сводится к задержке распада твердого раствора углерода в  $\gamma$ -железе на смесь двух фаз:  $\alpha$ -железа и  $\text{Fe}_3\text{C}$ , которые образуются при медленном охлаждении расплава железа. Образование алмаза в природе также можно трактовать как задержку превращения его в устойчивую модификацию углерода — графит.

Распад твердых растворов может быть показан в диаграмме состояния  $\text{NaCl} - \text{KCl}$ , изученной Н. С. Курнаковым и С. Ф. Жемчужным в 1901 г. (рис. 17). Как видно из диаграммы, кривая плавкости имеет минимум.

Выше кривой  $l$  лежит область жидкой фазы (расплав), ниже кривой  $s$  — область твердого раствора. Твердый раствор при понижении температуры ниже границы кривой  $amb$  становится неустойчивым и распадается на чистые компоненты. В промежуточной области они обладают ограниченной смесимостью. Точка  $m$  отвечает максимальной температуре устойчивого состояния твердых растворов.

**Трехкомпонентные системы.** Водный раствор двух изоморфных солей, например  $\text{NiSO}_4 - \text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ , является трехкомпонентной

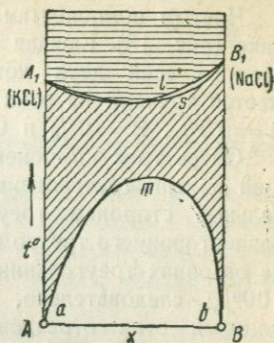


Рис. 17. Распад твердых растворов при температуре ниже их образования.

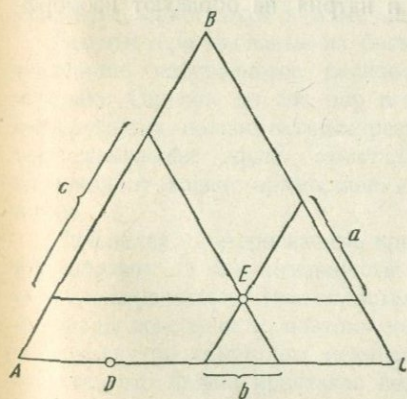


Рис. 18. Метод изображения трехкомпонентных систем треугольником Гиббса.

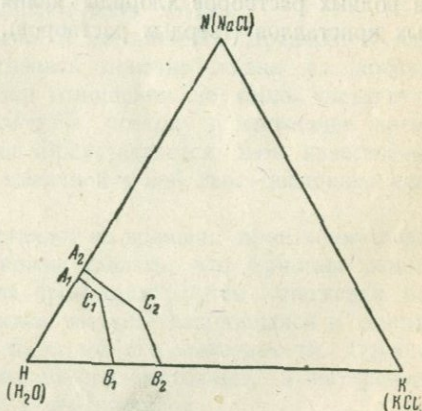


Рис. 19. Трехкомпонентная система растворимости  $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$  в воде.

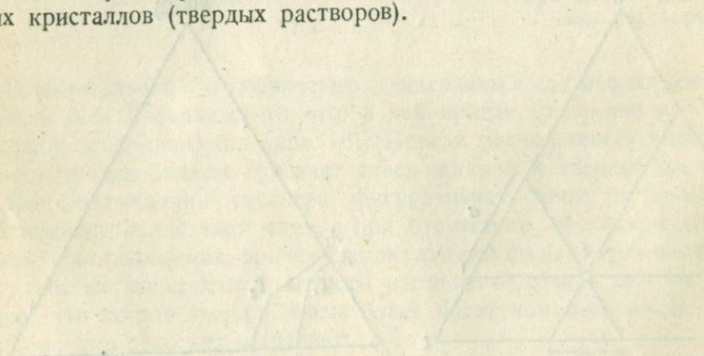
системой. Для построения полной диаграммы этой системы необходимы четыре переменных: две концентрации, температура и давление пара. Следовательно, эта диаграмма требует для своего изображения пространства четырех измерений.

Как и раньше, ограничимся рассмотрением только плоских сечений этой диаграммы, предполагая температуру и давление постоянными. Для построения применяется способ равностороннего треугольника, предложенный Гиббсом.

Чистым компонентам системы А, В, С отвечают вершины треугольника (рис. 18). Каждая сторона треугольника делится на 100 частей; состав смесей двух компонентов, выраженный в процентах, изображается точками на этих прямых, например точка *D* отвечает составу:  $A = 75\%$ ,  $B = 0\%$  и  $C = 25\%$ .

Смесь трех компонентов изображается какой-либо точкой *E*, лежащей внутри треугольника. Если из этой точки провести линии, параллельные сторонам треугольника, то в силу геометрических свойств равностороннего треугольника, отрезки *a, b, c*, отсекаемые этими линиями на сторонах треугольника, в сумме составляют 100 единиц длины, т. е.  $100\%$ ; следовательно, состав тройной смеси может быть изображен длинами этих отрезков. Состав, который отвечает точке *E*, будет:  $A = 30\%$ ,  $B = 20\%$  и  $C = 50\%$ . Для построения точки *E* по заданному составу достаточно отложить от точки *A* на линии *AB* отрезок *b*; из конца этого отрезка провести линию, параллельную *AC*, и отложить на этой линии отрезок, равный *c*.

На рис. 19 изображена диаграмма состояния  $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ . Нанесены две изотермы:  $A_1C_1B_1$  — для  $10^\circ$  и  $A_2C_2B_2$  — для  $100^\circ$ . Линия  $A_1C_1$  (и, соответственно для  $100^\circ$ ,  $A_2C_2$ ) есть кривая кристаллизации  $\text{NaCl}$ ,  $C_1B_1$  — кривая кристаллизации  $\text{KCl}$ . В точке  $C_1$  происходит одновременная кристаллизация обеих солей. Выкристаллизовавшиеся из водных растворов хлориды калия и натрия не образуют изоморфных кристаллов (твердых растворов).



## КРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ ИНДИВИДУУМ

### ОБРАЗОВАНИЕ И РАЗРУШЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ИНДИВИДУУМА

**Введение.** Всякое кристаллическое вещество состоит из зерен, которые при благоприятных условиях своего образования принимают многогранную форму. Мы будем называть эти зерна *кристаллическими индивидуумами*, или кристаллами в узком смысле этого слова.

Кристаллы могут иметь весьма разнообразные размеры: от малых долей миллиметра до 1 м и более. Примерами больших естественных кристаллов могут служить: кварц (рис. 20), полевой шпат, каменная соль, гипс, берилл и т. д. Мелкие кристаллы можно наблюдать в порошках многих химических препаратов: бертолетовой соли, сахарном песке (рис. 21) и т. д.

Всякий кристалл, как и все, что существует в природе, претерпевает со временем изменения, составляющие в совокупности то, что называют „жизнью“ кристаллов. Кристаллы зарождаются, растут, питаются, разрушаются, обнаруживают явления регенерации, старения, усталости, срстаются и даже пожирают друг друга.

Все эти термины взяты из биологии и исторически отражают в себе тенденцию натуралистов распространить понятие жизни на косную материю. Однако до сих пор в этом отношении не было достигнуто определенных положительных результатов, поэтому в настоящее время так называемая жизнь кристаллов представляется нам качественно отличной от жизни организмов и имеющей с ней лишь внешнюю аналогию.

Изменения, претерпеваемые кристаллом во времени, происходят главным образом на его поверхности; можно сказать, что кристалл живет своей поверхностью. Рост кристалла происходит путем отложения вещества на поверхности, поэтому каждая частица, находящаяся в данный момент внутри кристалла, некогда была на его поверхности. Отсюда следует, что форма кристалла выражает его настоящее, а внутреннее строение (макро- и микроструктура) — его прошлое.

Как естественноисторический объект, как объект минералогии, кристалл представляет собой неоднородное целое, состоящее из частей, органически связанных между собой; вот почему до сих пор не потеряли своего значения термины „кристаллический индивидуум“, „неделимое“ и т. д.

✓ **Кристаллический многогранник.** Как и во всяком замкнутом многограннике, в кристалле мы различаем три вида элементов ограничения:

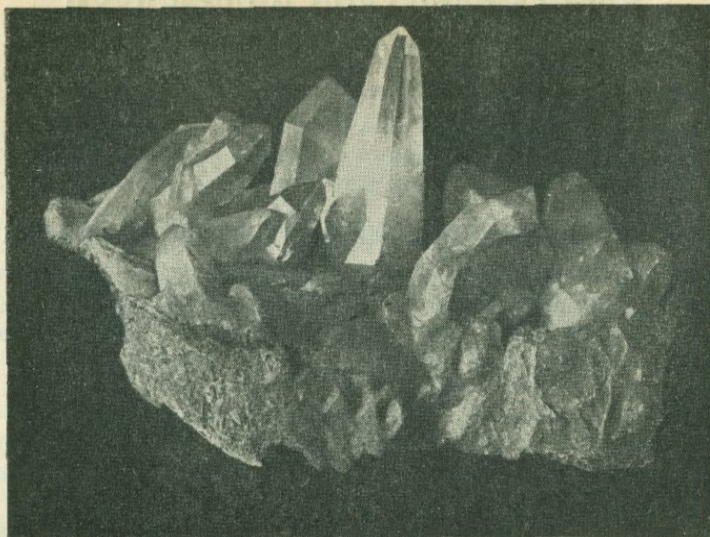


Рис. 20. Друза кристаллов кварца.

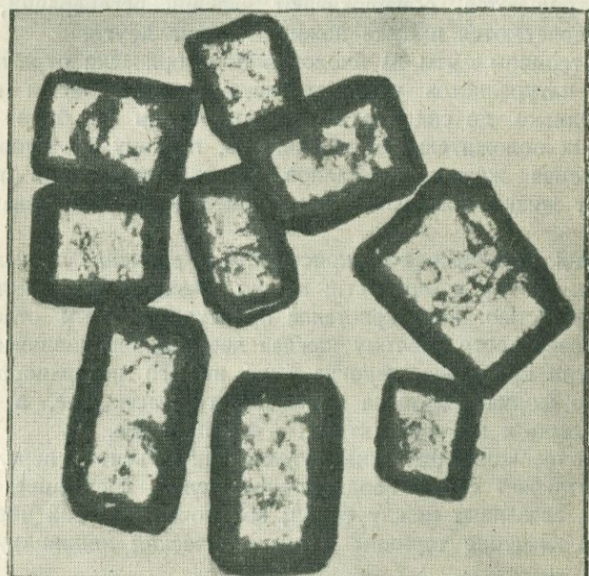


Рис. 21. Кристаллы сахара под микроскопом.

грани, ребра и вершины. Числа элементов ограничения кристалла связаны между собой следующей зависимостью, найденной Эйлером:

$$p + e = r + 2,$$

где  $p$  — число граней,  $r$  — число ребер и  $e$  — число вершин.

Проверим это на кубе (рис. 22). У него шесть граней, восемь вершин и двенадцать ребер:  $6 + 8 = 12 + 2$ . Указанное правило справедливо для любого многогранника со сплошной поверхностью, как бы сложна ни была его форма.

Грани на кристалле располагаются по *поясам* или *зонам*. Под ними понимаются серии граней, пересекающихся по параллельным ребрам. На взятом примере (рис. 22)

можно выделить три пояса.

Они составлены следующими сериями граней: 1)  $aba'b'$ ;

2)  $aca'c'$ ; 3)  $bc'b'c'$ . Пояса,

в которых присутствуют все

ребра пересечения (как на

кубе), называются *первичными*. Если некоторые из ребер

пояса на кристалле не наблюдаются и могут быть

получены лишь при продолжении

граней, то такие пояса называются *вторичными*. На-

пример,  $mm'm''m'''$  (рис. 23) — *первичный*, а  $dd'd''d'''$  — *вторичный* пояс.

Расположение граней по зонам является характерной особенностью

кристаллов; она даже побудила крупнейшего русского кристаллографа

Е. С. Федорова (1853—1919 гг.) назвать кристаллы *зонаэдрами* (от

зона — пояс и эдра — грань).

Условия образования кристаллов.

Кристаллы возникают в результате фазовых превращений; самое слово „кристалл“ происходит от *κρως* — холод и *στέλλωδα* — застывать, т. е. „застывший на холоду“.

Это показывает, что уже древние исследователи имели некоторое понятие об одном из способов происхождения кристаллов. В настоящее время различают три способа:

1) при переходе от жидкой фазы к твердой (кристаллизация из расплава и раствора),

2) при переходе от газообразной фазы к твердой (кристаллизация при возгонке),

3) при рекристаллизации в твердом состоянии.

Первый случай встречается в природе значительно чаще последних.

Процессы кристаллообразования из расплавов и растворов наблюдаются в грандиозных масштабах в природе. Сюда относится образование массивно-кристаллических горных пород, как глубинных, так и изверженных, отложения миллионов тонн солей на дне озер и периодически высыхающих заливов, отчасти также более сложные процессы образования морских осадков. Искусственно эти случаи кристаллообразования

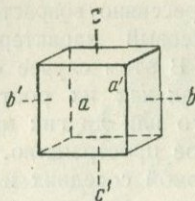


Рис. 22. Кристалл в форме куба.

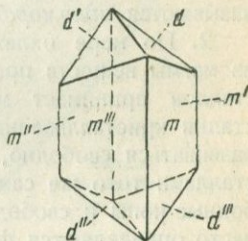


Рис. 23. Пример первичного и вторичного пояса.

вызываются на металлургических и химических заводах и в исследовательских лабораториях.

При образовании массивно-кристаллических горных пород кристаллизация из расплава (магмы) обычно протекает по следующей схеме.

В глубинных породах, где процесс остывания идет сравнительно медленно и при больших давлениях, различают три основных стадии кристаллизации: первичную, главную и остаточную.

1. В первичной стадии, когда температура расплава еще относительно очень высока, образуются отдельные кристаллы тех соединений, которые имеют наиболее высокую температуру плавления. Кристаллы, плавая в охлаждающейся магме, имеют возможность свободно расти, принимая ту форму, которая им свойственна. Такие кристаллы называются *идиоморфными*.

2. По мере охлаждения расплава количество кристаллизующихся из магмы веществ прогрессивно возрастает, и процесс выпадения кристаллов принимает массовый характер; наступает вторая — главная стадия кристаллизации. В этом случае отдельные кристаллы не могут развиваться свободно, так как их рост затрудняется соседними кристаллами того же самого или других минералов; идет борьба за свободные ионы и свободное пространство. Границы отдельных индивидов часто определяются формой соседних или ранее выпавших кристаллов.

3. В последней стадии кристаллизация носит вынужденный характер. Никуда не пристроившиеся ионы часто образуют при этом стекла, заполняя оставшиеся свободные места.

Когда магма застывает на поверхности или вблизи от нее, охлаждение идет быстрее и весь процесс заметно ускоряется, в этом случае на долю последней стадии кристаллизации остается большее количество материала. Так образуются вулканические стекла.

При *возгонке* кристаллы образуются прямо из пара, минуя жидкую фазу. Особенностью образовавшихся этим способом кристаллов является малая их величина, иногда также скелетная форма. В природе процесс возгонки происходит в так называемых сухих трещинах, на стенках которых, вследствие охлаждения поднимающихся по ним газов, отлагаются различные минералы. Часто можно также наблюдать его зимой при образовании инея и ледяных узоров на оконных стеклах. Цветные ореолы, появляющиеся вокруг ярких светил в морозные ночи, происходят от преломления и диффракции лучей в мельчайших кристалликах льда, образовавшихся в атмосфере.

В химической промышленности возгонка применяется для отделения и очистки многих препаратов (например иода, нафталина, камфоры). В лабораториях мы встречаемся с ее результатами в виде белых налетов, покрывающих банки и стекла вытяжных шкафов и обязанных своим происхождением кристаллам аммонийных солей. Различного цвета возгоны на угле и в пробирках служат диагностическими признаками некоторых элементов (мышьяка, сурьмы, цинка, ртути и др.) в пирохимическом анализе.

Наиболее редким и наименее исследованным из всех трех основных процессов кристаллообразования является *рекристаллизация в твер-*

дом состоянии. Она заключается в том, что мелкие индивиды кристаллических сростков и агрегатов укрупняются под влиянием деформации, периодических сотрясений и колебаний температуры. Давления иногда являются причиной перехода мела, состоящего из субмикроскопических кристаллов углекислого кальция, в яснокристаллический мрамор. Мелкозернистое железо вагонных осей под влиянием постоянных сотрясений и направленных ударов становится крупнозернистым. Явление рекристаллизации может быть использовано для получения больших металлических монокристаллов. Металл нагревается до температуры размягчения и выдерживается в нагретом виде до тех пор, пока его зерна не примут одинаковых размеров и формы. Подвергнув его затем растяжению и историчному нагреву, опять выдерживают в соответствующих температурных условиях. Этим способом удалось получить кристаллы алюминия до 20 см длиной при 1 см<sup>2</sup> в поперечнике.

**Зарождение кристаллов.** Выше было сказано, что необходимо условием зарождения

и роста кристаллов является наличие переохлаждения или пересыщения. Зарождение может быть *вынужденным*, если была введена затравка, или *самопроизвольным*. Наилучшей затравкой являются мельчайшие кристаллики самого кристаллизующего вещества; менее эффективным, но все же достаточным, является присутствие пылинок твердых тел, близких по своему строению к кристаллизующему. Пересыщенные растворы, в которых во время их приготовления были тщательно уничтожены все зародыши, способны сохраняться в герметически закрытых сосудах неопределенно долгое время не кристаллизуясь. Пересыщение раствора имеет, однако, некоторый предел, при переходе которого обязательно наступает самопроизвольная кристаллизация. Г. А. Майерс (1903 г.) дает происходящему здесь процессу следующее объяснение. Над кривой растворимости  $AA_1$  (рис. 24) существует другая кривая  $BB_1$ , которую он называет кривой пересыщения. Область диаграммы, лежащая вправо от кривой  $AA_1$ , отвечает ненасыщенным растворам; влево от кривой  $BB_1$  лежит область лабильных (неустойчивых) растворов, т. е. таких, которые кристаллизуются самопроизвольно. Между обеими кривыми находится метастабильная область, определяющая соотношения концентрации и температуры при вынужденной кристаллизации.

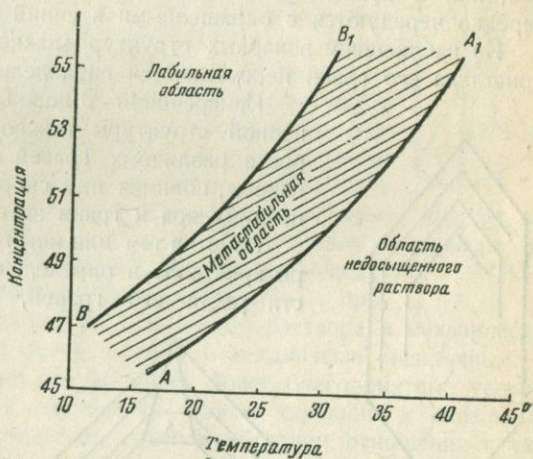


Рис. 24. Кривая растворимости ( $AA_1$ ) и метастабильная граница ( $BB_1$ ).

✓ **Основные законы роста кристаллов.** Главнейшие законы роста кристаллов могут быть установлены изучением разрезов готовых искусственных или естественных кристаллов. Если во время роста тот или иной фактор, влияющий на однородность или химический состав кристалла, изменяется периодически, то кристалл приобретает так называемую *зонарную структуру*. В минералах зонарная структура встречается весьма часто. Мы постоянно наблюдаем ее, например, в дымчатом кварце, в котором интенсивная и слабая окраска распределяются слоями, или в кристаллах каменной соли, в которой бесцветные слои нередко чередуются с окрашенными в синий цвет (рис. 25).

Из наблюдения зонарных структур можно видеть, что при росте кристалла его грани перемещаются параллельно самим себе.

Измерениями толщины слоев в кристаллах зонарной структуры можно показать, что скорости роста различных граней кристалла вообще неодинаковы, понимая под скоростью роста прирост перпендикуляра к грани за единицу времени.

Заметив тем или иным способом форму и размеры кристалла в определенный момент и зная скорости роста его граней, можно, считая скорости



Рис. 25. Схема зонарной структуры.

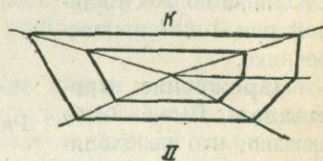
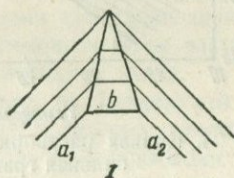


Рис. 26. Два различных случая увеличения и уменьшения граней в процессе роста (I и II).

постоянными, предсказать его форму для любого будущего момента времени. Для этого достаточно по нормальям к граням отложить отрезки, пропорциональные скоростям, и провести перпендикулярные к ним плоскости до взаимного пересечения. При этом относительные размеры граней изменяются: одни увеличиваются, другие уменьшаются. В большинстве случаев увеличиваются те грани, которые растут медленно, а быстро растущие уменьшаются и со временем могут даже исчезнуть совершенно. Это правило справедливо лишь при определенных геометрических условиях. На рис. 26, I и II, можно видеть два различных случая: в первом (I)—грани  $a_1$  и  $a_2$  растут медленно,  $b$  растет быстро; ясно, что последняя будет постепенно выклиниваться и, наконец, исчезнет; во втором (II)—грань  $k$  никогда не исчезнет, как бы велика ни была скорость ее роста.

При совершенно равномерном росте пути вершин представляют собой прямые, пути ребер — плоскости и пути граней — пирамиды роста; все они сходятся в одной точке — начальном центре кристаллизации (рис. 27). На практике такие случаи бывают лишь в виде исключений;

обычно, вследствие неравномерного роста, прерываемого иногда обратным процессом — растворением, вышеуказанные пути являются изломанными и изогнутыми.

Кристаллы никогда не бывают совершенно однородными. Трудно себе представить, чтобы вещество при росте грани могло отлагаться на нее совершенно ровным плоским слоем. Гораздо вероятнее, что это отложение идет прилипанием к грани некоторых молекулярных агрегатов, которые неизбежно должны отличаться друг от друга по своим размерам. Представим себе какую-либо идеальную грань. При отложении первого слоя молекулярные агрегаты, располагаясь на ней в параллельном положении, все же оставляют некоторые свободные промежутки. Кроме того, в следующих слоях может возникнуть неполная параллельность, происходящая от различной толщины ранее отложившихся агрегатов. С уменьшением последних строение кристалла будет приближаться к идеальному. В сильно пересыщенном растворе кристалл растет почти исключительно за счет прилипания к нему самопроизвольно возникающих зародышей; молекулярные агрегаты, естественно, будут крупными, а промежутки заполняются включениями маточного раствора и механических примесей. Кристалл получается мутным и механически непрочным. В слабо пересыщенном растворе мы имеем более благоприятные условия для получения кристаллов близких по своему строению к идеальным, но и здесь степень однородности стоит в обратном отношении к скорости роста.

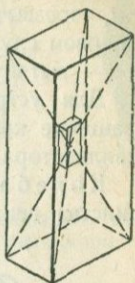


Рис. 27. Пирамиды роста.

**Факторы, влияющие на форму растущего кристалла.** Концентрационные потоки. Области пересыщенного раствора, непосредственно соприкасающиеся с кристаллом, отдают ему в процессе его роста избыток растворенного в них вещества. Концентрация раствора здесь уменьшается, раствор становится легче и подымается вверх; на его место притекают более тяжелые части раствора, с которыми происходит то же. В результате над растущим кристаллом образуются так называемые концентрационные потоки. Они тем сильнее, чем больше растущий кристалл (рис. 28).

Если кристалл лежит на дне сосуда, то в наиболее благоприятных условиях питания находятся боковые грани; при этом их нижние части соприкасаются с более пересыщенным раствором, чем верхние, что иногда ведет к появлению на гранях ступенек и борозд. Грани, образующие с плоскостью сосуда тупые углы, растут быстрее, чем грани, наклоненные к этой плоскости под острым углом. Верхняя грань, как наиболее медленно растущая, часто бывает образована очень хорошо, если этому не препятствует образование завихрений потоков. Нижняя

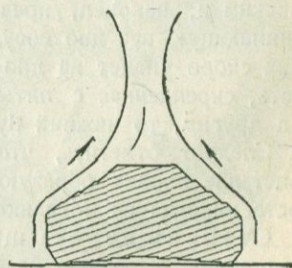


Рис. 28. Концентрационные потоки.

грань или вовсе не растет или растет только по краям за счет диффузии. В последнем случае на грани образуется ступенчатое углубление.

Подвешенный кристалл находится в иных условиях. В этом случае усиленно питается нижняя грань, она растет быстрее других, и кристалл вытягивается книзу. Концентрационные токи имеют, таким образом, чрезвычайно сильное влияние на форму растущего кристалла; в первом случае он под их влиянием стремится стать плоским, во втором — вытянутым.

Для устранения влияния концентрационных потоков применяется вращение кристалла вокруг горизонтальной оси или покачивание кристаллизатора.

Колебания температуры. Поскольку на растворимость большинства веществ температура оказывает сильное влияние, постольку ее колебания должны резко сказываться на форме растущего кристалла.

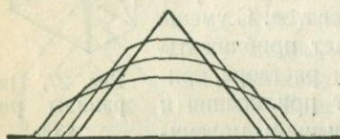


Рис. 29. Изменение формы кристалла под влиянием колебания температуры.

Представим себе кристалл, находящийся в насыщенном растворе на дне плоского сосуда (рис. 29). При повышении температуры раствор становится недосыщенным, и кристалл начинает растворяться. Образующийся более концентрированный раствор стекает вниз,

предохраняя кристалл от дальнейшего растворения снизу и благоприятствуя дальнейшему растворению его сверху; раствор при этом расслаивается. При понижении температуры кристалл будет расти преимущественно в нижней части, так как там собрался более концентрированный раствор, а концентрационные потоки вызовут перемешивание раствора. Этот цикл явлений будет повторяться при каждом повышении и понижении температуры; кристалл будет становиться все более и более плоским и, наконец, превратится в пластинку зонарной структуры, занимающую все дно сосуда. Подвешенный кристалл в тех же условиях скоро упадет на дно сосуда, так как растворится его верхняя часть, скрепленная с нитью. Если два кристалла расположить один над другим, то нижний будет расти за счет верхнего.

Следует отметить, что в условиях температурных колебаний на кристалле иногда образуются такие грани, которые при нормальном росте никогда не появляются.

Степень пересыщения раствора сказывается на однородности кристаллов; выросшие из более пересыщенных растворов, они бывают менее однородны, чем те, которые выросли из слабо пересыщенных. Кроме того, степень пересыщения оказывает большое влияние на форму и число граней кристалла.

Примеси, введенные в раствор, часто оказывают на форму кристалла очень сильное влияние. Классическим примером такого действия является введение карбамида в раствор хлористого натрия. Без примеси последний кристаллизуется в форме кубов, в присутствии карбамида — в форме октаэдров.

Своеобразное влияние оказывает прибавление азотной кислоты к водному раствору азотнокислого свинца. В нормальных условиях выпадают мутные, молочно-белые кристаллы, с введением  $\text{HNO}_3$  — бесцветно-прозрачные.

Многочисленные примеры различного действия примесей на растущий кристалл пока еще не имеют исчерпывающего теоретического объяснения.

Вязкость жидкости, когда она достаточно велика, препятствует возникновению концентрационных потоков. В таких случаях кристалл может расти лишь за счет диффузии избыточного пересыщения. Это оказывает очень своеобразное влияние на форму растущего кристалла. Чтобы понять происходящий в этом случае процесс, представим себе, что кристалл имеет всего одну бесконечно большую грань. Приток питательного раствора должен происходить по направлениям, нормальным к этой грани, которые мы будем называть *линиями диффузионного потока*. Густота их будет одинакова на всем протяжении грани.

В реальных условиях линии будут искривлены вблизи вершин и ребер кристалла (рис. 30, а), так как грани получают питательное вещество из областей 1, 2, 3 и 4 (рис. 30, б), а на долю ребер и вершин приходится дополнительные питающие области *k*, *l*, *m* и *n*. Вследствие этого здесь будет идти усиленный рост и появятся соответствующие утолщения (рис. 30, с). Последние еще больше нарушают равномерность распределения питания отдельных частей кристалла, вследствие чего кристалл растет главным образом по вершинам, и возникают так называемые скелетные формы (рис. 31). Последние могут образоваться также и в сильно подвижной жидкости во всех

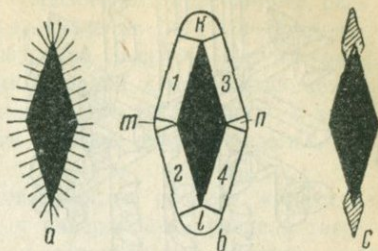


Рис. 30. Схема, поясняющая возникновение скелетных форм.

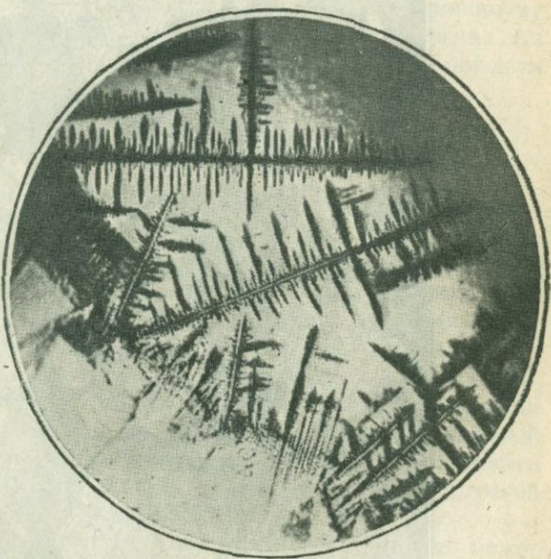
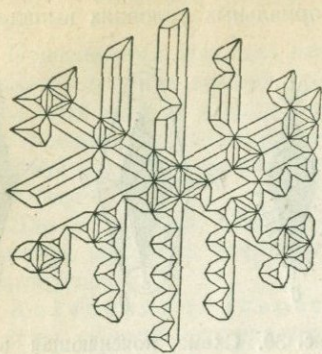
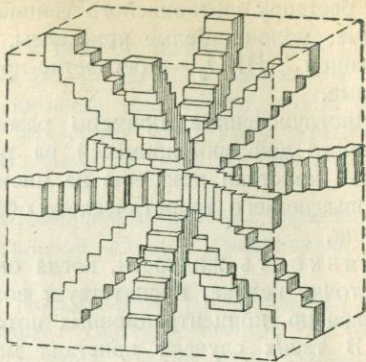


Рис. 31а. Скелетные формы  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

и возникают так называемые скелетные формы (рис. 31). Последние могут образоваться также и в сильно подвижной жидкости во всех

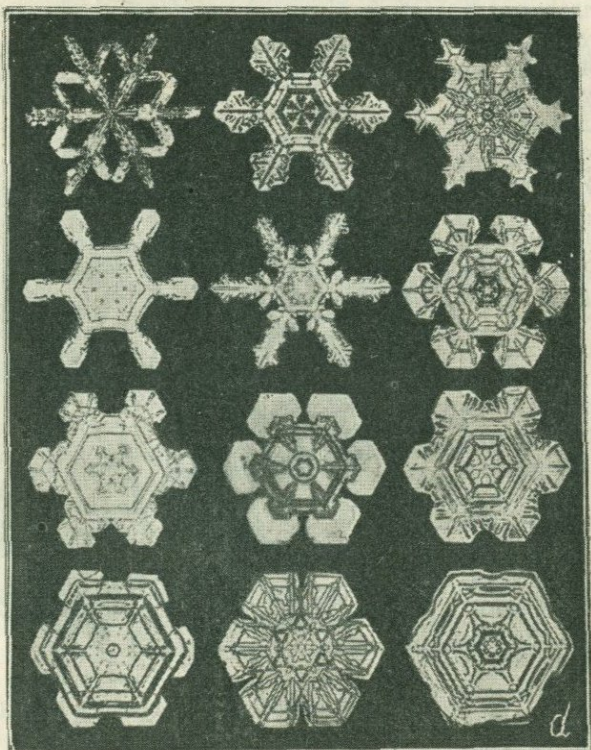


*b*



*c*

Рис. 31 *b* и *c* — медь.



*d*

Рис. 31 *d* — снежинки.

тех случаях, когда по тем или иным причинам перемешивание жидкости отсутствует. Аналогичное явление наблюдается иногда при возгонке; так образуются, например, снежинки (рис. 31, d).

**Равновесная форма кристаллов.** Образование поверхности раздела двух фаз при постоянной температуре, давлении и количестве вещества, образующих фазы, сопряжено с затратой энергии. Работа расходуется, например, при растяжении мыльной пленки, сопровождающемся увеличением ее поверхности, при дроблении жидкости на капли и т. д. Работа образования единицы поверхности раздела двух фаз называется *поверхностным натяжением*.

Сказанное относится не только к поверхностям раздела жидкости и газа или двух жидкостей, но также и к поверхностям раздела твердого тела с другим телом, находящимся в газообразном, жидком или твердом состоянии; в частности, можно говорить о поверхностном натяжении граней кристалла по отношению к жидкости, в которой кристалл растет, растворяется или с которой он находится в равновесии.

Из того факта, что различные грани одного и того же кристалла имеют вообще неодинаковые скорости роста и что естественной формой кристалла является многогранник, а не шар, как у жидкости, мы делаем вывод, что различные грани одного и того же кристалла имеют вообще различные поверхностные натяжения.

С энергетической точки зрения особого внимания заслуживает та форма кристалла, которая при данном его объеме отвечает минимуму затрачиваемой на образование этой формы поверхностной энергии. Эта *равновесная форма*, очевидно, должна удовлетворять следующим двум условиям:

$$E = \sigma_1 S_1 + \sigma_2 S_2 + \dots = \min;$$
$$V = \text{const},$$

где  $S_1, S_2, \dots$  — площади граней, имеющих поверхностные натяжения  $\sigma_1, \sigma_2, \dots$ ;  $E$  — полная поверхностная энергия многогранника;  $V$  — его объем.

Гиббс (1878 г.) высказал предположение, что именно эту форму стремится принять кристалл во время роста. В настоящее время идея Гиббса может быть изложена так. Если бы кристалл мог деформироваться под влиянием только одних поверхностных сил, то при перенесении кристалла из одной среды, с которой он находится в равновесии, в другую среду, с которой он также должен находиться в равновесии (например, при перенесении кристалла квасцов из воздуха определенной влажности в насыщенный квасцами водный раствор), кристалл должен был бы изменить свою форму, т. е. площади  $S_1, S_2, \dots$  своих граней в соответствии с изменившимися величинами  $\sigma_1, \sigma_2, \dots$ .

В действительности, кристалл, будучи телом твердым, не может деформироваться под влиянием столь малых сил, какими являются поверхностные силы, и, повидимому, не может заметным образом одновременно расти по одним граням и растворяться по другим (Валетон, 1915 г.). Отсюда следует, что в насыщенной среде практически может быть в равновесии кристалл любой формы, однако это равновесие будет вообще не самым устойчивым.

Чтобы кристалл мог приобрести наиболее устойчивую форму, т. е. ту форму, которую мы назвали равновесной, следует многократно выводить кристалл из равновесия сообщением ему небольших порций энергии в форме тепла, предоставляя ему возможность при последующем охлаждении возвращать обратно то количество энергии, которое он может вернуть в данных условиях. Иными словами, в этом случае следует поступать с кристаллом так же, как мы поступаем с лежащим на неровном холме камнем, желая постепенно скатить его книзу, т. е. в положение минимума потенциальной энергии.

Опыт показывает, что шар, изготовленный из кристалла квасцов и находящийся в насыщенном растворе, по истечении нескольких месяцев под влиянием колебаний температуры, т. е. в результате многократно повторяющихся процессов роста и растворения, сохраняя свой вес, превращается в октаэдр; последний, очевидно, и является равновесной формой кристалла квасцов в насыщенном квасцами водном растворе.

Из сказанного следует, что те формы кристаллов, природных и искусственных, с которыми обычно приходится иметь дело на практике, вообще не являются формами равновесными.

**Теория роста.** Для объяснения процесса роста кристаллов было в разное время предложено много различных теорий; среди них нет такой, которая удовлетворяла бы всем современным требованиям и могла бы быть использована для предсказания и количественной оценки тех многообразных явлений, которые связаны с процессом роста кристаллов.

Можно предположить существование трех различных типов кристаллических образований: одномерных, двумерных и трехмерных. В первом случае кристаллические частицы (молекула, атом, ион, группа атомов) образуют цепочки, во втором случае — многоугольные слои частиц, в третьем — многогранники.

Мы видели выше, что при кристаллизации выделяется энергия, обычно в виде тепла. Если обозначить количество энергии, выделяемой при образовании одной весовой единицы вещества в трех указанных случаях, соответственно через  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ , получим следующее соотношение:  $a_1 < a_2 < a_3$ , так как в одно- и двумерных образованиях на поверхности кристалла имеется относительно большее количество неиспользованных связей, чем в трехмерных кристаллах.

Сказанное относится к достаточно большим кристаллам; для очень маленьких количество выделенного тепла будет в значительной мере обусловлено расположением каждой отдельной частицы. Если, например, частица садится на кристалл одной своей гранью, то выделяемое при этом количество тепла будет меньше, чем в том случае, когда она прикладывается к готовому кристаллу двумя или тремя гранями; однако прямой пропорциональности между количеством тепла и числом прилегающих граней нет, так как имеет значение еще и то, в каком месте поверхности кристалла присоединилась частица, т. е. в середине ли грани, у ребра или около вершины многогранника. Теоретически мыслимы такие случаи, когда при образовании очень маленьких, состоящих из нескольких молекул, трехмерных кристаллов выделится меньшее

количество энергии, чем при продолжении роста большого двумерного кристалла.

При медленном спокойном росте частицы садятся на кристалл преимущественно тем способом, который обеспечивает наибольшее выделение энергии. Если кристалл находится в стадии роста, изображенной на рис. 32, то наибольшее выделение энергии будет в том случае, когда частица садится в трехгранный угол 1; меньше выделяется энергии, когда частица попадает в двугранный угол 2, и еще меньше, когда она садится на грань 3. Этим объясняется, почему вообще не образуется второй слой на какой-либо грани до тех пор, пока не будет закончена постройка первого. Не нужно понимать этого в том смысле, что второй слой не может возникнуть раньше окончания первого; он, конечно, может начать расти, но обстоятельства этому не благоприятствуют. Отсюда опять следует, что двумерному кристаллу часто бывает легче продолжать расти пластинкой, чем начать превращаться в трехмерный кристалл путем образования второго слоя. На рис. 32 отмечены три наиболее важных положения, которые могут занимать отлагающиеся на кристалле частицы; этому отвечают и три особых элементарных количества выделяющейся энергии. При более строгом рассмотрении вопроса пришлось бы допустить, что каждая частица, присоединяющаяся к кристаллу, кроме симметрично расположенных, выделяет свое особое количество энергии, отвечающее особым индивидуальным условиям ее притяжения к растущему кристаллу, который непрерывно меняет и свою форму и свою величину.

Мы уже знаем, что различным граням одного и того же кристалла приписывают различное поверхностное натяжение, численно равное той работе, которую нужно затратить для образования  $1 \text{ см}^2$  данной грани. В соответствии с этим некоторые авторы, например Е. С. Федоров, полагают, что различные грани кристалла должны иметь различную растворимость; это означает, что для кристалла принципиально может быть подобрана такая концентрация раствора, при которой одни его грани будут растворяться, а другие — расти. Строго говоря, поверхностное натяжение грани не является константой, особенно вблизи ребер и вершин кристалла, и едва ли понятие поверхностного натяжения может быть распространено на отдельные частицы поверхности кристалла. Последнее обстоятельство значительно ограничивает возможность применения теории для решения конкретных задач, относящихся к росту, растворению и равновесию кристаллов.

Говоря о насыщенном растворе, нужно еще помнить, что концентрация его есть величина средняя и что действительная концентрация в каждой точке раствора претерпевает, вследствие движения молекул, постоянные отклонения (флуктуации) от этой средней величины в обе стороны, причем большие отклонения будут случаться реже, чем небольшие.

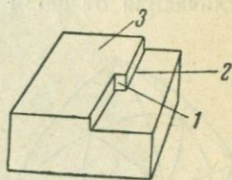


Рис. 32. Три возможных случая посадки частицы:

- 1 — в трехгранный угол,
- 2 — в двугранный угол,
- 3 — на грань (по Косселю).

В соответствии с изложенными выше теоретическими соображениями, мы представляем себе сильно пересыщенный (лабильный) раствор, в котором началось выделение кристаллов, как совокупность беспорядочно движущихся частиц (молекул, ионов) и кристаллических зародышей (субмикрон) в виде одномерных, двумерных и трехмерных кристаллов разной формы и величины. Одни зародыши растут, другие растворяются, но рост преобладает. Последний происходит или путем присоединения к кристаллу отдельных молекул или путем слипания зародышей, главным образом двумерных, или, вообще, пластинчатых трехмерных, образовавшихся из двумерных. Во время роста кристаллы стремятся к какой-то равновесной форме; их пути к равновесной форме не всегда являются кратчайшими, поэтому их формы роста значительно отличаются от форм равновесия. Если весь избыток вещества в пересыщенном растворе выкристаллизовался раньше, чем кристаллы успели принять равновесную форму, то дальнейшее ее изменение может происходить только необычайно медленно; поэтому практически все видимые кристаллы при любой их форме оказываются в равновесии с насыщенным раствором. В слабо пересыщенном (метастабильном) растворе ультрамикрон нет; рост кристалла возможен здесь только в при-

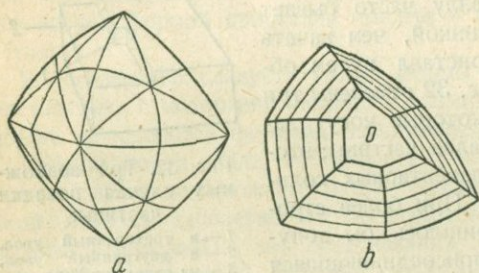


Рис. 33. Формы растворения кристаллов:  
а и б — алмаз.

сутствии готового кристалла и исключительно путем отложения молекул.

**Растворение кристаллов.** Кристалл, помещенный в чистый растворитель или недосыщенный раствор, начинает растворяться; при этом вершины и ребра растворяются быстрее, чем грани, и кристалл приобретает как бы оплавленную форму (рис. 33). Объяснить это явление можно тем, что отделяющиеся при растворении краевых областей грани частицы имеют большую свободу движения, чем частицы серединные; первые легче отходят от кристалла и открывают растворителю доступ к лежащим под ними слоям. Наблюдения показывают, что процесс растворения характеризуется следующими явлениями:

1. При росте кристалла наиболее устойчивыми являются, как правило, медленно растущие грани, при растворении же кристалл покрывается теми гранями, которые имеют наибольшие скорости растворения.

2. Скорость растворения есть непрерывная функция от направления, что не имеет места в отношении скорости роста.

3. При растворении на гранях кристалла образуются микроскопические многогранные углубления — так называемые фигуры травления. Они наблюдаются всегда и имеют важное морфологическое значение. Их антиподы — холмики роста — встречаются гораздо реже и имеют

совершенно иное происхождение, так как вызываются не ростом, а периодической сменой обоих процессов.

4. На растущем кристалле грани, имеющие минимальные скорости роста, имеют наиболее совершенную поверхность; при растворении области минимальных скоростей оказываются матовыми.

Взаимнообратное сходство обоих процессов можно констатировать на так называемых отрицательных кристаллах. Последние получаются при заполнении недосыщенным раствором сферического углубления,

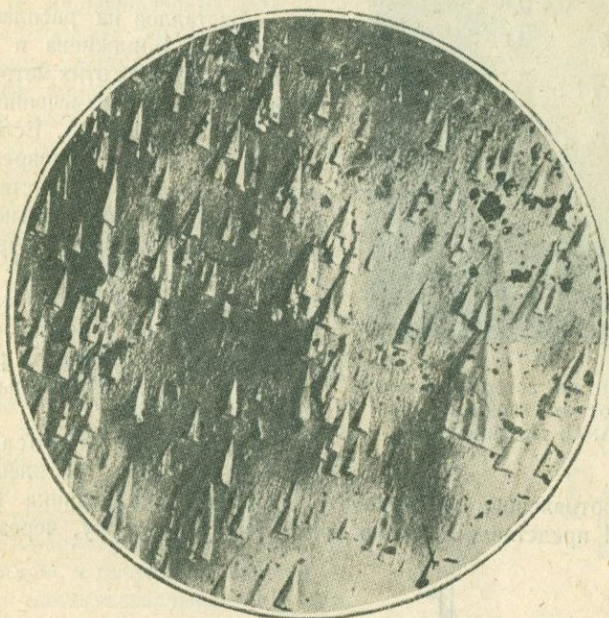


Рис. 34. Фигуры травления на грани магнетита (по Баумгауеру, 1894 г.).

искусственно сделанного на кристалле. С течением времени на поверхности сферы возникают плоские грани, которые при взаимном пересечении дают пустой многогранник — отрицательный кристалл.

Как уже было упомянуто, в начале растворения на гранях возникают микроскопические углубления — фигуры травления. Они лучше всего получаются при действии слабых растворителей и либо покрывают всю грань, придавая ее поверхности матовый вид, либо возникают в отдельных немногих центрах. В последнем случае они обычно бывают крупнее и их форма видна более отчетливо (рис. 34). Когда они настолько мелки, что не поддаются изучению даже при помощи микроскопа, можно составить себе представление об их форме по световым фигурам (астеризм). Последние получаются на экране при прохождении света через пластинку, вырезанную из кристалла параллельно определенной грани и протравленную с одной стороны (рис. 35).

**Практические методы получения монокристаллов из расплава.**  
 Выращивание из расплава достаточно больших индивидуальных кристаллов в форме естественных многогранников представляет трудную задачу, поэтому обычно ограничиваются получением монокристалльных блоков, не заботясь об их внешнем ограничении.



Рис. 35. Фигура астеризма, полученная от пластинки кварца (фото А. С. Покровского).

Практическое применение получили три метода выращивания одиночных кристаллов из расплава: метод Киропулоса, Бриджмена и Вернейля.

В основе всех этих методов лежит явление отбора, подмеченное Гроссом и Меллером (1923 г.). Если, например, на дне сосуда одновременно возникает большое количество мелких кристаллов, то при дальнейшем их росте число кристаллов уменьшается, и в конце концов выживает один кристалл, который и продолжает расти. Причину отбора в основном следует искать в самой геометрии роста кристаллов и в их предварительной ориентировке (рис. 36).

Метод Киропулоса (1926 г.). Прибор состоит из электрической печи сопротивления, платинового тигля и холодильника (рис. 37). Последний представляет собою платиновую пробирку, через которую

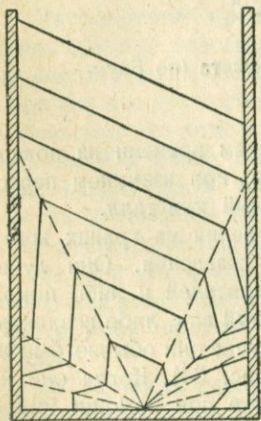


Рис. 36. Схема, объясняющая явление отбора Гросса — Меллера.

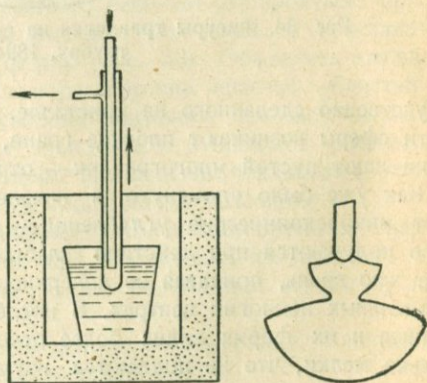


Рис. 37. Схема метода Киропулоса.

можно продувать воздух по внутренней медной трубке. Холодильник может быть опущен в тигель и очень медленно подыматься из него с помощью того или иного механизма. Расплавив в тигле предназначенное для кристаллизации вещество с значительным перегревом, опускают в расплав холодильник и начинают через него пропускать воздух. После образования на конце холодильника мелкокристаллического нароста вещества в форме полусферы, усиливают дутье и начинают подымать холодильник. Когда полусфера будет касаться поверхности расплава, из многочисленных кристалликов полусферы выживает один, который продолжает расти при дальнейшем вытягивании холодильника. Этим методом удастся выращивать весьма большие кристаллы многих чистых металлов и солей, в частности селвина (KCl), из которого изготовляют призмы для спектрографов.

Метод Бриджмена (1925 г.). Для получения монокристаллов легкоплавких металлов применяется метод оттянутой трубки. Эвакуированная стеклянная или кварцевая трубка с оттянутым в капилляр нижним концом наполняется расплавом и подвешивается в вертикальном положении в трубчатой электропечи (рис. 38). Охлаждение металла достигается постепенным опусканием стеклянной трубки в другую трубку с более низкой температурой. Кристаллизация начинается в капилляре, где и происходит явление отбора, в результате вся трубка заполняется однокристалльным металлом. Методом Бриджмена очень хорошо удается получать монокристаллы цинка.

Метод Вернейля (1904 г.) применяется для высокоплавких веществ, в частности корунда. Кристаллизуемое вещество, в виде тончайшей пудры, помещается в сосуд *L* с сетчатым дном (рис. 39). При периодических ударах молоточка *M* о боковую стенку воронки *B* оно сыпается вдоль трубки *A* на свечу *I* из тугоплавкого материала, где спекается в рыхлую массу в пламени гремучего газа. Последний образуется от смешения кислорода, поступающего в муфель по трубке *A*, и водорода, впускаемого через трубку *F*. Когда конус *N* спекшейся массы достигает определенной величины и формы, вершина конуса несколько оплавляется. В дальнейшем температура пламени в вершине конуса регулируется так, чтобы расплавленные пылинки порошка попадали на затравку, которая, постепенно нарастая вверх, давала бы монокристалльную „бульку“ (рис. 40). Здесь, как и в ранее описанных случаях выращивания монокристаллов, из многочисленных первоначально образовавшихся кристаллов обычно выживает один.

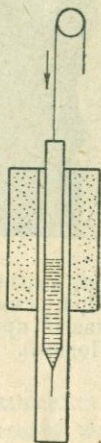


Рис. 38. Схема метода Бриджмена.

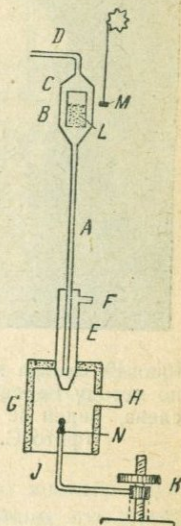


Рис. 39. Схема метода Вернейля.

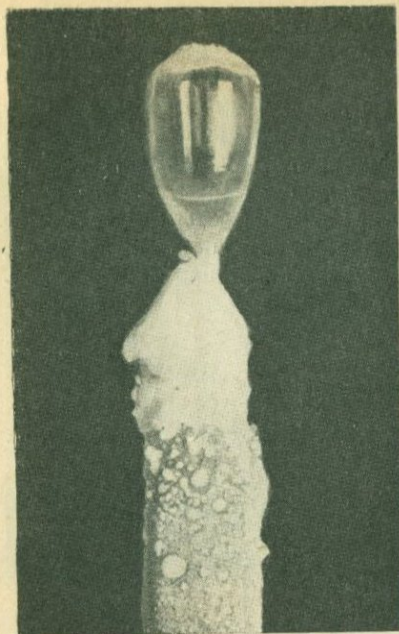


Рис. 40. Булька корунда, выращенная по методу Вернейля. При основании, слева, виден не выживший кристалл (фото С. К. Попова).

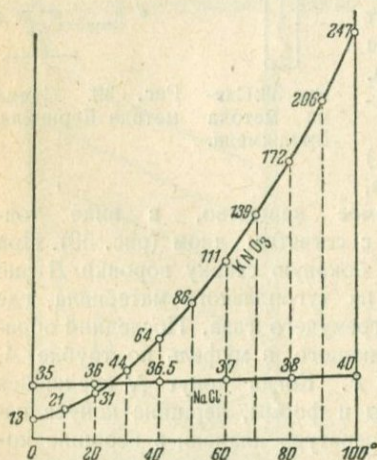


Рис. 41. Кривые растворимости  $KNO_3$  и  $NaCl$  в  $100 \text{ см}^3 \text{ H}_2\text{O}$ .

### Кристаллизация из раствора.

Процесс кристаллизации из раствора состоит в отдаче растворителем избытка растворенного в нем вещества. Отсюда следует, что кристаллы могут выпадать только из пересыщенных растворов.

Пересыщение можно вызвать двумя способами:

1) удалением (испарением) растворителя и

2) снижением температуры, поскольку для громадного большинства веществ растворимость при этом падает.

В каких случаях бывает рациональным применение того или другого способа, показывает форма кривой растворимости.

Можно выделить два различных типа таких кривых (рис. 41). В одном случае ( $KNO_3$ ) мы видим чрезвычайно резкое увеличение растворимости с повышением температуры раствора; во втором ( $NaCl$ ), наоборот, с увеличением температуры от 0 до  $100^\circ$  количество растворенного вещества возрастает всего на 5 г. Следовательно, для быстрого получения кристаллов селитры надо растворить ее в кипящей воде и затем охладить. Поступать таким же образом для получения кристаллов хлористого натрия явно нерентабельно, так как при этом их получится ничтожное количество; здесь следует идти по пути испарения растворителя.

В огромном большинстве случаев температура оказывает сильное влияние на растворимость вещества. Поэтому кристаллизацию приходится вести в термостатах — приборах, в которых автоматически поддерживается определенная температура.

### Выращивание кристаллов из

раствора /испарением растворителя. В лабораторной практике применяется несколько методов получения кристаллов этим способом.

1. Сосуд, в котором ведется опыт (кристаллизатор), помещают в другой, герметически закрытый сосуд, куда вводится вещество, поглощающее пары растворителя. При водных растворах обычно применяется концентрированная серная кислота. При небольших объемах удобно пользоваться обычным эксикатором (рис. 42); во время процесса кристаллизации его необходимо держать в термостате, так как даже небольшие колебания температуры ведут к образованию дефективных кристаллов: при ее повышении вершины и ребра оплавляются; при последующем понижении в этих местах начинается усиленный рост,

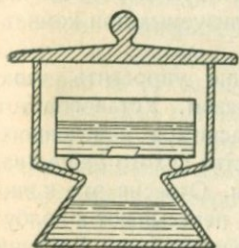


Рис. 42. Кристаллизация в эксикаторе.

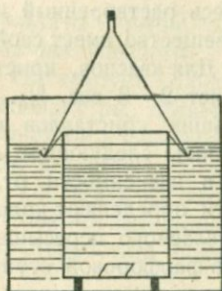


Рис. 43. Схема кристаллизатора для „ползучих“ веществ.

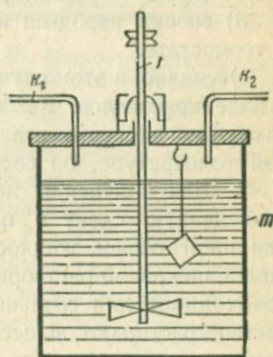


Рис. 44. Схема прибора Нейгауза.

так как кристалл в первую очередь восстанавливает свою многогранную форму. Слишком быстрый рост ведет к захвату мельчайших пузырьков раствора, от чего получают мутные кристаллы.

В кристаллизатор наливают слегка подогретый насыщенный раствор и вносят затравку в виде микроскопически малого кристаллика. Стараются проделать эти операции по возможности „стерильно“, т. е. так, чтобы не заразить раствор пылинками кристаллизующего вещества.

2. Для веществ, которые при кристаллизации „ползут“ по стенкам сосуда, рекомендуется следующее устройство. Насыщенный раствор наливают в высокий цилиндр (рис. 43), который ставят в водяной термостат и закрывают воронкой, подвешенной на проволочных крючках. Края воронки погружены в воду термостата. Раствор держат на 10—15° выше температуры окружающего воздуха. Испаряющаяся вода собирается на внутренней поверхности воронки и в виде капель стекает в термостат; обращенный кверху носик воронки, конечно, закрыт. Этим способом прекрасно кристаллизуются квасцы и сегнетова соль.

3. Для плохо кристаллизующихся веществ Нейгауз (1928 г.) предложил прибор следующего устройства (рис. 44). В термостат помещается закрытый сосуд *m*, через который при помощи газометра пропускается по трубкам  $K_1$  и  $K_2$  предварительно высушенный воздух.

Количество последнего и скорость пропускания могут быть учтены. Равномерность концентрации достигается перемешиванием раствора мешалкой *r*. Крышка прибора обогревается снаружи, что устраняет возможность образования на ней капель от испарения растворителя.

**Выращивание кристаллов из пересыщенного раствора и снижением температуры.** Общая схема процесса заключается в следующем:

1) готовят насыщенный (для той температуры, при которой хотят вести кристаллизацию) раствор,

2) вводят в него отвешенное количество вещества, которое и растворяют при нагревании,

3) вносят зародыш и оставляют кристаллизатор спокойно стоять в термостате.

Очевидно, в этом случае весь растворенный избыток должен выпасть в виде кристаллов. Каждое вещество имеет свой оптимум пересыщения, находимый экспериментально. Для квасцов, кристаллизующихся при комнатной температуре, он составляет 2—3 вес. %<sup>1</sup>.

1. Для получения небольших кристаллов можно упростить выше приведенную схему и поступить следующим образом. Установив тот или иной объем жидкости, в зависимости от масштаба намеченного опыта, по кривой растворимости определяют количество сухого вещества, необходимое для создания желаемого пересыщения. Отвесив это количество, растирают вещество в фарфоровой ступке, пересыпают в колбу, приливают растворитель и нагревают до полного растворения. Горячий раствор через воронку с фильтром наливают в слегка подогретые<sup>1</sup> кристаллизаторы, покрывая их стеклами и оставляют спокойно стоять до тех пор, пока температура раствора не снизится до комнатной. Затем на 1—2 секунды снимают стекла, покрывающие кристаллизаторы, для того чтобы заразить раствор пылинками вещества, безусловно присутствующими в воздухе (от измельчения и растирания в ступке). Через несколько часов на дне кристаллизаторов образуются кристаллы, которые могут быть вынуты (пинцетом) и вытерты мягкой льняной тряпочкой. Операцию надо делать быстро, так как при этом выпадает большое количество мелких кристалликов, портящих ранее образовавшиеся.

2. Для выращивания больших кристаллов готовят насыщенный раствор. Берут избыток вещества, растворяют его и фильтруют раствор, как в предыдущем случае, не принимая никаких предосторожностей против попадания в него зародышей. Оставляют его стоять в течение 2—3 суток и за это время много раз взбалтывают. На дне сосуда должно выпасть большое количество кристаллов, и раствор над ними можно считать насыщенным. Его сливают в другую колбу, прибавляют в нее отвешенное количество сухого вещества, растворяют его при нагревании и фильтруют. Вес добавленного вещества должен соответствовать весу будущих кристаллов. Отсюда можно определить тот объем раствора, который необходим для выращивания кристаллов

<sup>1</sup> Здесь имеется в виду, что кривая растворимости имеет обычный для огромного большинства веществ подъем вверх.

определенного веса. В неостывший еще раствор кладут небольшой, хорошо образованный кристалл, кристаллизатор помещают в термостат, который закрывают гидравлически (рис. 45) для предохранения от могущих попасть из воздуха зародышей. Если последние операции были проделаны достаточно „стерильно“, в сосуде через 10—15 дней вырастет один кристалл рассчитанного веса.

Описанный метод требует больших количеств раствора и довольно емкой аппаратуры. Он неприменим к веществам, не способным давать сильно пересыщенные растворы.

3. Прекрасные результаты можно получить, применяя метод постепенного снижения температуры. Он требует, однако, чрезвычайно точно собранной и выверенной аппаратуры. Опыт начинают при температуре примерно на  $15^{\circ}$  выше комнатной и снижают (лучше всего автоматически) ее каждый день или каждые два дня на  $0.1—0.2^{\circ}$ . Раствор готовят, как в предыдущем случае, соблюдая все необходимые предосторожности против заражения нежелательными зародышами. Кристаллизацию заканчивают, когда температура термостата почти сравняется с комнатной.

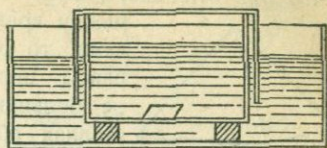


Рис. 45. Термостат для выращивания крупных кристаллов из пересыщенного раствора (схема).

### УГЛЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ИНДИВИДУУМА

✓ **Закон постоянства углов.** Из того простого факта, что при росте кристалла его грани перемещаются параллельно самим себе, вытекает чрезвычайно важное следствие: грани сохраняют постоянный взаимный наклон. Взяв ряд кристаллов одного и того же вещества, можно

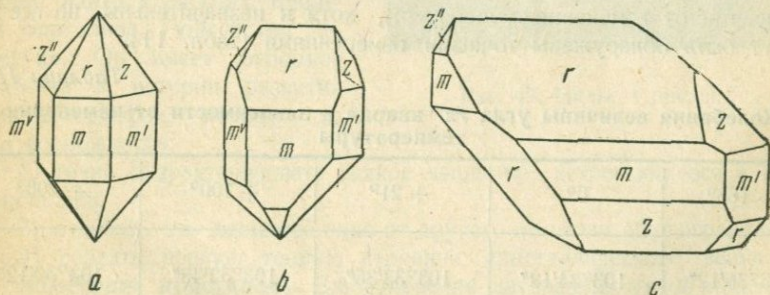


Рис. 46. Три кристалла кварца с различным развитием соответственных граней.

расположить их в пространстве так, что некоторые грани окажутся параллельными на всех этих кристаллах. Такие грани называются соответственными. Форма каждого отдельного кристалла может быть совершенно индивидуальной, т. е. каждый может иметь свое соотношение величин граней и ребер, на нем могут присутствовать такие грани, каких нет на других кристаллах, но углы между соответственными гранями

и ребрами кристаллов одного и того же вещества являются постоянными. Это положение называют первым эмпирическим законом кристаллографии, или законом Стенсена — Роме де Лиля.

Рассматривая форму кристаллов кварца (рис. 46), мы замечаем, что они отличаются друг от друга по форме. Если же измерить углы между гранями, обозначенными одними и теми же буквами, то окажется, что на всех кристаллах эти углы равны иногда с большой точностью. Мы говорим „с большой точностью“ потому, что на реальных кристаллах абсолютного равенства углов быть не может. Приведем следующий пример. Минерал шпинель ( $MgO \cdot Al_2O_3$ ) часто кристаллизуется в виде октаэдров с прекрасными гранями, допускающими весьма точный промер углов (рис. 47). Эта фигура известна из геометрии. Углы ее, вычисленные с точностью до 1 сек., равны  $70^\circ 31' 44''$ . Те же углы, измеренные на кристаллах шпинели, показали следующие значения:

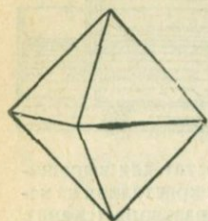


Рис. 47. Кристалл шпинели в виде правильно развитого октаэдра.

$70^\circ 31' 25''$	$70^\circ 33' 40''$	$70^\circ 31' 50''$	$70^\circ 31' 15''$
$70^\circ 29' 05''$	$70^\circ 31' 20''$	$70^\circ 32' 35''$	$70^\circ 31' 45''$
$70^\circ 30' 30''$	$70^\circ 32' 00''$	$70^\circ 32' 00''$	$70^\circ 32' 50''$

Разница между максимальным и минимальным значением достигает  $4' 35''$ , а отклонения от теоретического угла октаэдра составляют  $+1' 56''$  и  $-2' 39''$ . Углы на кристаллах других веществ показывают обычно значительно большие отклонения, и закон постоянства углов имеет, таким образом, предельный характер, т. е. отклонения измеренных углов от идеального подчиняются закону случайных погрешностей.

Кроме того величина идеальных углов кристалла зависит от тех физико-химических условий, в которых находится кристалл. Колебания, зависящие от изменения температуры, хотя и незначительны, но все же могут быть обнаружены точными измерениями (табл. 11).

Таблица 11

Колебания величины угла  $\alpha$  кварца в зависимости от изменения температуры

$-166^\circ$	$0^\circ$	$+21^\circ$	$+100^\circ$	$+200^\circ$
$103^\circ 36' 12''$	$103^\circ 34' 18''$	$103^\circ 33' 36''$	$103^\circ 32' 48''$	$103^\circ 30' 12''$
$+300^\circ$	$+400^\circ$	$+500^\circ$	$+550^\circ$	$+575^\circ$
$103^\circ 27' 36''$	$103^\circ 24' 12''$	$103^\circ 19' 36''$	$103^\circ 16' 00''$	$103^\circ 13' 24''$

Различные углы одного и того же кристалла колеблются в различной степени; это видно из следующего примера (кристалл серы, рис. 48).

Колебания величины углов кристалла серы  
в зависимости от изменения температуры

Угол между гранями	+ 20°	— 72°	— 175°
$c$ и $h$ . . .	62°17'18"	62°23'21"	62°29'50"
$p$ и $p'''$ . . .	73°35'14"	73°39'32"	73°45'48"
$S$ и $S''$ . . .	90°19'39"	90°32'49"	90°45'41"

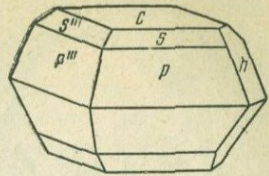


Рис. 48. Кристалл серы.

Закон постоянства углов был впервые сформулирован в 1669 г. датским ученым Нильсом Стенсеном (рис. 49), которого обычно называют Николаем Стеноном (от латинской транскрипции: Nicolaus Stenonius). Он доказал его для кристаллов кварца и гематита (минерал состава  $Fe_2O_3$ ). Общность закона для всех кристаллических веществ была показана французским минералогом Роме де Лилем в 1772 г. (рис. 50). Более ранние, но еще не столь определенные указания на существование этого закона можно найти в работах Кеплера, Бартолина, Гюйгенса и Левенгука. Он имеет огромное значение в истории развития кристаллографии, потому что дал возможность:

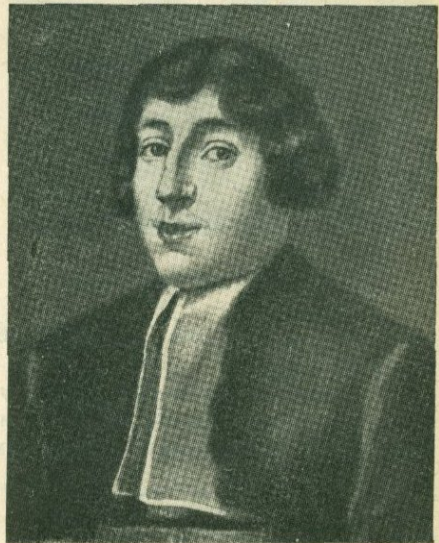


Рис. 49. Нильс Стенсен.

1) точно охарактеризовать всякое вещество, встречающееся в виде кристаллов,

2) отличать эти вещества одно от другого по углам многогранников,

3) создать первую теорию строения кристаллического вещества.

**Измерение кристаллов.** Для измерения двугранных углов кристалла применяются специальные приборы — гониометры (от  $\gamma\omega\nu\alpha$  — угол,  $\mu\epsilon\tau\rho\omicron$  — меряю). В зависимости от принципа, лежащего в основе способа измерения, с одной стороны, и от особенности их конструкции — с другой, эти приборы можно разделить на несколько типов. Здесь мы ограничимся указанием на три из них; более подробные сведения по этому вопросу даны ниже (стр. 429).

1. *Прикладной гониометр* состоит из транспортира (рис. 51) и центрально относительно него вращающейся линейки. При измерении двугрannого угла гониометр прикладывается к кристаллу, как показано



Рис. 50. Роме де Лиль.

сих пор не потерял своего значения и применяется в указанных выше случаях.

2. *Отражательный (однокружный) гониометр* построен на принципе получения последовательных отражений световых лучей от двух (или нескольких) граней кристалла. Схема его показана на

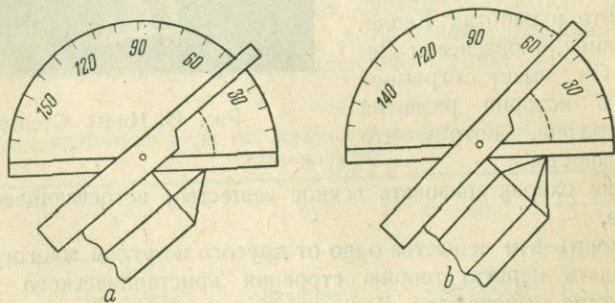


Рис. 51. Прикладной гониометр:

*a* — измерение угла между гранями кварца, *b* — измерение угла между двумя ребрами на кристалле кварца.

рис. 52. Кристалл *K* укрепляется на столике, связанном с вращающимся лимбом *H*. Ребро между измеряемыми гранями ставится параллельно оси вращения. Лучи от источника света *S* посылаются на кристалл в виде параллельного пучка, для этого служит коллиматор *C*. Наблюдатель, смотрящий в трубу *F*, увидит изображение источника света, так называемый сигнал, лишь в том случае, когда одна

на рис. 51, *a*; при этом ребро между гранями должно быть параллельно оси вращения линейки. Этим прибором можно также измерять углы между ребрами — при этом одно из них должно точно прилегать к основанию транспортира, другое — к линейке (рис. 51, *b*). Такого рода приборы дают точность до 30' и применяются в тех случаях, когда невозможно сделать более точный промер, — обычно, вследствие большой величины кристалла или несовершенства поверхности его граней. Принцип контактного измерения был впервые применен Валлериусом (1772 г.); первый прикладной гониометр построен Каранжо в 1772 г. Этот прибор до

из граней кристалла  $a_1$  примет положение, указанное на рис. 52, т. е. станет нормально по отношению к биссектрисе угла, образованного оптическими осями обеих труб. Сделав при помощи нониуса  $n$  отсчет, соответствующий указанному положению, и повернув лимб вместе с кристаллом так, чтобы грань  $a_2$  стала на место  $a_1$  (или параллельно ей), из разности отсчетов найдем величину угла между нормальными  $N_1$  и  $N_2$ . Этот угол  $\beta$  будет дополнительным (до  $180^\circ$ ) по отношению к углу  $\alpha$  между гранями  $a_1$  и  $a_2$  (рис. 53). При полном обороте лимба можно измерить все углы одного пояса. Такой гониометр называется однокружным. Он дает возможность получить точность до  $30''$ . Первоначальная его модель, изобретенная Волластоном

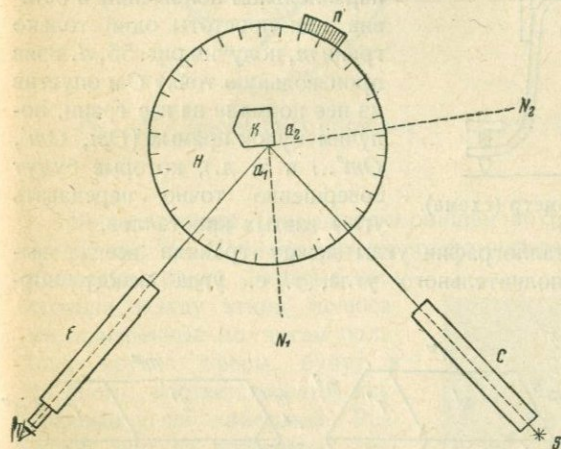


Рис. 52. Принцип устройства отражательного гониометра.

в 1809 г., имела вертикально поставленный лимб; труба и коллиматор в ней отсутствовали, и она давала

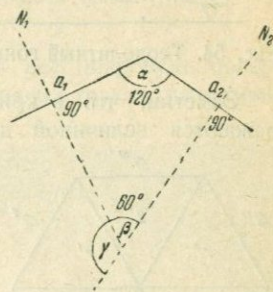


Рис. 53. Угол между нормальными равен дополнительному (до  $180^\circ$ ) углу между гранями.

значительно меньшую точность. В настоящее время однокружные гониометры применяются в специальных случаях (стр. 435).

3. *Теодолитный гониометр* построен на основе того же принципа, что и предыдущий, но существенно отличается от него по своей конструкции; он напоминает геодезический теодолит. Гониометр имеет две оси вращения и, соответственно, два лимба (рис. 54); труба и коллиматор (последний на рисунке не показан) такие же, как на однокружном гониометре. Положение кристалла, отвечающее появлению в трубе сигнала, может быть отмечено при помощи двух отсчетов. Таким образом, для каждой грани получаются две сферических координаты, позволяющие зафиксировать ее положение в пространстве, подобно тому как при помощи прямого восхождения и склонения отмечается положение светил на небесном своде.

Применение теодолитных гониометров сильно упростило методику измерения кристаллов. Они были введены в практику одновременно

Е. С. Федоровым и В. Гольдшмидтом в 1893 г. и быстро получили широкое распространение.

✓ **Изображение кристаллов.** Закон постоянства углов дает возможность широко применять в кристаллографии метод проекции. Возьмем три кристалла кварца, приведенные на рис. 46. Если смотреть на них сверху, помещая точку зрения в бесконечности, то они будут иметь вид, указанный на рис. 55, *a, b, c*. Наложив все три чертежа один на другой в параллельном положении и оставив для простоты одни только грани *m*, получим рис. 55, *d*. Взяв произвольную точку *O* и опустив из нее нормали на все грани, получим пучок прямых (*Om, Om', Om''...* и т. д.), которые будут совершенно точно передавать углы взятых кристаллов.

Рис. 54. Теодолитный гониометр (схема).

Заметим, что в кристаллографии углы между гранями всегда выражаются величиной дополнительного угла, т. е. угла между нор-

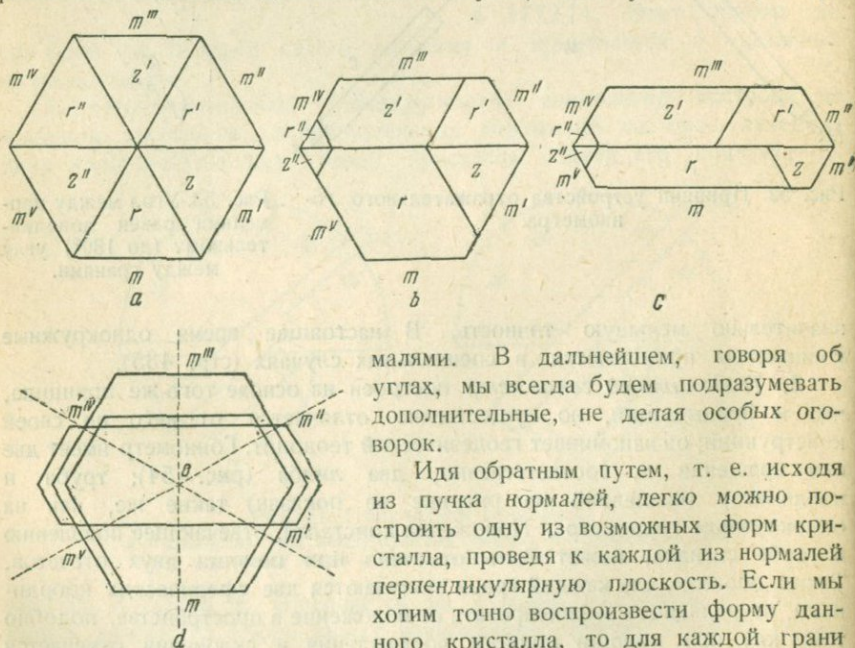


Рис. 55. Кристаллы кварца (см. рис. 46):

*a, b, c* — вид сверху, *d* — все три рисунка наложены друг на друга.

малями. В дальнейшем, говоря об углах, мы всегда будем подразумевать дополнительные, не делая особых оговорок.

Идя обратным путем, т. е. исходя из пучка нормалей, легко можно построить одну из возможных форм кристалла, проведя к каждой из нормалей перпендикулярную плоскость. Если мы хотим точно воспроизвести форму данного кристалла, то для каждой грани необходимо еще знать ее расстояние от точки *O*. Если надо передать лишь угловые взаимоотношения граней, одинако-

вые для всех кристаллов данного вещества, то длина каждой отдельной нормали не имеет значения.

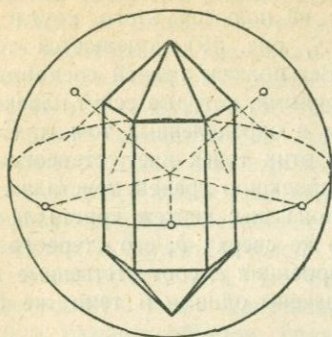


Рис. 56. Сферическая проекция.

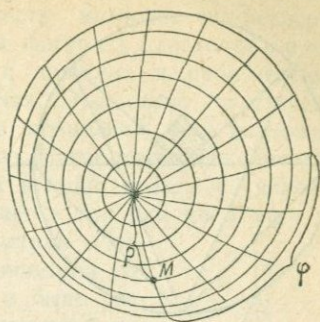


Рис. 57. Полярные координаты полюса грани ( $M$ ).

Возьмем точку  $O$  за центр и опишем вокруг нее шаровую поверхность (рис. 56). Нормали пересекут ее в определенных точках, называемых полюсами граней. Угловые расстояния между этими полюсами, измеренные по дугам больших кругов сферы, будут в точности соответствовать двугранным углам кристалла. Разделив шар на градусную сеть и выбрав определенные точки и круги за начальные, мы получим возможность применять к кристаллам метод сферических координат. Положение всякой грани кристалла определяется полярным расстоянием  $\rho$  и длиной  $\varphi$  (рис. 57). Совокупность полюсов граней кристалла, нанесенных на шар, называется его *сферической проекцией*. Для ее построения может служить прибор, показанный на рис. 58. Он состоит из матового фарфорового шара, вложенного в подставку. По краю подставки нанесены градусные деления. Этот край служит для отсчетов и черчения больших кругов.

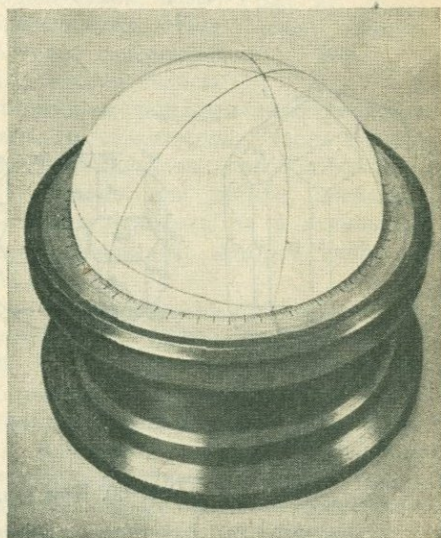


Рис. 58. Прибор для построения сферической проекции.

Для перехода к плоскому чертежу существует несколько способов; здесь будет разобран один из них — стереографическая проекция.

Плоскость проекции проходит через центр шара и сечет его, следовательно, по большому кругу, который называется основным кругом проекции; в шаре с градусной сетью это сечение соответствует экватору.

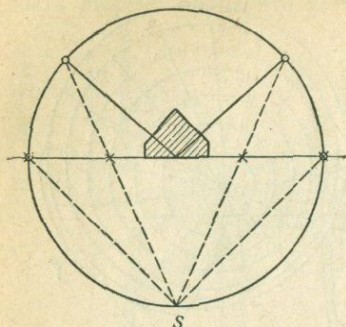


Рис. 59. Принцип стереографической проекции.

В одном из полюсов этого круга (например  $S$ , рис. 59) помещается точка зрения. Все полюсы граней соединяются с ней прямыми, которые секут плоскость проекции в определенных точках. Совокупность этих точек дает стереографическую проекцию граней кристалла. На рис. 60 показаны: чертеж кристалла сбоку  $a$ , то же сверху  $b$ , его стереографическая проекция  $c$ ; соответственные грани обозначены одними и теми же буквами.

Ценность стереографической проекции для кристаллографии заключается в ее обобщающем значении. Все кристаллы одного и того же вещества, независимо от их индивидуальных особенностей, дадут одну и ту же проекцию при условии, что комплекс развитых на них граней один и тот же. В качестве наглядных изображений, передающих взаимоотношения величины граней и другие

Ценность стереографической проекции для кристаллографии заключается в ее обобщающем значении. Все кристаллы одного и того же вещества, независимо от их индивидуальных особенностей, дадут одну и ту же проекцию при условии, что комплекс развитых на них граней один и тот же. В качестве наглядных изображений, передающих взаимоотношения величины граней и другие

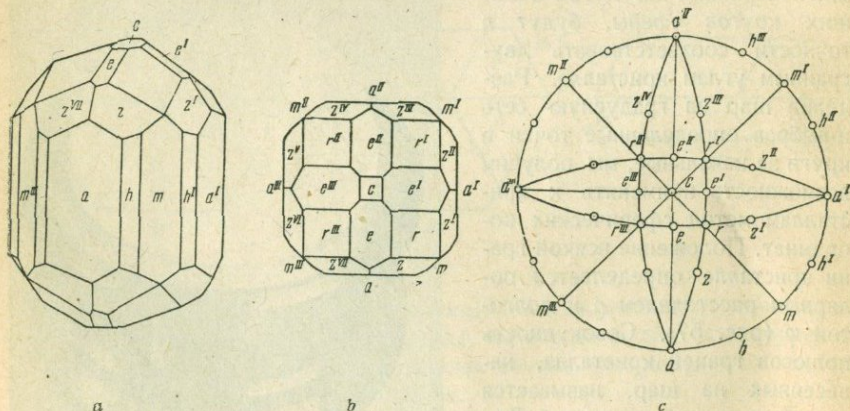


Рис. 60. Кристалл хризолита:

$a$  — вид сбоку,  $b$  — сверху,  $c$  — стереографическая проекция (сверху).

черты облика кристалла, стереографические проекции применяться не могут. Для этой цели служат чертежи, являющиеся аксонометрическими проекциями.

Подробности о проекциях даны ниже (стр. 443).

## СИММЕТРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ИНДИВИДУУМА

**Общие понятия.** Симметрией в общежитии называют ту своеобразную, ближе не определяемую закономерность, которую мы непосредственно наблюдаем в расположении частей фигур на плоскости и в пространстве. Она широко распространена в природе, в произведениях искусства и в окружающих нас предметах. Мы легко чувствуем и воспринимаем симметрию, но для полного понимания всех возможных ее случаев необходим геометрический анализ. Нигде в природе симметрия не проявляется в таком разнообразии, как в кристаллах. Она является их специфической особенностью, охватывает в той или иной мере все их свойства и служит основой их систематики. Поэтому вполне естественно, что учение о симметрии составляет особую главу кристаллографии и было разработано, главным образом, представителями этой науки. Здесь даются лишь основные элементы этого учения, необходимые для усвоения курса.

Симметричной мы будем называть такую фигуру, которая может совмещаться сама с собой в результате одного или нескольких отражений в плоскостях (Г. В. Вульф, 1896 г.). Различные случаи отражения, приводящие фигуру к совмещению с ней самой, называются *симметрическими преобразованиями*. Под „фигурой“ мы будем подразумевать тело, наделенное не только геометрическими, но и физическими свойствами. Точки, линии и плоскости, с которыми мы связываем симметрические преобразования, называются *элементами симметрии*. Части фигур, которые обмениваются местами при симметрических преобразованиях, называются *кристаллографически равными* или просто *равными*. Совместить фигуру с ней самой — значит привести ее в результате отражений в плоскостях в такое новое положение, которое ничем не отличается от исходного.

**Плоскость симметрии.** Простейшим симметрическим преобразованием является *отражение в плоскости симметрии*. Представим себе равнобедренный треугольник, сделанный из картона (рис. 61); сторона фигуры, обращенная к наблюдателю, выкрашена в белый цвет, противоположная сторона — в черный. Эта фигура обладает одной плоскостью симметрии  $m$ , перпендикулярной к плоскости фигуры. Плоскость симметрии делит фигуру на две кристаллографически равные части. После отражения в плоскости симметрии равные части обмениваются местами; фигура приходит в новое состояние, ничем не отличающееся от исходного.

Многочисленные примеры фигур, обладающих одной плоскостью симметрии, можно найти в мире животных; тело человека представляет собой в идеале фигуру с одной плоскостью симметрии.

Вспомним, что в геометрии равными фигурами мы называем такие две фигуры, которые при мысленном наложении друг на друга, могут сливаться в одну фигуру, ничем не отличающуюся от каждой из них.

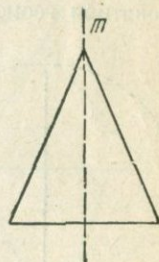


Рис. 61. Плоскость симметрии.

Части фигуры, имеющей одну плоскость симметрии, вообще, не удовлетворяют этому требованию; мы не можем, например, совместить друг с другом правую и левую руку простым наложением без предварительного отражения одной из них в какой-либо плоскости, хотя бы в плоскости симметрии. Такие фигуры или части фигуры, которые могут быть совмещены друг с другом после предварительного отражения одной из них в какой-либо плоскости, называются *зеркально-равными* в отличие от фигур *конгруэнтных*, которые могут быть совмещены друг с другом простым наложением.

Понятие конгруэнтности и зеркальности, которым мы будем пользоваться в дальнейшем, не вполне точно отвечает соответственным понятиям геометрии. Поясним это на примере нашей картонной фигуры.

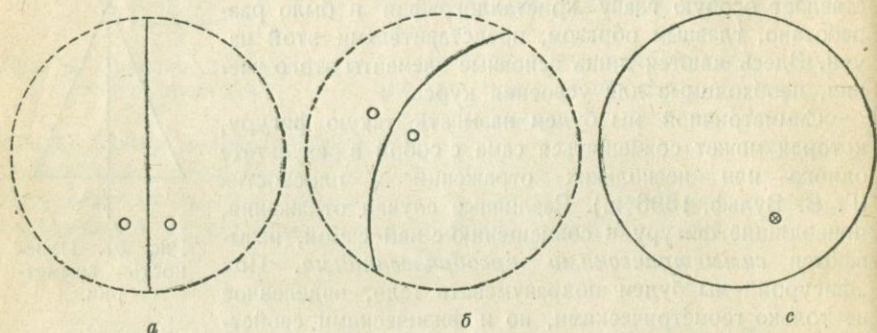


Рис. 62. Изображение плоскости симметрии на стереографической проекции.

Повторяемые отражением точки изображаются кружочками на верхней полусфере и крестиками—на нижней.

Путем перегиба фигуры по ее средней линии можно совместить оба прямоугольных треугольника друг с другом. Следовательно, в нашем случае они равны между собой геометрически, однако при учете физических особенностей фигур полного слияния прямоугольных треугольников в одну фигуру не произойдет так, как при этом один треугольник будет обращен к нам белой стороной, а другой — черной.

Одна из зеркально-равных фигур, все равно какая, условно называется *правой*, другая — *левой*.

Если фигура обладает плоскостью симметрии, то совмещение кристаллографически равных частей фигуры осуществляется перенесением всех точек одной части на другую сторону плоскости симметрии по перпендикулярам к плоскости на расстояния, равные удалению этих точек от плоскости.

Кристаллографическое равенство, зеркальность и конгруэнтность являются понятиями, одинаково применимыми к любым фигурам, конечным и бесконечным, граням, ребрам и даже точкам; в частности, две точки фигуры кристаллографически равны друг другу, если они могут быть совмещены друг с другом симметрическими преобразованиями; они не могут быть конгруэнтными, если физические свойства фигур в этих точках различны и т. д.

Мы увидим далее, что фигура может иметь несколько плоскостей симметрии. На стереографической проекции плоскость симметрии изображается дугой большого круга. На рис. 62 показаны три различных случая: плоскость симметрии перпендикулярна к плоскости проекции —  $a$ , наклонна —  $b$ , совпадает с ней —  $c$ .

**Ось симметрии.** Мы разобрали простейшее симметрическое преобразование, состоящее из одного простого отражения в плоскости симметрии. Рассмотрим теперь преобразование, состоящее из двух последовательно произведенных отражений в двух пересекающихся

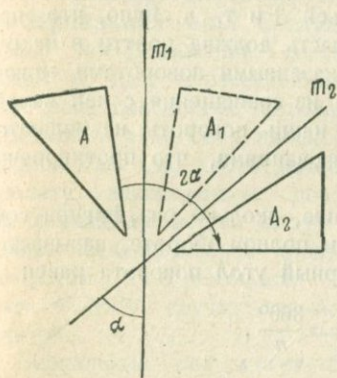


Рис. 63. Замена поворота двумя отражениями.

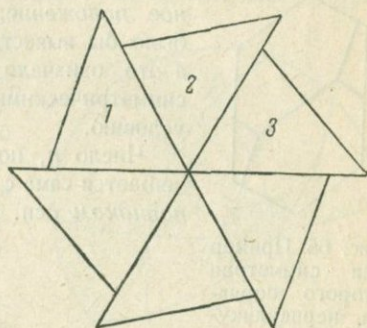


Рис. 64. Пример оси симметрии шестого порядка.

плоскостях. Такие две отражающие плоскости, которые связаны условием действовать совместно, назовем *плоскостями двойного отражения*; эти плоскости сами по себе могут и не быть плоскостями симметрии.

Возьмем произвольную фигуру  $A$ , например картонный треугольник, обе стороны которого выкрашены в разные цвета (рис. 63). В результате первого отражения в плоскости  $m_1$  фигура займет положение  $A_1$ ; после второго отражения в плоскости  $m_2$  фигура перейдет в положение  $A_2$ . Окончательный результат, как легко видеть, будет эквивалентен повороту фигуры вокруг линии пересечения плоскостей на угол, равный двойному углу между плоскостями.

Так как результат совместного действия двух плоскостей двойного отражения равносителен повороту вокруг оси, то в дальнейшем мы можем забыть о существовании двойного отражения, как особого симметрического преобразования, заменив его более наглядной операцией вращения вокруг *оси симметрии*.

Возьмем какую-либо фигуру, обладающую осью симметрии, например фигуру, состоящую из шести равных картонных треугольников, обращенных к наблюдателю белыми сторонами (рис. 64). По условию фигура должна совместиться сама с собой при повороте на некоторый угол вокруг оси симметрии. В данном случае, очевидно, что ось про-

ходит перпендикулярно к плоскости чертежа через центр фигуры и что наименьший, *элементарный* угол поворота, при котором произойдет совмещение фигуры с ней самой, равен  $60^\circ$ , т. е. шестой части полного оборота вокруг оси.

Заметим, что симметричная фигура должна иметь целое положительное число (в частном случае бесконечно большое) кристаллографически равных частей; фигура не может иметь, например,  $2\frac{1}{2}$ ,  $\sqrt{2}$  или  $-4$  равных частей. После одного поворота на элементарный угол какая-либо часть фигуры, условно принимаемая за первую 1, совмещается со второй 2, после двух поворотов — с третьей 3 и т. д. Ясно, что при полном обороте первая часть должна притти в исходное положение; иначе указанными поворотами можно было бы вывести фигуру из совмещения с ней самой, а это означало бы, что наши повороты не являются симметрическими преобразованиями, что противоречит условию.

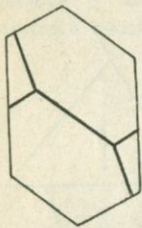


Рис. 65. Пример оси симметрии второго порядка, перпендикулярной к чертежу.

Число  $n$ , показывающее, сколько раз фигура совмещается сама с собой при полном обороте, называется *порядком* оси. Элементарный угол поворота равен

$$\alpha = \frac{360^\circ}{n}.$$

Число кристаллографически равных конгруэнтных частей фигуры, связанных с существованием оси порядка  $n$ , равно  $n$ . Рассмотренная выше фигура, состоящая из шести равных треугольников, имеет ось симметрии шестого порядка.

Всякая фигура обладает бесчисленным множеством осей симметрии первого порядка, так как поворот фигуры на  $360^\circ$  вокруг любой прямой приводит фигуру в совмещение с ней самой. Фигура, которая не имеет никаких иных элементов симметрии, кроме осей симметрии первого порядка, т. е. фигура, которую нельзя привести в совмещение с ней самой никакими симметрическими преобразованиями, кроме поворотов на  $360^\circ$  вокруг любой прямой, называется *асимметричной*. Число равных частей фигуры в этом случае равно единице; совокупность поворотов, оставляющих фигуру на месте, называется *идентичностью*.

Ось второго порядка, или двойная ось, присутствует в фигуре в том случае, если первое совмещение происходит при повороте на  $180^\circ$  (рис. 65). Осям третьего, четвертого, шестого порядка соответствуют элементарные углы поворота в  $120^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $60^\circ$ . В отличие от двойной оси их называют осями высшего порядка. В фигуре могут присутствовать одна или несколько осей симметрии одного и того же или различных порядков.

Если  $n$  может быть разложено на целые множители, то это означает, что данная ось является одновременно осью симметрии нескольких порядков; например, ось шестого порядка является комбинацией совпадающих по направлению осей второго и третьего порядка.

Число  $n$  может быть целым числом от 1 до  $\infty$ . При  $n = \infty$  элементарный угол поворота становится бесконечно малым. Осью бесконечного порядка обладают все тела вращения. Ниже будет доказано, что в кристаллических многогранниках могут встречаться оси только 1-го, 2-го, 3-го, 4-го и 6-го порядка (стр. 160). В отличие от винтовых и зеркальных осей симметрии, о которых будет идти речь ниже, рассмотренные оси симметрии будем называть простыми. Простые оси симметрии обозначаются цифрами, указывающими порядок оси; например, 4 означает ось четвертого порядка.

**Зеркальная ось.** Следующим по сложности является симметрическое преобразование, состоящее из трех последовательных отражений в трех пересекающихся в одной точке плоскостях, которые сами по себе могут и не быть плоскостями симметрии. Так как два отражения по результату эквивалентны повороту, то три отражения всегда могут быть заменены последовательно произведенными поворотом и отражением. Ось поворота в этом случае называется зеркальной.

Зеркальные оси могут быть прямыми и косыми; в первом случае ось образует с отражающей плоскостью прямой угол, во втором случае — косой. Докажем, что косую зеркальную ось всегда можно заменить прямой. Пусть точка  $A$  (рис. 66) изображает в стереографической проекции выход косой зеркальной оси с углом поворота  $2\alpha$ , а дуга  $III$  большого круга — связанную с ней отражающую плоскость. Поворот вокруг оси на угол  $2\alpha$  можно заменить двумя последовательными отражениями в двух пересекающихся по оси под углом  $\alpha$  плоскостях. Одну из этих плоскостей  $I$  мы можем провести через  $A$  произвольно; проведем ее перпендикулярно к плоскости  $III$ ; другая плоскость  $II$  составит с ней угол  $\alpha$ . В свою очередь две плоскости, пересекающиеся под прямым углом в точке  $B$ , могут быть заменены двумя другими плоскостями  $IV$  и  $V$ , также пересекающимися под прямым углом. Плоскость  $IV$  мы выбираем так, чтобы она была, кроме того, перпендикулярна к плоскости  $II$ . Итак, косая зеркальная ось  $A$  заменена нами тремя отражающими плоскостями  $II, IV, V$ , образующими сферический треугольник  $CBD$  с двумя прямыми углами  $B$  и  $D$ . Отсюда следует, что ось  $C$  перпендикулярна к плоскости  $BD$ ; следовательно, косая зеркальная ось  $A$  заменена нами прямой осью  $C$ . Из сказанного следует, что при выводе различных случаев симметрии косые зеркальные оси могут быть исключены из рассмотрения. В дальнейшем под зеркальными осями мы будем подразумевать исключительно прямые оси.

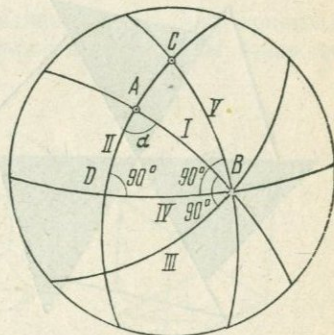


Рис. 66. Замена косой зеркальной оси прямой осью.

Свойства зеркальных осей могут быть легко обнаружены из рассмотрения фигуры, приведенной на рис. 67. Эта фигура состоит из шести картонных треугольников, обращенных по очереди белыми и черными сторонами к наблюдателю; она имеет ось симметрии третьего порядка, так как может быть совмещена сама с собой при повороте на  $\frac{1}{3}$  оборота вокруг прямой, перпендикулярной к плоскости чертежа и проходящей через центр фигуры.

Кроме простой оси симметрии третьего порядка, фигура имеет зеркальную ось шестого порядка, совпадающую с осью третьего порядка. В самом деле, повернув фигуру вокруг этой оси на  $\frac{1}{6}$  часть полного оборота, мы перенесем треугольники, обращенные вверх

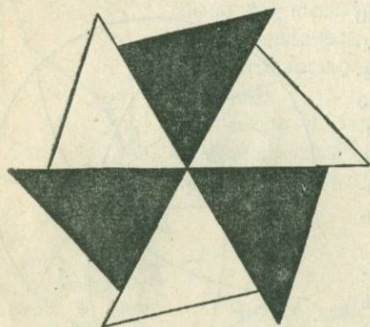


Рис. 67. Пример зеркальной оси шестого порядка.

черной стороной, на места треугольников, обращенных вверх белой стороной; полного совмещения фигуры с ней самой при этом не произойдет, так как новое положение фигуры будет отличаться от исходного. Если теперь отразить фигуру в плоскости чертежа, то белая и черная стороны в каждом треугольнике поменяются местами, и фигура придет в совмещение сама с собой.

Мы назвали ось только что описанной фигуры зеркальной осью шестого порядка. Вообще, порядком зеркальной оси, как и простой оси, называется число  $n$ , показывающее, сколько раз фигура совмещается сама с собой в результате полного цикла операций; это же число показывает, на сколько кристаллографически равных частей может быть разделена фигура, имеющая зеркальную ось. В кристаллических многогранниках могут существовать зеркальные оси только 1-го, 2-го, 3-го, 4-го и 6-го порядка (стр. 160). Рассмотрим по очереди свойства каждой из этих осей.

Ось первого порядка ( $\bar{1}$ ). Симметрическое преобразование, отвечающее этой оси, состоит из поворота на  $360^\circ$  ( $\alpha = \frac{360^\circ}{n} = 360^\circ$ ) и отражения. Так как поворот на  $360^\circ$  не изменяет положения фигуры, то результат совместного действия этого поворота и отражения будет эквивалентен одному отражению. Следовательно, зеркальная ось первого порядка и плоскость симметрии — это один и тот же элемент симметрии; поэтому в дальнейшем зеркальная ось первого порядка нами не будет рассматриваться как самостоятельный элемент симметрии.

Ось второго порядка ( $\bar{2}$ ). Симметрическое преобразование, отвечающее этой оси, состоит из поворота на  $180^\circ$  и отражения. Любая точка  $A$  фигуры (рис. 68), имеющей зеркальную ось второго порядка, после поворота переходит в положение  $A_1$ , а после

отражения в плоскости, перпендикулярной к оси вращения, — в положение  $A_2$ . Окончательный результат операции будет равносильно перенесению точки  $A$  по линии  $AO$ , соединяющей точку  $A$  с точкой  $O$  пересечения оси и плоскости, на расстояние  $2AO$ . Точку  $O$  называют *центром симметрии*, а операцию перенесения точки  $A$  в точку  $A_2$  — *инверсией*. Итак, зеркальная ось второго порядка и центр симметрии представляют собой один и тот же элемент симметрии.

Инверсия есть отражение в точке. Если фигура обладает центром симметрии, то любая прямая, проведенная через центр симметрии, должна пересечь фигуру в двух кристаллографически равных точках. В многограннике, имеющем центр симметрии, каждая грань имеет равную себе и параллельную грань; то же можно сказать и относительно ребер многогранника.

С понятием инверсии связано чрезвычайно важное для кристаллографии понятие *прямой и обратной параллельности*. Мы ознакомим-

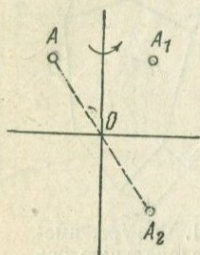


Рис. 68. Действие зеркальной оси второго порядка.

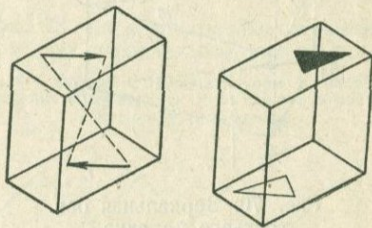


Рис. 69. Пример центра симметрии.

ся с ним из рассмотрения свойств параллелепипеда (рис. 69). Эта фигура обладает центром симметрии, так как каждой ее точке, где бы она ни была выбрана, отвечает равная диаметрально противоположная точка. Возьмем на верхней грани параллелепипеда отрезок прямой и припишем ему определенное направление, отметив это стрелкой. Проведя через концы стрелки и центр симметрии прямые, нетрудно построить на противоположной нижней грани вторую стрелку, равную первой. Обе стрелки будут, однако, направлены в разные стороны. Такие параллельные прямые, в которых равные направления смотрят в разные стороны, мы и будем называть *обратно-параллельными*; если параллельные прямые направлены в одну сторону, то они *прямо-параллельны*.

Понятие *прямой и обратной параллельности* может быть распространено и на плоскости. Возьмем на одной из граней нашего параллелепипеда треугольник, выкрашенный снаружи в черный цвет. Если фигура имеет центр симметрии, то на противоположной грани должен существовать кристаллографически равный зеркальный треугольник, также выкрашенный снаружи в черный цвет. Оба треугольника направлены одинаково окрашенными, т. е. в нашем понимании равными,

поверхностями в разные стороны, поэтому плоскости треугольников обратно-параллельны.

Ось третьего порядка ( $\bar{3}$ ). Зеркальное вращение, отвечающее этой оси, состоит из поворота на угол в  $120^\circ$  и отражения. Часть  $A$  фигуры, имеющей зеркальную ось третьего порядка, при повторении симметрического преобразования будет последовательно переходить в положения:  $A_1, A_2, A_3, A_4, A_5$  (рис. 70). Как видно из рисунка, части фигуры расположены относительно друг друга так же, как они должны были бы расположиться, если бы фигура имела одновременно одну простую ось симметрии третьего порядка и одну перпендикулярную ей плоскость симметрии. Другими словами, для описа-

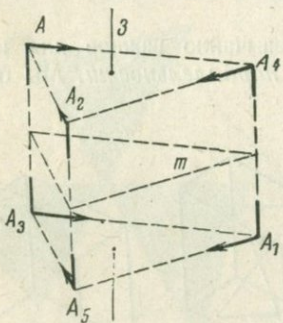


Рис. 70. Зеркальная ось третьего порядка.

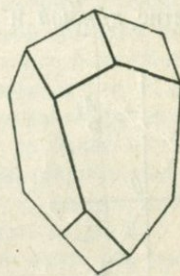


Рис. 71. Фигура, имеющая зеркальную ось четвертого порядка.

ния симметрии фигур можно совсем обойтись без зеркальной оси третьего порядка; последняя не является независимым элементом симметрии.

Ось четвертого порядка ( $\bar{4}$ ). Симметрическое преобразование, соответствующее этому элементу симметрии, состоит из поворота на  $90^\circ$  и отражения. Эта операция не может быть заменена ранее описанными, поэтому зеркальная ось четвертого порядка является независимым элементом симметрии. Зеркальная ось четвертого порядка одновременно является простой осью второго порядка; это видно на примере фигуры, показанной на рис. 71.

Ось шестого порядка ( $\bar{6}$ ). Этот элемент симметрии нами уже описан выше. Исследуя расположение равных частей в фигуре, имеющей зеркальную ось шестого порядка, легко констатировать, что, кроме этой оси, фигура всегда имеет простую ось симметрии третьего порядка и центр симметрии; комбинация этих двух элементов симметрии эквивалентна зеркальной оси шестого порядка (рис. 72).

Зеркальные оси обозначаются цифрами, указывающими порядок оси, и горизонтальным штрихом сверху цифры; например, зеркальная ось шестого порядка обозначается  $\bar{6}$ . Центр симметрии обозначается еще буквой  $C$ .

**Ось переносов (трансляций).** Мы рассмотрели в общем виде последовательное отражение фигуры в двух пересекающихся плоскостях. В частном случае, если угол между двумя плоскостями равен  $0^\circ$ , т. е. если плоскости параллельны, то результат двух последовательных отражений будет равносильен параллельному переносу фигуры в направлении перпендикуляра к плоскостям на расстояние  $a$ , равное двойному расстоянию между плоскостями (рис. 73).

Ясно, что параллельный перенос конечной фигуры никоим образом не может быть ее симметрическим преобразованием, так как после

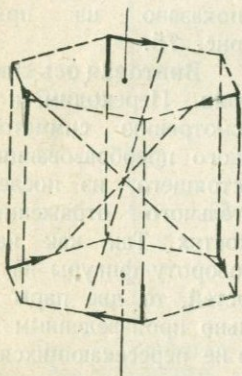


Рис. 72. Зеркальная ось шестого порядка.

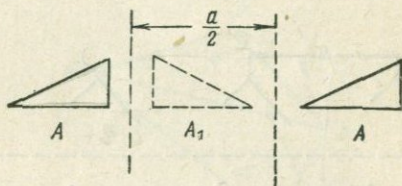


Рис. 73. Последовательное отражение в двух параллельных плоскостях:

$A, A$  — фигура в первоначальном и окончательном положениях;  $A_1$  — фигура в промежуточном положении.

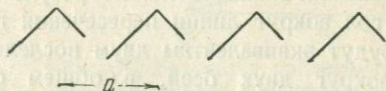


Рис. 74. Ось переносов.

параллельного переноса конечная фигура не может оказаться в исходном положении. Однако для бесконечных фигур параллельный перенос может быть симметрическим преобразованием, как это видно из рис. 74. Симметричная фигура в этом случае должна состоять из бесконечного ряда конгруэнтных частей, расположенных параллельно друг другу и на равных расстояниях одна от другой.

Направление переноса носит название *оси переносов*, или *оси трансляций*. В кристаллических решетках переносы по различным направлениям имеют строго определенные конечные значения; соответствующие оси называются *осями конечных переносов* (стр. 154). В ряде случаев позволительно рассматривать кристалл как непрерывную среду, которая будет совмещаться сама с собой при любом переносе; соответствующие оси переносов будут *осями непрерывных переносов* (стр. 261).

**Плоскость скользящего отражения.** Мы рассмотрели в общем виде последовательное отражение в трех пересекающихся плоскостях и показали, что одна из них может считаться всегда перпендикулярной к двум другим. Остается особо рассмотреть случай, когда

угол между этими двумя плоскостями равен  $0^\circ$ . Так как последовательное отражение в двух параллельных плоскостях эквивалентно переносу, то интересующее нас симметрическое преобразование, очевидно, будет состоять из переноса вдоль третьей плоскости и последующего отражения в ней. Эту операцию называют *скользящим отражением*; последнее задается направлением скольжения, т. е. направлением предварительного переноса фигуры, величиной переноса  $a$ , т. е. учетверенным расстоянием между двумя параллельными отражающими плоскостями, и *плоскостью скользящего отражения*, совпадающей с третьей отражающей плоскостью. Плоскостью скользящего отражения могут

обладать только бесконечные фигуры (стр. 154). Расположение ее частей показано на примере рис. 75.

**Винтовая ось симметрии.** Переходим к рассмотрению симметрического преобразования, состоящего из последовательного отражения в

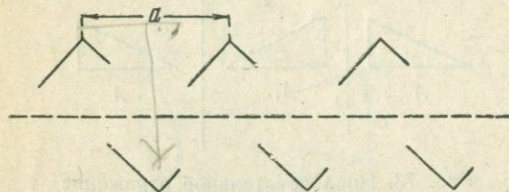


Рис. 75. Плоскость скользящего отражения.

четырех произвольно расположенных плоскостях. Так как каждая пара отражений эквивалентна по результату повороту фигуры на некоторый угол вокруг линии пересечения плоскостей, то две пары отражений будут эквивалентны двум последовательно произведенным поворотам вокруг двух осей, в общем случае не пересекающихся. Из механики известно, что результат двух поворотов вокруг не пересекающихся осей в свою очередь равносителен результату винтового движения, т. е. повороту вокруг некоторой оси на определенный угол и одновременному (или последующему) параллельному переносу фигуры вдоль оси на определенное расстояние. Если в результате винтового движения фигура приходит в совмещение сама с собой, то соответствующая ось будет *винтовой осью симметрии*. Винтовые оси симметрии могут быть различного порядка в зависимости от величины элементарного угла поворота; в кристаллических решетках могут существовать винтовые оси только 2-го, 3-го, 4-го и 6-го порядка (стр. 160). В тех случаях, когда кристалл рассматривается как непрерывная среда, в нем могут быть также и винтовые оси бесконечного порядка. В конечных фигурах винтовых осей быть не может, так как после параллельного переноса фигуры она не может оказаться в исходном положении. На рис. 76 показано расположение частей фигуры вокруг винтовой оси четвертого порядка (см. также рис. 227).

**Общий случай последовательного отражения в плоскостях.** Последовательное отражение в каком угодно четном числе плоскостей равносильно по своему результату винтовому движению, так как каждая пара отражений равносильна одному повороту, а несколько поворотов складываются в винтовое движение.

Последовательное отражение в каком угодно нечетном числе плос-

костей равносильно зеркальному отражению; это можно показать следующим образом. Пусть мы имеем две зеркально-равных фигуры  $A$  и  $A_2$  в произвольном положении одна относительно другой (рис. 77) и пусть первая фигура задана тремя точками  $a, b, c$ , а вторая фигура — точками  $a_2, b_2, c_2$ . Соединим соответственные точки обеих фигур отрезками прямыми; серединами  $\alpha, \beta, \gamma$  этих прямых определится либо плоскость скользящего отражения, либо отражающая плоскость зеркальной оси. В самом деле, после отражения в этой плоскости фигура  $A$  преобразуется в фигуру  $A_1$  (на чертеже не показанную),

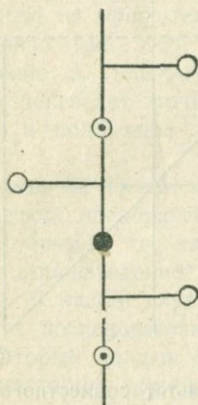


Рис. 76. Винтовая ось четвертого порядка.

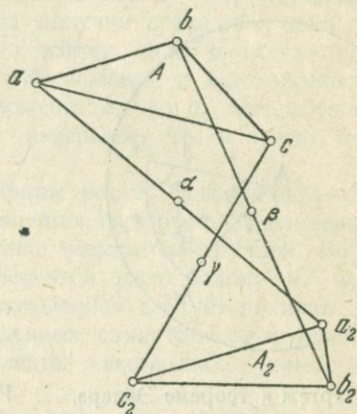


Рис. 77. Результат последовательного отражения в нечетном числе плоскостей.

конгруэнтную фигуру  $A$ . Так как теперь обе фигуры  $A$  и  $A_1$  отстоят соответственными точками на равных расстояниях от плоскости  $\alpha\beta\gamma$ , то совмещение фигур может быть осуществлено либо переносом, если фигуры расположены параллельно, либо вращением вокруг оси, перпендикулярной к плоскости  $\alpha\beta\gamma$ , если фигуры расположены непараллельно друг другу.

Итак, из принятого нами выше определения симметрии следует, что для кристаллических многогранников независимыми элементами симметрии являются:

$$1, 2, 3, 4, \bar{1} = m, \bar{2} = c, \bar{4}.$$

Для бесконечной кристаллической среды к этим элементам симметрии добавляются оси переносов, винтовые оси и плоскости скользящего отражения.

**Сложение симметрических преобразований.** В конечной фигуре все элементы симметрии пересекаются в одной точке. Складываясь между собой, они вызывают появление новых, равнодействующих элементов. Одной из важнейших для кристаллографии задач учения о симметрии является вывод всех возможных для кристаллов сочетаний элементов симметрии, называемых группами симметрии.

Для каждого сочетания элементов симметрии можно выделить тот минимум элементов симметрии, который необходим для вывода полной совокупности. Их называют *исходными*, или *порождающими, элементами симметрии*.

Прежде чем приступить к решению вышеуказанной задачи, необходимо предварительно рассмотреть отдельные случаи сложения симметрических преобразований. Мы ограничимся только теми, которые необходимы для вывода.

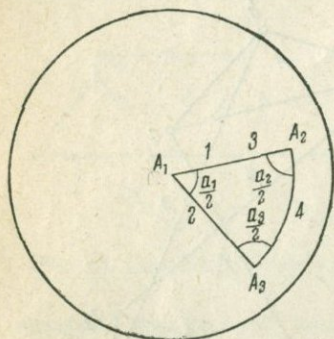


Рис. 78. Чертеж к теореме Эйлера.

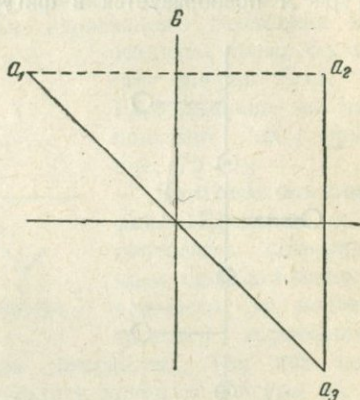


Рис. 79. Результат совместного действия плоскости симметрии и перпендикулярной к ней оси четного порядка.

**Теорема 1.** Равнодействующей двух пересекающихся плоскостей симметрии является ось симметрии. Она совпадает с линией пересечения взятых плоскостей, и ее элементарный угол поворота равен удвоенному углу между ними. Это следует из того, что всякий поворот можно рассматривать как двойное отражение.

**Теорема 2.** Равнодействующей двух пересекающихся осей симметрии является третья ось, проходящая через точку их пересечения (теорема Эйлера). Имеем две оси симметрии  $A_1$  и  $A_2$  с соответствующими элементарными углами  $a_1$  и  $a_2$ . Взяв точку пересечения этих осей за центр, строим сферу и проектируем ее (рис. 78) так, чтобы ось  $A_1$  выходила в центре проекции;  $A_2$  выйдет где-нибудь внутри малого круга (при условии, что угол пересечения осей не равен  $90^\circ$ ).

На основании теоремы 1 мы можем разложить поворот вокруг оси  $A_1$  на два отражения в плоскостях; угол между ними должен быть  $\frac{a_1}{2}$ . Первую из плоскостей можем направить произвольно: проведем ее через ось  $A_2$ ; вторую строим под указанным углом и обозначим их 1 и 2. Прodelываем аналогичное построение для оси  $A_2$ ; одну из отражающих плоскостей 3 направляем через  $A_1$ , вторую 4 пристраиваем под углом  $\frac{a_2}{2}$ . Мы знаем, что два последовательных отражения в одной

и той же плоскости возвращают точку в начальное положение, следовательно, результат действия плоскостей 1 и 3 равен нулю. Остаются две плоскости: 2 и 4; по теореме 1 они должны дать по своей линии пересечения равнодействующую ось  $A_3$ ; угол ее поворота определяется удвоенным углом пересечения плоскостей 2 и 4.<sup>1</sup>

**Теорема 3.** Точка пересечения четной оси симметрии с перпендикулярной ей плоскостью всегда является центром симметрии. Это положение является прямым следствием теоремы о том, что  $\bar{2} = C$ , доказанной на стр. 71. Действительно, всякая простая ось четного порядка есть в то же время двойная ось, потому что, раскладывая четное число на множители, мы всегда получим среди них двойку. Следовательно (рис. 79), произвольно взятая точка  $a_1$  всегда придет в положение  $a_2$  (поворот на  $180^\circ$ ). Нормальная к оси плоскость симметрии переведет точку  $a_2$  в положение  $a_3$ , но  $a_1$  может быть перенесена в положение  $a_3$  также и инверсией, что и нужно было доказать.

**Вывод 32 групп симметрии форм роста.** Совокупность всех симметрических преобразований, приводящих фигуру к совмещению с ней самой, образует то, что в математике называется группой. Во всякой группе „произведение“ двух ее элементов равно одному из элементов группы. В нашем случае под произведением следует понимать результат двух последовательно произведенных симметрических преобразований, который должен быть эквивалентен какому-либо симметрическому преобразованию группы.

Симметрические преобразования идеальных кристаллических многогранников (форм роста) оставляют на месте по меньшей мере одну точку, которую мы будем называть *особенной*. Заметим, что в бесконечных однородных средах (решетках) особенных точек нет, так как каждая точка имеет в них бесконечное число равных точек. Группы симметрии форм роста поэтому называются *точечными*.

Существует много вариантов вывода всех возможных для кристаллических многогранников групп симметрии. Тот, который мы здесь приводим, является не вполне безупречным, зато отличается наглядностью и простотой.

За основу мы будем принимать оси симметрии — простые и зеркальные. К ним мы будем прибавлять другие оси и плоскости и выводить равнодействующие элементы. Разделим задачу на две части: в первой выведем те виды, в которых число осей симметрии высшего порядка равно единице или нулю (тип А). Вторая часть задачи будет заключаться в выводе групп с несколькими осями высшего порядка (тип В).

**Вывод групп типа А. 1.** Положим, что число элементов симметрии ограничивается всего одной простой осью порядка  $n$  (главная ось).

<sup>1</sup> Одна равнодействующая ось получается только в частном случае: когда  $A_1$  и  $A_2$  являются осями второго порядка и пересекаются под прямым углом. В других случаях возникает несколько равнодействующих.

Рис. 80. Проекция элементов симметрии 32 групп.

$N$	$\bar{N}$	$N:m$	$N \cdot m$	$N:2$	$\bar{N} \cdot m$	$m \cdot N:m$	

2   
 3   
 4   
 6   
  $\bar{2}$    
  $\bar{4}$    
  $\bar{6}$

Сплошные линии -  $m$ ; пунктир - круг проекции;  
 точка - параллельность; двочетие - перпендикулярность,  
 косой штрих / - наклон

Подставляя на место  $n$  возможные для кристаллов значения, получим следующие пять групп (рис. 80):

$$1; 2; 3; 4; 6.$$

2. К главной оси прибавим еще одну ось; по условию она может быть только двойной осью и должна быть нормальна к главной, иначе мы выведем еще несколько главных осей и нарушим условие. Итак, главная ось остается в единственном числе, но при каждом своем повороте на элементарный угол она будет вызывать новую двойную ось. Общее число их будет равно  $n$ . Этим приемом мы получаем пять новых групп (рис. 80), которые мы обозначим символами:

$$1:2 = 2; 2:2; 3:2; 4:2; 6:2.$$

Двоеточие означает перпендикулярность.

3. К главной оси прибавляем плоскости симметрии. Принимая во внимание только что приведенные соображения, мы можем прибавить плоскости тремя различными способами: 1) перпендикулярно, 2) параллельно, 3) одновременно перпендикулярно и параллельно.

В первом случае получаем комбинацию из одной оси —  $n$ -го порядка и одной перпендикулярной к ней плоскости; никаких новых осей и плоскостей симметрии не возникает, так как ось вращает плоскость в самой себе, а плоскость, отразив ось, совместит ее с ней самой. Этим приемом мы получаем следующие группы:

$$1:m = m; 2:m; 3:m; 4:m; 6:m.$$

Мы знаем (теорема 3), что взаимодействие четной оси и нормальной к ней плоскости дает центр симметрии, следовательно, в группах

$$2:m; 4:m; 6:m$$

должен содержаться еще центр симметрии.

Во втором случае добавляемая плоскость проходит по оси. Опять, как в случае прибавления двойной оси, при каждом повороте на элементарный угол будет возникать новая плоскость, всего с исходной их будет  $n$ . Это дает группы (рис. 80):

$$1 \cdot m = m; 2 \cdot m; 3 \cdot m; 4 \cdot m; 6 \cdot m.$$

Точка означает параллельность.

В третьем случае мы прибавляем к главной оси две плоскости в двух возможных для типа А положениях — перпендикулярно и параллельно главной оси. Получаем группы:

$$m \cdot 1:m = 2 \cdot m; m \cdot 2:m; m \cdot 3:m; m \cdot 4:m; m \cdot 6:m.$$

На основании теорем сложения элементов симметрии в данных группах содержатся двойные оси симметрии в числе, равном порядку главной оси, а в группах с четной главной осью — еще и центр симметрии.

Все комбинации с простыми осями и плоскостями симметрии исчерпаны. Проделываем то же для зеркальных осей.

4. Присутствие одной единственной зеркальной оси определяет группы:

$$\bar{1} = m; \bar{2} = C; \bar{3} = 3:m; \bar{4}; \bar{6} = 3 \cdot \bar{2}.$$

5. Так как первая и третья из этих групп уже встречались ранее, то дальнейшему усложнению могут быть подвержены только группы:

$$\bar{2}; \bar{4}; \bar{6}.$$

Добавление нормальной плоскости симметрии переводит их в группы, уже встречавшиеся ранее:

$$\bar{2} \cdot m = 2:m; \bar{4} \cdot m = 4:m; \bar{6} \cdot m = 6:m.$$

Добавление параллельной плоскости симметрии приводит к группам (рис. 80):

$$\bar{2} \cdot m = 2:m; \bar{4} \cdot m; \bar{6} \cdot m.$$

Две последние группы содержат также двойные оси, перпендикулярные к главной оси и делящие углы между плоскостями симметрии пополам, поэтому добавление двойных осей не может привести к новым группам.

Этим заканчивается вывод групп типа А, так как добавление к группам  $\bar{4} \cdot m$  и  $\bar{6} \cdot m$  перпендикулярной плоскости переводит их в группы  $m \cdot 4:m$  и  $m \cdot 6:m$ , встречавшиеся раньше. Суммируем результаты в табл. 13; как видно из таблицы, пустые клетки которой отвечают повторяющимся группам, всего нами выведено 27 групп симметрии типа А.

Таблица 13

Группы симметрии типа А

Формула группы в общем виде	Порождающие элементы симметрии				
	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 6$
$N$	1	2	3	4	6
$N:2$		2:2	3:2	4:2	6:2
$N:m$		2:m	3:m	4:m	6:m
$N \cdot m$	$m$	2·m	3·m	4·m	6·m
$m \cdot N:m$		$m \cdot 2:m$	$m \cdot 3:m$	$m \cdot 4:m$	$m \cdot 6:m$
$\bar{N}$		$\bar{2} = C$		$\bar{4}$	$\bar{6} = 3 \cdot \bar{2}$
$\bar{N} \cdot m$				$\bar{4} \cdot m$	$\bar{6} \cdot m$

**Вывод групп типа В.** Если даны две оси  $A$  и  $A_1$ , порядка  $n$  и  $n_1$ , то ось  $A$  при каждом повороте на элементарный угол будет давать новую  $A_1$ , при полном обороте получим  $nA_1$ . То же относится к оси  $A_1$ , которая дает  $n_1A$ . Это рассуждение справедливо и для каждой из вновь выведенных осей. Таким образом, их число будет быстро возрастать, доходя до бесконечности. Может ли это увеличение задерживаться на каком-нибудь определенном числе и при каких условиях? Это, очевидно, может иметь место только в тех случаях, когда вновь выводимые оси будут становиться на место уже ранее полученных. Наша задача сводится, таким образом, к тому, чтобы найти эти условия: определить угол пересечения осей и их наименование для тех случаев, когда возникают стабильные сочетания.

Предположим, что такое сочетание найдено. Описав вокруг точки пересечения осей сферу и получив на ней их выходы в виде точек, проведем дуги больших кругов через каждые две соседние точки. Каждый такой круг мы можем рассматривать как отражающую плоскость и заменить действие осей двумя отражениями. Шар будет разбит этими кругами на сеть сферических треугольников; исследуем возможные значения углов одного такого треугольника. Мы ограничены следующими условиями:

1. Сумма углов сферического треугольника  $s$  должна удовлетворять условию  $180^\circ < s < (180^\circ \cdot 3)$ .

2. Возможными для кристаллов осями симметрии являются 2, 3, 4 и 6; следовательно, углы между сторонами треугольника могут быть соответственно равны  $90^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $30^\circ$ .

3. В двух вершинах сферического треугольника по условию должны выходить оси высших порядков ( $> 2$ ); следовательно в нашем случае только один угол сферического треугольника может быть равен  $90^\circ$ , что соответствует оси 2.

На основе этих условий составляем сочетания осей и определяем соответствующие суммы углов. Получаем:

Сочетания осей	Сумма углов
6, 4, 2 . . . . .	$30^\circ + 45^\circ + 90^\circ = 165^\circ$
6, 3, 2 . . . . .	$30^\circ + 60^\circ + 90^\circ = 180^\circ$
4, 4, 2 . . . . .	$45^\circ + 45^\circ + 90^\circ = 180^\circ$
3, 3, 2 . . . . .	$60^\circ + 60^\circ + 90^\circ = 210^\circ$
4, 3, 2 . . . . .	$45^\circ + 60^\circ + 90^\circ = 195^\circ$

Как видим, возможны только два последних сочетания.

Зная углы сферических треугольников, можно по формулам сферической тригонометрии вычислить и стороны треугольников. Для треугольника 3, 3, 2 будем иметь: сторона 3 — 3 равна  $70^\circ 31' 44''$ ; сторона 2 — 3 равна  $54^\circ 44' 8''$ . Для треугольника 4, 3, 2 имеем:  $4 - 3 = 54^\circ 44' 8''$ ;  $4 - 2 = 45^\circ$ ;  $3 - 2 = 35^\circ 15' 52''$ . (т. е.  $\frac{1}{2} 70^\circ 31' 44''$ ).

Это дает возможность расположить треугольники на шаре, как показано на рис. 81. Выведенные нами две группы симметрии мы обозначим символами:

3/2; 4/3;

наклонная черта означает, что соответствующие порождающие оси образуют между собой косой угол. Группа  $3/2$  содержит в себе три оси 2 и четыре оси 3; группа  $3/4$  — три оси 4, четыре оси 3 и шесть осей 2. В обоих случаях при всех операциях вращения соответствующие оси становятся одна на место другой.

Добавление плоскостей симметрии к группе  $3/2$  может быть осуществлено двумя способами: можно провести плоскости через две оси 2 или через две оси 3. В первом случае возникает центр симметрии; оси 3 превращаются в  $\bar{6}$ ; общее число плоскостей будет равно трем. Во втором случае общее число плоскостей симметрии будет равно шести, и оси 2 становятся осями  $\bar{4}$ .

Добавление плоскостей симметрии к группе  $3/4$  также может быть осуществлено двумя аналогичными способами, однако в обоих случаях получается одна и та же группа, содержащая, кроме

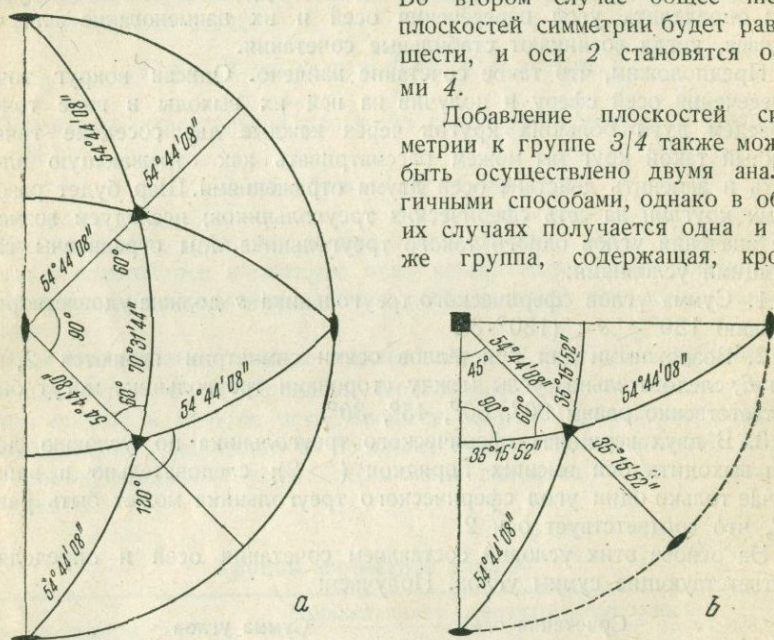


Рис. 81. Расположение сферических треугольников на шаре: а — группа  $3/2$ , б — группа  $3/4$ .

осей, девять плоскостей симметрии и центр симметрии. Итак, добавление плоскостей симметрии приводит к трем новым группам; мы обозначим их символами:

$$\bar{6}/2; 3/\bar{4}; \bar{6}/4.$$

Всего точечных групп симметрии форм кристаллических многогранников будет, таким образом, тридцать две (см. рис. 80).

Кристаллы, имеющие симметрию одной и той же группы, составляют класс.

Группы симметрии кристаллических многогранников были впервые выведены Гесселем в 1830 г. Этот вывод был забыт и в близкой к приведенной нами форме был вторично дан А. В. Гадолиным (рис. 82) только в 1867 г.

## Обозначения и названия 32 групп

Система	Обозначение по				Название по номенклатуре Федоровского института
	Шубникову	Герману-Могену	Шенфлису	Формула симметрии	
Триклинная	$I$	$I$	$C_1$	$L^1$	Моноэдрическая
	$\bar{2}$	$\bar{I}$	$C_2 = S_2$	$C$	Пинакоидальная
Моноклиническая	$2$	$2$	$C_2$	$L^2$	Диэдрическая осевая
	$m$	$m$	$C_{1h} = C_s$	$P$	Диэдрическая безосная
	$2:m$	$2/m$	$C_{2h}$	$L^2PC$	Призматическая
Ромбическая	$2:2$	$222$	$D_2 = V$	$3L^2$	Ромбо-тетраэдрическая
	$2 \cdot m$	$2mm$	$C_{2v}$	$L^2 2P$	Ромбо-пирамидальная
	$m \cdot 2:m$	$2/mmm$	$D_{2h} = V_h$	$3L^2 3PC$	Ромбо-дипирамидальная
Тетрагональная	$4$	$4$	$C_4$	$L^4$	Тетрагонально-пирамидальная
	$4:2$	$422$	$D_4$	$L^4 L^2$	Тетрагонально-трапецеэдрическая
	$4:m$	$4/m$	$C_{4h}$	$L^4 PC$	Тетрагонально-дипирамидальная
	$4 \cdot m$	$4mm$	$C_{4v}$	$L^4 4P$	Дитетрагонально-пирамидальная
	$m \cdot 4:m$	$4/mmm$	$D_{4h}$	$L^4 L^2 5PC$	Дитетрагонально-дипирамидальная
	$\bar{4}$	$\bar{4}$	$S_4$	$L_4^2$	Тетрагонально-тетраэдрическая
	$\bar{4} \cdot m$	$\bar{4} 2m$	$D_{2d} = V_d$	$L_4^2 2L^2 2P$	Тетрагонально-скаленоэдрическая

Система	Обозначение по				Название по номенклатуре Федоровского института
	Шубникову	Герману-Могену	Шенфлису	Формула симметрии	
Гексагональная	3	3	$C_3$	$L^3$	Тригонально - пирамидальная
	3:2	32	$D_3$	$L^23L^2$	Тригонально-трапецоэдрическая
	3·m	3m	$C_{3v}$	$L^33P$	Дитригонально - пирамидальная
	$\bar{6}$	$\bar{3}$	$C_{3i} = S_6$	$L^3_6C$	Ромбоэдрическая
	$\bar{6} \cdot m$	$\bar{3}m$	$D_{3d}$	$L^3_6L^23PC$	Дитригонально-скале-ноэдрическая
	3:m	$\bar{6}$	$C_{3h}$	$L^3P$	Тригонально-дипирамидальная
	m·3:m	$\bar{6}2m$	$D_{3h}$	$L^33L^24P$	Дитригонально-дипирамидальная
	6	6	$C_6$	$L^6$	Гексагонально-пирамидальная
	6:2	622	$D_6$	$L^66L^2$	Гексагонально-трапецоэдрическая
	6:m	6/m	$C_{6h}$	$L^6PC$	Гексагонально-дипирамидальная
Кубическая	6·m	6mm	$C_{6v}$	$L^66P$	Дигексагонально-пирамидальная
	m·6:m	6/mmm	$D_{6h}$	$L^66L^27PC$	Дигексагонально-дипирамидальная
	3/2	23	$T$	$3L^24L^3$	Тритетраэдрическая
	$\bar{6}/2$	$m\bar{3}$	$T_h$	$3L^24L^3_63PC$	Дидодекаэдрическая
	$3\bar{4}$	$\bar{4}3m$	$T_d$	$3L^2_4L^3_6P$	Гексатетраэдрическая
	$\bar{3}/4$	432	$O$	$3L^44L^3_6L^2$	Триоктаэдрическая
	$\bar{6}/4$	$m\bar{3}m$	$O_h$	$3L^44L^3_6L^2_9PC$	Гексоктаэдрическая

В течение ряда лет три класса ( $\bar{4}$ ;  $3:m$ ;  $m:3:m$ ) не имели представителей среди реальных кристаллов. В настоящее время они найдены; для последнего вида — сравнительно недавно.

Обозначения и названия 32 групп симметрии даны на табл. 14.

#### Принцип максимальной и минимальной симметрии.

Мы говорим, что данная группа подчинена второй группе, или является *подгруппой* второй группы, если все элементы симметрии первой группы входят в состав элементов симметрии второй группы. Например, группа  $4$  является подгруппой группы  $4:m$  или группы  $4 \cdot m$ ; однако группа  $4:m$  не является подгруппой  $4 \cdot m$ , так как в группе  $4 \cdot m$  нет плоскости симметрии перпендикулярной к оси  $4$ . Группа, которой подчинена данная подгруппа, называется *высшей группой* по отношению к своей подгруппе.

Число всех симметрических преобразований (включая идентичность), приводящих фигуру в совмещение с ней самой, определяет *порядок группы*. Группа  $4$  есть группа четвертого порядка, так как фигура, отвечающая этой группе, может быть совмещена сама с собой не больше чем четырьмя способами; группа  $4:m$  есть группа восьмого порядка. Порядок группы определяется еще числом граней в простой форме общего вида (стр. 103) или максимальным числом равных лучей (полупрямых), которые могут быть построены в данном многограннике. Из 32 групп наивысшим порядком обладает группа  $\bar{6}/4$ ; ее порядок равен 48.

Мы увидим далее, что различные свойства одного и того же кристалла вообще имеют различную симметрию, которая может и не отвечать симметрии форм роста и вообще не укладывается в 32 точечные группы даже тогда, когда идет речь именно о точечных, а не пространственных группах. Например, турмалин обладает симметрией группы  $3 \cdot m$ , следовательно его идеальная форма имеет также симметрию  $3 \cdot m$ ; тот же турмалин имеет симметрию  $\bar{6} \cdot m$  в отношении явлений упругости и симметрию  $m \cdot \infty : m$ , т. е. симметрию эллипсоида вращения, в отношении оптических свойств.

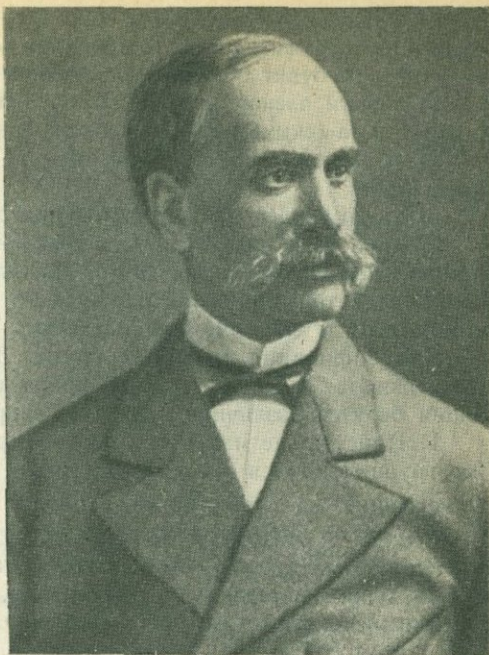


Рис. 82. А. В. Гадолин.

Если расположить точечные группы симметрии разнообразных свойств одного и того же кристалла в ряд по убывающему порядку группы, то этот ряд будет обладать следующими свойствами:

1) первым членом ряда будет группа, отвечающая симметрии скоростей света (симметрия эллипсоида Френеля, стр. 344);

2) последним членом ряда будет группа симметрии идеальных форм роста;

3) каждый член ряда является подгруппой первого члена.

В этих трех положениях и заключается принцип максимальной и минимальной симметрии. Когда говорят о том, что вещество принадлежит к той или иной группе, то имеют в виду минимальную симметрию, т. е. симметрию идеальных форм роста.

**Классификация точечных групп.** 32 группы точечной симметрии объединяются в более крупные подразделения. За основу классификации берутся различные признаки, например:

1. Присутствие или отсутствие центра симметрии. В этом случае все группы делятся на две категории: к первой относятся группы, содержащие центр симметрии, их  $11\cdot\bar{2}$ ;  $2:m$ ;  $m\cdot 2:m$ ;  $4:m$ ;  $m\cdot 4:m$ ;  $\bar{6}$ ;  $\bar{6}\cdot m$ ;  $6:m$ ;  $m\cdot 6:m$ ;  $\bar{6}|2$ ;  $\bar{6}|4$ .

Вторую категорию составляют остальные группы (21). Относящиеся к ним кристаллы характерны тем, что обладают неодинаковыми свойствами по различным направлениям одной и той же прямой, которая в этом случае называется полярной.

2. Наличие в группе только простых осей симметрии. Здесь также получаются две категории; в первую входят следующие 11 групп:

$1$ ;  $2$ ;  $3$ ;  $4$ ;  $6$ ;  $2\cdot 2$ ;  $3\cdot 2$ ;  $4\cdot 2$ ;  $6\cdot 2$ ;  $3|2$ ;  $3|4$ .

Кристаллы, обладающие симметрией одной из этих групп, вращают плоскость поляризации (стр. 339) и в них возможны энантиоморфные простые формы (стр. 103).

3. Наиболее установившейся классификацией групп является их разделение на шесть систем по признаку симметрии комплексов граней, выводимых для каждой группы по закону поясов. Все группы, входящие в одну систему, имеют одинаковую симметрию комплекса.

Каждая система характеризуется высшей группой, имеющей максимальный порядок; этими группами будут:

$\bar{2}$ ;  $2:m$ ;  $m\cdot 2:m$ ;  $m\cdot 4:m$ ;  $m\cdot 6:m$ ;  $\bar{6}|4$ .

Все другие группы данной системы являются подгруппами этих высших групп (табл. 15).

Большое значение имеет разделение групп также и по другим признакам, с чем мы встретимся ниже при описании физических свойств кристаллов.

**Закон рациональных отношений.** Изучая внешнюю форму кристаллов какого-нибудь вещества на достаточно обширном материале (100 и более кристаллов), мы заметим следующие особенности:

## Классификация точечных групп по системам

Кубическая		Гексагональная		Тетрагональная	
Группа	Порядок	Группа	Порядок	Группа	Порядок
$\bar{6}/4$	48	$m \cdot 6 : m$	24	$m \cdot 4 : m$	16
$3/4$	24	$6 : 2$	12	$4 : 2$	8
$3\bar{4}$	24	$6 : m$	12	$4 : m$	8
$\bar{6}/2$	24	$6 \cdot m$	12	$4 \cdot m$	8
$3/2$	12	$m \cdot 3 : m$	12	$\bar{4} \cdot m$	8
		$\bar{6} \cdot m$	12	$\bar{4}$	4
		$\bar{6}$	6	$\bar{4}$	4
		$\bar{6}$	6		
		$3 : 2$	6		
		$3 : m$	6		
		$3 \cdot m$	6		
		$3$	3		
Ромбическая		Моноклинная		Триклинная	
Группа	Порядок	Группа	Порядок	Группа	Порядок
$m \cdot 2 : m$	8	$2 : m$	4	$\bar{2}$	2
$2 : 2$	4	$2$	2	$1$	1
$2 \cdot m$	4	$m$	2		

- 1) облик (*habitus*) обычно индивидуален для каждого кристалла;
- 2) одни грани встречаются чаще, другие — реже;
- 3) на некоторых кристаллах имеются грани, целиком отсутствующие на других; могут даже встретиться случаи, когда два кристалла не будут иметь ни одной соответственной грани.

Отсюда естественно возникает вопрос: подчиняется ли расположение граней на кристаллах определенным правилам или является чисто случайным?

Ответ на него дает второй основной закон кристаллографии, открытый французским исследователем Гаюи (1784 г.). Этот закон формулируется следующим образом.

Положение всякой грани кристалла может быть определено тремя целыми числами, если за оси координат выбраны направления трех ребер кристалла и за единицы измерения взяты отрезки, отсекаемые на этих осях одной из граней этого кристалла.

Возьмем три ребра кристалла  $OX$ ,  $OY$ ,  $OZ$  (рис. 83) за координатные оси. Из всего комплекса развитых на кристалле граней выделим три:  $k_1 m_1 n_1$ ;  $k_2 m_2 n_2$ ;  $k_3 m_3 n_3$  — такие, которые пересекают все три взятые оси. Отрезки, отсекаемые гранями на осях, назовем *параметрами* этих граней. Для грани  $k_1 m_1 n_1$  это будет  $Ok_1$ ,  $Om_1$  и  $On_1$ . Для двух других соответствующие отрезки понятны из рисунка.

Если теперь взять параметры одной из этих граней и принять их за единицы измерения по каждой оси, то параметры остальных граней кристалла всегда дадут рациональные числа. Выбранную грань называют *единичной*, а ее параметры — *осевыми единицами*. Эти параметры могут быть не равны друг другу, это несколько не мешает определить положение грани символом (111), который значит, что данная грань отсекает по каждой оси одну осевую единицу. Для того чтобы построить эту грань, необходимо, кроме направления осей, знать, как эти три единицы, задающие масштабы по разным осям, относятся друг к другу.

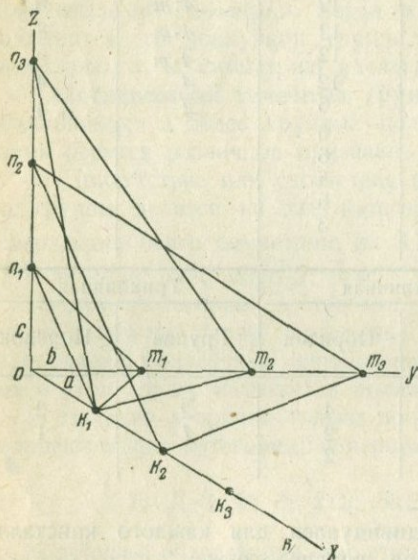


Рис. 83. Чертеж к закону целых чисел.

В кристаллографии принято следующее расположение координатных осей: *X* — на себя; *Y* — справа налево; *Z* — вверх. Положительными концами считают: \* для оси *X* — передний; для оси *Y* — правый; для оси *Z* — верхний. Осевые единицы также принято обозначать определенными буквами: осевую единицу по *X* обозначают *a*, по *Y* — *b*, по *Z* — *c*. Выбор единичной грани задает для каждой оси свой масштаб, который мы можем нанести на нее в виде ряда точек ( $k_1, k_2, k_3 \dots$ ).

Если среди граней кристалла найдется такая, которая не проходит через масштабные точки, то при параллельном ее перемещении мы всегда най-

дем такое положение, при котором она через них пройдет.

С другой стороны, всякую плоскость, проходящую через три масштабные точки координатных осей, мы должны считать *возможной гранью кристалла*, хотя бы она на нем и не развивалась. Таким образом, в нашем примере положение грани  $k_1 m_2 n_3$  определится параметрами  $a, 2b, 3c$ , положение грани  $k_2 m_3 n_2$  —  $2a, 3b, 2c$ .

В общей форме отношение параметров  $OA, OB, OC$  каждой грани может быть выражено

$$OA:OB:OC = pa:qb:rc,$$

где  $p, q$  и  $r$  будут целыми числами.

Выбор определенных направлений за оси координат и одной из наклонных по отношению к ним граней за единичную называют *установкой кристалла*.

Если при взятой установке некоторые грани окажутся параллельными одной или двум координатным осям, то их параметры по этим осям будут равны бесконечности.

Изложенный способ обозначения граней при помощи параметров был введен в кристаллографию германским ученым Вейссом (1818 г.). Некоторые аналитические соображения, которые будут понятны из дальнейшего, побудили Миллера (1839 г.) предложить другой способ обозначения. Вместо параметров Вейсса  $p, q, r$ , Миллером были взяты обратные им величины:  $\frac{1}{p}, \frac{1}{q}, \frac{1}{r}$ .

В общем случае мы получаем три правильные дроби, отношение которых всегда может быть выражено тремя целыми числами

$$\frac{1}{p} : \frac{1}{q} : \frac{1}{r} = qr : pr : pq.$$

Эти три числа, которые не должны иметь общих множителей, называют *индексами грани*, их принято обозначать буквами  $h, k, l$ , или  $p_1, p_2, p_3$  (Федоров). Заключенные в простые скобки эти числа составляют *символ грани* ( $hkl$ ).

В огромном большинстве случаев это не только целые, но и очень малые числа, обычно не больше 7. Их отделяют друг от друга точками лишь в тех редких случаях, когда они  $\geq 10$ , например (10·3·2). Знак минус, поставленный над индексом, показывает, что грань сечет данную ось по отрицательному ее направлению; порядок индексов соответствует принятому для осей порядку:  $X, Y, Z$ .

Переход от параметров к индексам очень прост. Разберем приведенные на рис. 83 примеры. Для единичной грани  $k_1m_1n_1$ , как параметры, так и индексы будут, очевидно, равны единицам, отсюда ее символ (111).

Для грани  $k_1m_2n_3$  параметры будут 1, 2 и 3. Берем обратные величины:  $\frac{1}{1} : \frac{1}{2} : \frac{1}{3} = 6:3:2$ ; отсюда ее символ (632).

Из сказанного ясно, что всякая грань с символом  $n$  ( $hkl$ ) параллельна грани ( $hkl$ ). При этом надо всегда помнить, что символ выражает отношение трех индексов.

Для граней, параллельных одной или двум осям координат, будем иметь по соответствующей оси индекс равный нулю, так как  $\frac{a}{\infty} = 0$ . Когда два индекса символа равны 0, то третий всегда будет равен 1. Пример: грань параллельна осям  $X$  и  $Z$ ; на оси  $Y$  отсекают три осевых единицы; следовательно, ее параметры  $\infty:3:\infty = \frac{1}{\infty} : \frac{1}{3} : \frac{1}{\infty} = 0:3:0$ ; разделив каждый член отношения на 3, получим символ (010).

**Установка кристаллов.** Из предшествующего ясно, что с изменением направлений, взятых за оси координат и грани, принятой за единичную, изменятся символы всех граней кристалла. Следовательно, для однозначного решения вопроса об установке необходимо иметь какие-то определенные правила, следуя которым всегда можно было бы прийти к одному и тому же результату. Исчерпывающее решение этой

задачи может быть дано лишь на основе внутреннего строения кристалла. Здесь мы можем дать только грубо приближенный способ ее решения.

1. Выбор единичной грани. Критерием правильности выбора единичной грани служит простота получающихся символов. Кроме того, для каждой системы, в силу присущей ей симметрии, отношение осевых единиц подчинено определенной закономерности (см. табл. 16). Величину  $b$  обычно принимают равной 1. Отметим некоторые частные случаи.

Когда на кристалле нет грани, пересекающей все три координатные оси, отношение осевых единиц  $a:b:c$  может все же быть найдено, если есть грани, пересекающие оси  $X$ ,  $Y$  и  $Z$  попарно. Например, по грани, пересекающей  $X$  и  $Y$ , приняв ее за (110), мы найдем отношение  $a:b$ ; по другой грани, пересекающей  $Y$  и  $Z$ , найдем  $b:c$ , приняв ее за (011). Приравняв оба отношения относительно отрезка по оси  $Y$ , найдем  $a:b:c$ . Очевидно, мы придем к тому же результату, если вместо одной из вышеуказанных граней будем иметь (101). В таких случаях грань (111), хотя она и не развивается на кристалле, всегда может быть определена.

Иногда среди граней, пересекающих все три оси, нет ни одной сколько-нибудь подходящей для того, чтобы принять ее за единичную. Это может быть в тех случаях, когда либо отсекаемые ею отрезки не удовлетворяют требуемому для данной системы отношению  $a:b:c$ , либо индексы остальных граней принимают ненормально большие значения. Выходом из положения является способ, указанный в п. 1.

В тех случаях, когда на кристалле нет граней, попарно пересекающих все три оси, полное отношение  $a:b:c$  найти нельзя; можно определить только одно из трех отношений:  $a:b$ , или  $b:c$ , или  $a:c$ , если есть одна подходящая грань, и совсем нельзя определить, если такой грани нет. В последнем случае мы, очевидно, будем иметь дело с кристаллом, имеющим форму параллелепипеда (три пары параллельных граней).

Во всех указанных частных случаях необходимо считаться с симметрией кристалла, имея в виду табл. 16.

2. Выбор координатных осей. Чтобы ориентировать кристалл всегда одинаковым образом, необходимо за оси координат принимать ребра, параллельные каким-то постоянным направлениям. Такими будут оси симметрии и нормали к плоскостям симметрии; те и другие, как это можно доказать, всегда являются возможными ребрами кристалла. Когда группа, достаточно ими богата, такой выбор всегда возможен. Когда их мало, приходится мириться с некоторой неопределенностью установки; в таких случаях за оси координат берутся ребра наиболее развитых на кристалле поясов. Для тех кристаллов, в которых имеются три взаимно-перпендикулярные оси или ребра, естественно, берется прямоугольная система координат. Если таких направлений нет, координатные оси выбираются так, чтобы углы между ними возможно меньше отклонялись от  $90^\circ$ .

Заметим, что углы между положительными концами координатных осей (или так называемые осевые углы) принято обозначать постоянными

буквами или цифрами и писать в определенном порядке. Угол  $\overset{++}{ZY}$  называют  $\alpha$ , или первым; угол  $\overset{++}{ZX} = \beta$ , или вторым; наконец,  $\overset{++}{XY}$  есть  $\gamma$ , или третий угол (рис. 84). Углы  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  и три осевые единицы  $a$ ,  $b$ ,  $c$  называются константами кристалла.

В табл. 16 сведены все данные об установке кристаллов для различных систем. Для гексагональной, в силу особенностей ее симметрии (оси шестого и третьего порядков) и внутреннего строения относящихся к ней кристаллов, берут четыре координатные оси  $X$ ,  $Y$ ,  $U$  и  $Z$ , расположенные, как показано на рис. 85.

### Зависимость между индексами граней и ребер кристалла.

*Индексами ребра* называются три числа, прямо пропорциональные координатам какой-либо точки этого ребра, измеренным осевыми единицами. Эти индексы  $u$ ,  $v$ ,  $w$  или  $r_1$ ,  $r_2$ ,  $r_3$ , заключенные в прямые скобки, составляют *символ ребра*.

Пользуясь правом параллельного переноса, мы всегда можем заставить ребро пройти через начало координат. Возьмем (рис. 86) на ребре  $OM$  произвольную точку  $M$ ; ее координаты  $x_0$ ,  $y_0$  и  $z_0$ ; единичная грань дает по соответствующим осям отрезки  $a$ ,  $b$  и  $c$ ; тогда

$$\frac{x_0}{a} : \frac{y_0}{b} : \frac{z_0}{c} = r_1 : r_2 : r_3. \quad (1)$$

В нашем конкретном примере (рис. 86) символ ребра  $OM$  будет  $[123]$ .

Заметим, что ребра с символами  $[r_1 \ r_2 \ r_3]$  и  $[\bar{r}_1 \ \bar{r}_2 \ \bar{r}_3]$  тождественны, т. е. представляют собой одно и то же направление в кристалле. Уравнение плоскости, параллельной данной и проходящей через начало координат, будет

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

где  $a$ ,  $b$  и  $c$  — отрезки, отсекаемые данной гранью на координатных осях. Уравнение прямой, параллельной данному ребру и проходящей через начало координат, будет

$$\frac{x}{x_0} = \frac{y}{y_0} = \frac{z}{z_0}. \quad (3)$$

Если данное ребро лежит в данной грани, то прямая лежит в плоскости и координаты точек прямой должны удовлетворять уравнению плоскости, т. е.

$$\frac{x_0}{a'} + \frac{y_0}{b'} + \frac{z_0}{c'} = 0. \quad (4)$$

Выразим координаты  $x_0$ ,  $y_0$  и  $z_0$  через символы ребра, а отрезки  $a'$ ,  $b'$ ,  $c'$  — через символы грани.

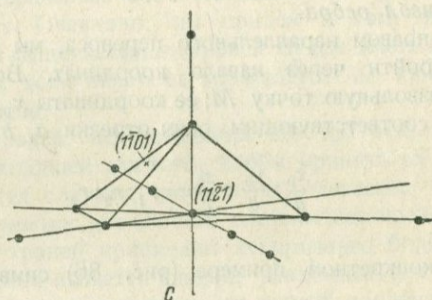
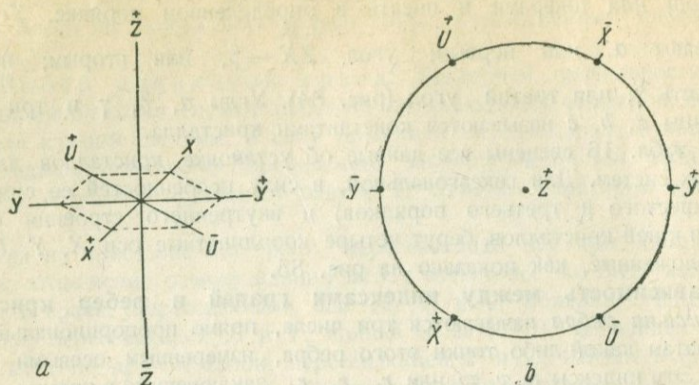


Рис. 85. Кристаллографические оси гексагональной системы: *a* — в пространстве, *b* — на проекции, *c* — положение единичной грани.

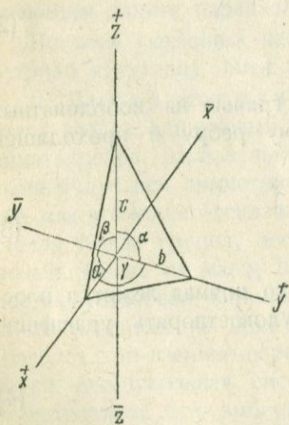


Рис. 84. Обозначение кристаллографических осей и углов их пересечения.

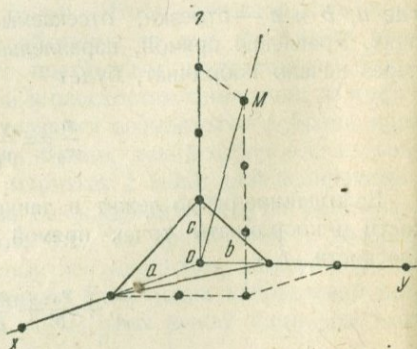


Рис. 86. Чертеж, поясняющий образование символа ребра.

## Установка кристаллов

Система	Взаимо-отношения констант	Выбор координатных осей	Единичная грань
Кубическая	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	За оси $X$ , $Y$ и $Z$ принимаются три взаимно-перпендикулярные оси 4 (в группах $\bar{6}/4$ и $3/4$ ) и оси 2 и $\bar{4}$ (в остальных группах)	Занимает постоянное положение; нормаль к (111) совпадает с осями 3 или $\bar{6}$
Тетрагональная	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	За $Z$ принимается ось 4 или $\bar{4}$ . За $X$ и $Y$ две взаимно-перпендикулярные оси 2 или нормали к плоскостям симметрии. В группах 4, $4:m$ и $\bar{4}$ — два взаимно-перпендикулярных ребра	Грань, отсекающая на осях $X$ и $Y$ равные отрезки и пересекающая ось $Z$
Ромбическая	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	В группах $2:2$ и $m:2:m$ за $X$ , $Y$ и $Z$ берутся три взаимно-перпендикулярные оси 2. В группе $2:m$ за $Z$ берется ось 2; за $X$ и $Y$ — нормали к двум плоскостям симметрии	Грань, отсекающая на осях $X$ , $Y$ и $Z$ неравные, но возможно близкие по величине отрезки
Моноклинная	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$	В группах $2:m$ и $2$ ось 2 берется за $Y$ . В группе $m$ за $Y$ берется нормаль к плоскости симметрии. За $X$ и $Z$ во всех трех группах берутся ребра поясов в соответствии с условиями для угловых констант	Грань, отсекающая на осях $X$ , $Y$ и $Z$ неравные, но возможно близкие по величине отрезки
Триклинная	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	За $X$ , $Y$ и $Z$ берутся три ребра, соответствующие наиболее сильно развитым поясам	Грань, отсекающая на осях $X$ , $Y$ и $Z$ неравные, но возможно близкие по величине отрезки*
Гексагональная	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	Всего четыре оси: $X$ , $Y$ , $U$ и $Z$ . За $Z$ принимается ось высшего порядка; за $X$ , $Y$ и $U$ — три оси 2 или три нормали к $m$ . В группах, где нет ни того, ни другого, — три ребра с соблюдением условий для угловых констант	Грань, отсекающая на двух горизонтальных осях равные отрезки и пересекающая ось $Z$ . * Если грань (рис. 85с) дает равные отрезки на соседних осях, ее символ может быть $(10\bar{1}1)$ ; если через одну, то $(1121)$

\* В силу структурных особенностей, ни в одной системе, кроме кубической, не может быть граней, отсекающих по всем осям равные отрезки.

Из уравнения (1) имеем:

$$r_1 = m \frac{x_0}{a}; \quad r_2 = m \frac{y_0}{b}; \quad r_3 = m \frac{z_0}{c},$$

или

$$x_0 = \frac{ar_1}{m}; \quad y_0 = \frac{br_2}{m}; \quad z_0 = \frac{cr_3}{m},$$

где  $m$  — коэффициент пропорциональности.

Для символа грани имеем:

$$\frac{a}{a'} : \frac{b}{b'} : \frac{c}{c'} = p_1 : p_2 : p_3;$$

повторяя вывод, сделанный для ребра, получим:

$$p_1 = n \frac{a}{a'}; \quad p_2 = n \frac{b}{b'}; \quad p_3 = n \frac{c}{c'},$$

или

$$a' = n \frac{a}{p_1}; \quad b' = n \frac{b}{p_2}; \quad c' = n \frac{c}{p_3}.$$

Подставляя найденные для  $x_0$ ,  $y_0$ ,  $z_0$  значения  $a$ ,  $b$  и  $c$  в уравнение (4), получим

$$\frac{ar_1 p_1}{mna} + \frac{br_2 p_2}{mlb} + \frac{cr_3 p_3}{mnc} = 0,$$

что после сокращения дает:

$$p_1 r_1 + p_2 r_2 + p_3 r_3 = 0. \quad (5)$$

Это уравнение выражает зависимость между индексами грани и лежащего в ней ребра. Оно дает возможность решать очень часто встречающиеся в практической кристаллографии задачи. Приведем несколько примеров.

1. Требуется найти характерный признак символов граней определенного пояса. Из определения пояса мы знаем, что все его ребра параллельны, т. е. имеют один и тот же символ. Перенесенные в начало координат эти ребра дадут, следовательно, одно направление; оно называется *осью пояса* и имеет тот же символ. Возьмем конкретный случай — пояс [111]. Подставляя значения для  $r_1$ ,  $r_2$  и  $r_3$  в уравнение (5), получим:

$$p_1 \cdot 1 + p_2 \cdot 1 + p_3 \cdot 1 = 0;$$

отсюда  $p_1 + p_2 + p_3 = 0$ ; словами это выражается так: все грани, сумма индексов которых равна нулю, принадлежат поясу [111].

Для пояса [001] получим:

$$p_1 \cdot 0 + p_2 \cdot 0 + p_3 \cdot 1 = 0,$$

откуда  $p_3 = 0$ ; следовательно, поясу [001] принадлежат все грани, имеющие третий индекс равным нулю.

2. Даны символы двух граней, найти символ направления (ребра) их пересечения. Две грани  $(p_1 p_2 p_3)$  и  $(p'_1 p'_2 p'_3)$  пересекаются, т. е. имеют некоторое общее ребро. Символ его  $[r_1 r_2 r_3]$  надо найти. Имеем:

$$p_1 r_1 + p_2 r_2 + p_3 r_3 = 0$$

и

$$p'_1 r_1 + p'_2 r_2 + p'_3 r_3 = 0.$$

Решив эти уравнения, получим:

$$r_1 : r_2 : r_3 = (p_2 p'_3 - p_3 p'_2) : (p_3 p'_1 - p_1 p'_3) : (p_1 p'_2 - p_2 p'_1).$$

Двучлены правой части уравнения представляют собой детерминанты

$$\begin{vmatrix} p_2 p_3 \\ p'_2 p'_3 \end{vmatrix}, \quad \begin{vmatrix} p_3 p_1 \\ p'_3 p'_1 \end{vmatrix}, \quad \begin{vmatrix} p_1 p_2 \\ p'_1 p'_2 \end{vmatrix},$$

которые получаются из матрицы

$$\begin{vmatrix} p_1 p_2 p_3 \\ p'_1 p'_2 p'_3 \end{vmatrix}$$

по следующей схеме:

$$p_1 \begin{vmatrix} p_2 & p_3 & p_1 & p_2 \\ & \times & \times & \times \\ p'_1 & p'_2 & p'_3 & p'_1 & p'_2 \end{vmatrix} p_3$$

Это можно формулировать в виде следующего мнемонического правила.

Для получения символа ребра пересечения двух граней надо:

- 1) написать индексы символа каждой грани два раза в двух строках одну над другой;
- 2) откинуть крайние правый и левый столбцы;
- 3) произвести перекрестное умножение и взять разности полученных произведений.

Это правило, очевидно, применимо и для решения обратной задачи, т. е. нахождения грани по символам двух лежащих в ней ребер. Приведем два конкретных примера.

Даны грани (320) и (110); найти символ ребра их пересечения. Решаем:

$$3 \begin{vmatrix} 2 & 0 & 3 & 2 \\ & \times & \times & \times \\ 1 & 1 & 0 & 1 \end{vmatrix} 0$$

$$r_1 = 0 - 0 = 0; \quad r_2 = 0 - 0 = 0; \quad r_3 = 3 - 2 = 1;$$

искомый символ будет [001].

Даны два ребра  $[\bar{1}20]$  и  $[122]$ , найти символ грани, в которой они лежат одновременно. Решаем:

$$\begin{array}{c|ccc|c} \bar{1} & 2 & 0 & \bar{1} & 2 & 0 \\ & \times & \times & \times & & \\ 1 & 2 & 2 & 1 & 2 & 2 \end{array}$$

$p_1 = 4 - 0 = 4$ ;  $p_2 = 0 - \bar{2} = 2$ ;  $p_3 = \bar{2} - 2 = \bar{4}$ ;  $p_1:p_2:p_3 = 4:2:\bar{4}$ ;  
отсюда символ грани будет  $(21\bar{2})$ .

**Закон поясов (Вейсса).** Исследование свойств символов привело нас к выражению

$$p_1r_1 + p_2r_2 + p_3r_3 = 0,$$

на основании которого мы можем вычислять символы граней и

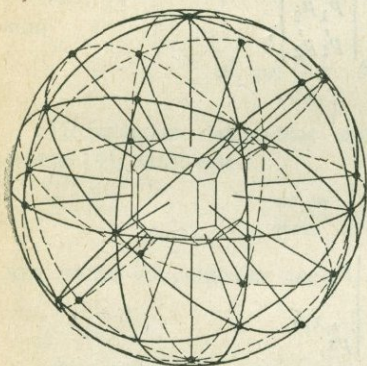


Рис. 87. Проекция поясов в виде больших кругов на шаре.

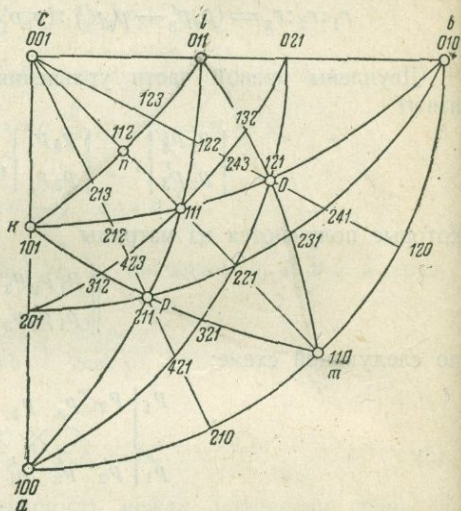


Рис. 88. Схема развития комплекса граней.

ребер. Всегда ли эти вычисленные символы будут отвечать реально присутствующим на кристалле элементам ограничения? Опыт показывает, что не всегда; но если их нет на одном кристалле, то они могут наблюдаться на других и являются возможными гранями и ребрами для кристаллов данного вещества. Поэтому мы можем теперь более точно определить понятие о поясе, как совокупности возможных граней кристалла, параллельных одному направлению, задаваемому ребром (рис. 87).

Каждая грань имеет минимум два ребра различного символа (напоминаем, что параллельные ребра имеют один и тот же символ), следовательно, каждая грань должна лежать по меньшей мере в двух поясах.

Закон поясов формулируется следующим образом:

1) всякая плоскость, параллельная двум действительным или возможным ребрам кристалла, есть действительная или возможная грань этого кристалла и



2) всякое направление, параллельное линии пересечения двух действительных или возможных граней кристалла, есть действительное или возможное ребро этого кристалла.

На основании этого закона мы можем предсказать появление граней, которых нет, но которые могут быть на данном кристалле. Минимум граней, необходимых для получения замкнутого многогранника, равен четырем; ребер у него шесть, причем среди них не будет параллельных. Из такого многогранника, называемого тетраэдром, можно вывести все возможные для кристаллов данного вещества грани. Тетраэдр, составленный из трех координатных граней (т. е. тех граней, которые при своем пересечении дают ребра, принятые за оси координат) и четвертой грани — единичной — называется *основным тетраэдром*. Символы его граней будут (100), (010) (001) и (111). Беря эти грани попарно, мы получим символы соответствующих ребер, а из последних выведем новые грани. Эту операцию можно повторять сколько угодно раз. Ее очень удобно вести на проекции, при этом новые элементы находятся графически. На рис. 88 дан пример такого построения, оно называется развитием комплекса граней по периодам. Соединяем грани (100), (010), (001) и (111) дугами больших кругов, которые, как известно, представляют собой проекции ребер. Мы получили шесть дуг; в точках их пересечения должны лежать проекции граней. Три точки:  $k, l, m$  являются новыми — это три возможные грани. Соединив их дугами ( $kl, km$  и  $lm$ ), найдем еще три новые грани:  $n, o, p$ . Их мы можем соединить с основными гранями и между собой и т. д. Символы полученных граней определяются по следующему правилу.

Если две грани ( $p_1 p_2 p_3$ ) и ( $p'_1 p'_2 p'_3$ ) принадлежат одному поясу, то всякая грань, индексы которой могут быть выведены суммированием индексов этих граней, принадлежит тому же поясу. Если

$$p_1 r_1 + p_2 r_2 + p_3 r_3 = 0$$

и

$$p'_1 r_1 + p'_2 r_2 + p'_3 r_3 = 0,$$

то, сложив эти уравнения, получим

$$(p_1 + p'_1)r_1 + (p_2 + p'_2)r_2 + (p_3 + p'_3)r_3 = 0,$$

где  $(p_1 + p'_1), (p_2 + p'_2), (p_3 + p'_3)$  будут индексами какой-то новой грани пояса  $[r_1 r_2 r_3]$ .

Следовательно, чтобы найти символы граней  $k, l$  и  $m$ , надо сложить индексы исходных граней. Таким образом, для  $k, l$  и  $m$  получим:

$$\begin{array}{r} + 100 \\ + 001 \\ \hline 101 \end{array}; \begin{array}{r} + 010 \\ + 001 \\ \hline 011 \end{array}; \begin{array}{r} + 100 \\ + 010 \\ \hline 110 \end{array};$$

отсюда символы этих граней будут: (101), (011) и (110).

Исходный треугольник (100), (010), (001) с серединой точкой (111) разбивается на шесть треугольников — они называются треугольниками

первого периода. Каждый треугольник первого периода разбивается аналогичным построением на шесть треугольников второго периода и т. д.

На рис. 89 и 90 даны примеры развития комплексов для кубической и гексагональной систем.

**Особенности символов гексагональной системы.** Выше было сказано (стр. 92), что для гексагональной системы принято брать четыре координатные оси. Вследствие этого символы граней гексагональных кристаллов состоят из четырех индексов  $h, k, i$  и  $l$  или  $(p_1 p_2 p_3 p_4)$  в следующем порядке относительно осей:  $h$  — по  $X$ ;  $k$  — по  $Y$ ;  $i$  — по  $U$  и  $l$  — по  $Z$ . Из расположения осей и условия  $a=b$  очевидно, что здесь единичная грань никогда не может иметь символа  $(1111)$ , поскольку ось  $U$  по масштабным отрезкам эквивалентна осям  $X$  и  $Y$ .

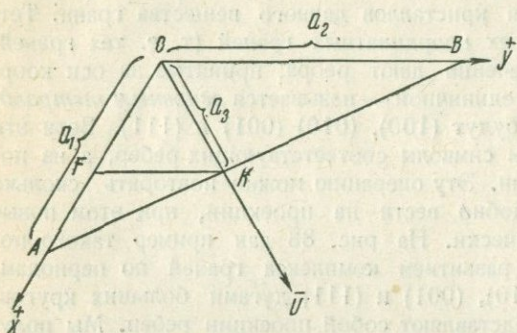


Рис. 91. Чертеж к теореме о зависимости между индексами в гексагональной системе.

Если за единичную взята грань, отсекающая равные отрезки на осях, составляющих угол в  $60^\circ$  (например  $\bar{X}$  и  $\bar{Y}$ ), то она обязательно параллельна третьей горизонтальной оси. Если равные отрезки отсекаются на осях, составляющих угол в  $120^\circ$  (например, по  $\bar{X}$  и  $\bar{Y}$  или по  $\bar{U}$  и  $\bar{X}$ ), то ее символ будет  $(10\bar{1}1)$  в первом случае и  $(11\bar{2}1)$  — во втором (ср. рис. 85, *c*).

Символы гексагональной системы при вышеуказанной установке имеют следующую особенность: сумма индексов по трем горизонтальным осям равна нулю.

Возьмем грань  $AB$  (рис. 91), пересекающую все три горизонтальные оси, и обозначим отрезки, отсекаемые ею на этих осях, через  $a_1, a_2$  и  $a_3$  (соответственно  $OA, OB$  и  $OK$  на чертеже). Через точку  $K$  приведем прямую  $FK$ , параллельную  $OB$ . Треугольник  $OFK$  — равносторонний, потому что все его углы равны  $60^\circ$ . Из треугольника  $AOB$  имеем:

$$OA:AF = OB:FK;$$

но  $FK = OK = a_3$ ;  
следовательно,

$$a_1:(a_1 - a_3) = a_2:a_3,$$

откуда

$$a_3 = \frac{a_1 \cdot a_2}{a_1 + a_2}.$$

$a_1, a_2$  и  $a_3$  это параметры грани; для перехода к индексам берем обратные величины:  $\frac{1}{h}, \frac{1}{k}, \frac{1}{i}$ ; тогда

$$\frac{1}{i} = \frac{\frac{1}{h} \cdot \frac{1}{k}}{\frac{1}{h} + \frac{1}{k}} = \frac{\frac{1}{hk}}{\frac{h+k}{hk}} = \frac{1}{h+k},$$

или

$$i = h + k.$$

Это равенство выведено без учета знаков отрезков; поскольку одна из осей (здесь  $U$ ) всегда сечется по отрицательному концу, ее индекс (здесь  $i$ ) должен быть равен отрицательной сумме двух других:  $i = -(h+k)$  или  $h+k+i=0$ . Эта зависимость дает возможность оперировать с четырехчленными символами, как с трехчленным, и применять к ним все правила, выведенные нами для последних. Для пояснения сказанного приведем следующие примеры, опуская доказательства.

Даны две грани  $(p_1 p_2 p_3 p_4)$  и  $(p'_1 p'_2 p'_3 p'_4)$ ; найти символ ребра их пересечения  $[r_1 r_2 r_3 r_4]$ . Сперва преобразуем четырехчленные индексы в трехчленные  $(hkl)$  и  $(h'k'l')$  по следующим формулам:

$$h = p_1 - p_3; \quad h' = p'_1 - p'_3;$$

$$k = p_2 - p_3; \quad k' = p'_2 - p'_3;$$

$$l = p_4; \quad l = p'_4.$$

По этим символам вычисляем, как указано выше, трехчленный символ ребра  $[r_1 r_2 r_4]$ . Недостающий четвертый индекс  $r_3$  получаем из равенства  $r_1 + r_2 + r_3 = 0$ .

Если даны четырехчленные символы двух ребер  $[r_1 r_2 r_3 r_4]$  и  $[r'_1 r'_2 r'_3 r'_4]$ , то символ определяемой ими грани  $(p_1 p_2 p_3 p_4)$  получается точно таким же образом через вспомогательные трехчленные символы  $[r_1 r_2 r_4]$  и  $[r'_1 r'_2 r'_4]$ . Приведем практический пример.

По символам двух ребер  $[10\bar{1}1]$  и  $[\bar{1}2\bar{1}1]$  найти неизвестный символ грани  $(p_1 p_2 p_3 p_4)$ :

$$r_1 = 1 - \bar{1} = 2; \quad r'_1 = 1 - 1 = 0;$$

$$r_2 = 0 - \bar{1} = 1; \quad r'_2 = \bar{2} - 1 = \bar{3};$$

$$r_4 = 1; \quad r_4 = 1;$$

$$2 \begin{vmatrix} 1 & -1 & 2 & 1 & | & 1 \\ \times & \times & \times & & & \\ 0 & \bar{3} & 1 & 0 & \bar{3} & | & 1 \end{vmatrix} \quad p_1 : p_2 : p_4 = (1 - \bar{3}) : (0 - 2) : (\bar{6} - 0) =$$

$$= 4 : \bar{2} : \bar{6} = 2 : \bar{1} : \bar{3};$$

$$2 + \bar{1} + p_3 = 0; \quad p_3 = \bar{1};$$

$$(p_1 p_2 p_3 p_4) = (2 \bar{1} \bar{1} \bar{3}).$$

Установка, которой мы пользовались, называется по имени ее автора установкой Бравэ. Кроме нее, существуют другие, из которых укажем на следующие.

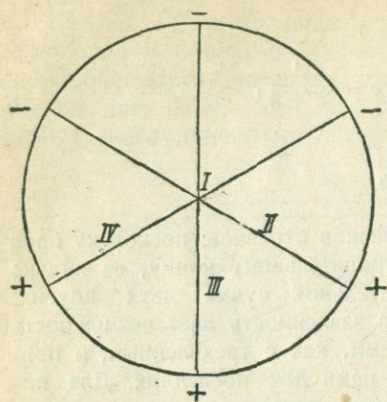


Рис. 92. Установка Федорова для гексагональной системы.

в случае взаимоотношение констант совершенно иное, по сравнению с принятым в табл. 16, а именно:  $a=b=c$ ;  $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$ , и единичная грань занимает также другое положение (рис. 93). Поскольку

здесь все осевые углы равны, достаточно давать величину одного из них ( $\alpha$ ).

Установкой Миллера некоторые авторы пользуются для тригональной сингонии (стр. 157). Ее трех-

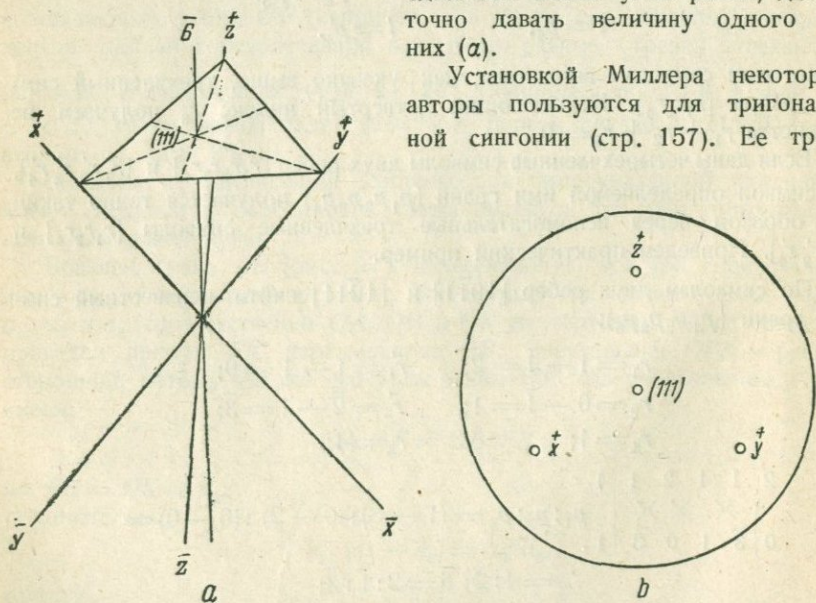


Рис. 93. Установка Миллера для гексагональной системы:

$a$  — оси в пространстве,  $b$  — то же на проекции.

членные символы связаны с четырехчленными следующей зависимостью:

Если  $(hkil)$  — символ грани в установке Бравэ и  $(pqr)$  — символ той же грани в установке Миллера, то

$$p:q:r = (h - i + l):(k - h + l):(i - k + l)$$

и

$$h:k:i:l = (p - q):(q - r):(r - p):(p + q + r).$$

### ФОРМЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ИНДИВИДУУМОВ

**Реальные и идеальные формы.** Форма каждого отдельного кристалла зависит от тех условий, в которых протекал его рост. Поэтому соответственные грани нескольких кристаллов могут иметь совершенно различное развитие. При этом маскируется та симметрия, которая свойственна кристаллу и выражается лишь в правильном расположении граничных углов.

Вернемся к кристаллам кварца (рис. 46). По видимой симметрии мы должны были бы отнести их не только к различным классам, но даже к разным системам. Для выявления истинной симметрии роста кристалла какого-либо вещества мы должны:

- 1) найти его идеальную форму, т. е. такую, которую он примет при равномерном развитии всех соответственных граней, и
- 2) дополнительным исследованием убедиться, что найденная по идеальной форме симметрия не противоречит симметрии физических свойств взятого вещества.

Идеальная форма может быть построена по сферической проекции (стр. 63). Проведя плоскости, касательные к шару во всех точках полюсов, получим многогранник, который и будет идеальной формой; она является одной из возможных форм для кристалла данного вещества.

Чтобы разобраться в морфологии кристаллов, необходимо предварительно ознакомиться с теми геометрическими фигурами, которые вообще могут встречаться на кристаллах и из которых складывается идеальная форма.

Вторая часть задачи определения симметрии будет изложена ниже (стр. 105).

**Простые формы и комбинации.** Представим себе в пространстве некий комплекс элементов симметрии, соответствующий одной из выведенных 32 групп, например  $4:m$ , и произвольно взятую плоскость  $K_1$ ; предположим сперва, что она параллельна оси  $4$  (рис. 94). Проведем с ней операции, соответствующие указанным элементам. Ось  $4$  тремя последовательными поворотами по  $90^\circ$  переведет плоскость в положения  $K_2$ ,  $K_3$  и  $K_4$ . Плоскость  $P$  и центр симметрии не вызовут каких-либо изменений в полученных плоскостях и не выведут новых. Плоскости  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  и  $K_4$ , пересекаясь, образуют открытую сверху и снизу призму квадратного сечения — это будет простая форма.

Берем исходную плоскость  $K_1$  перпендикулярно оси  $4$  (рис. 95). Повороты вокруг оси оставят ее на прежнем месте, но плоскость сим-

метрии  $P$  (также и центр симметрии  $C$ ) вызовут появление новой плоскости  $K_2$ . Обе плоскости  $K_1$  и  $K_2$  образуют фигуру, состоящую из двух параллельных плоскостей, — это также простая форма.

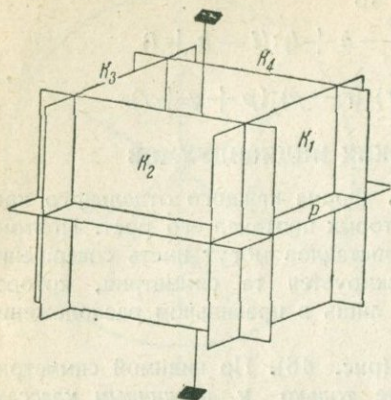


Рис. 94. Образование тетрагональной призмы.

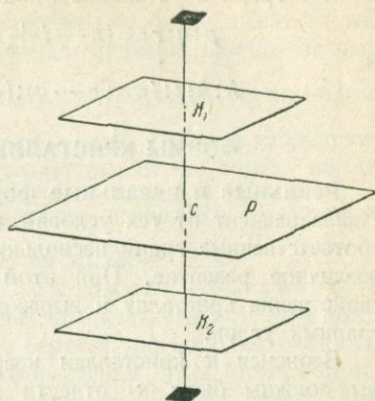


Рис. 95. Образование пинакоида.

Возьмем третий случай — исходная плоскость наклонна к оси 4 и к плоскости симметрии  $P$  (рис. 96 и стереоскопическая таблица I). Повороты на  $90^\circ$  вокруг оси дадут три новых плоскости:  $K_2$ ,  $K_3$  и  $K_4$ ; все четыре, пересекаясь, сойдутся в одной точке и дадут пирамиду с квадратным основанием.

Плоскость  $m$  вызовет такую же, но перевернутую пирамиду снизу (плоскости  $K_5$ ,  $K_6$ ,  $K_7$  и  $K_8$ ). Все восемь плоскостей составят двойную пирамиду, или дипирамиду с квадратным сечением. Это будет третья простая форма.

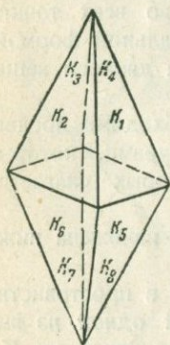


Рис. 96. Образование тетрагональной дипирамиды.

Теперь будет понятно следующее определение: простой формой называется фигура, выводимая из одной заданной плоскости всеми присутствующими в данной группе элементами симметрии.

Беря последовательно комплексы элементов симметрии всех 32 групп и проделав построения, аналогичные приведенному, можно вывести все возможные для кристаллических многогранников простые формы.

Предварительно заметим следующее:

1. Простая форма характеризуется тем, что все ее грани кристаллографически равны друг другу.
2. Скорости роста всех граней одной простой формы при одинаковых условиях также одинаковы.
3. Кристаллы сравнительно редко бывают ограничены одной простой формой, чаще мы имеем дело с сочетаниями нескольких простых форм, с так называемыми комбинациями.

4. Простые формы могут быть открытыми, как, например, выведенные на рис. 94 и 95, или закрытыми, т. е. замыкающими пространство (рис. 96);

5. Чем больше элементов симметрии входит в комплекс данной группы, тем сложнее и разнообразнее будут принадлежащие ему простые формы.

6. Когда исходная плоскость взята в общем положении, то выводимая при этом простая форма называется *общей* или формой общего вида.

7. Когда исходная плоскость взята в частном положении, то выводимая при этом форма называется *частной*.

8. Общим положением исходной плоскости называется такое, при котором она не перпендикулярна и не параллельна ни одному элементу симметрии данного комплекса и не сечет одноименных элементов под равными углами.

9. Две зеркально-равные простые формы или комбинации называются *энантиоморфными*, если они одновременно не конгруэнтны друг другу.

10. Открытые формы (не замыкающие пространства) могут осуществляться кристаллами только в комбинациях.

**Названия простых форм.** По настоящее время, к сожалению, не существует общепринятой международной номенклатуры для простых форм кристаллов. В этой книге мы будем пользоваться терминологией, выработанной Федоровским институтом в Ленинграде и принятой в большинстве изданий СССР.

Для более легкого и сознательного освоения номенклатуры приводим список греческих слов, которые положены в ее основу:

μόνο	(моно)	— одно
δι	(ди)	— дву-, дважды
τρι	(три)	— три-, трех, трижды
τέτρα	(тетра)	— четыре, четырех, четырежды
πεντα	(пента)	— пяти, пятью
ἑξά	(гекс, гекса)	— шести, шестью
ὀκτα	(окта)	— восьми, восемью
δέκα	(дека)	— десяти
δώδεκα	(додека)	— двенадцать
ἕδρα	(эдра)	— грань
γωνία	(гония)	— угол
πίναξ	(пинас)	— доска
κλίω	(клино)	— наклоняю

**Символы простых форм.** Поскольку все грани простой формы выведены из одной исходной плоскости, они должны иметь сходные символы. Отдельные индексы могут быть положительными или отрицательными, они могут менять свой порядок, но числовые их значения должны быть одни и те же для всех граней данной формы.

В разобранных нами примерах грани будут иметь следующие символы, если за  $Z$  принять ось  $Z$ , а за  $X$  и  $Y$  — два взаимно-перпендикулярных направления, лежащих в плоскости симметрии:

1-й пример (рис. 94): грани  $K_1 — (010)$ ;  $K_2 — (100)$ ;  $K_3 — (0\bar{1}0)$ ;  $K_4 — (\bar{1}00)$ ;

2-й пример (рис. 95): „  $K_1—(001)$ ;  $K_2—(00\bar{1})$ ;

3-й „ (рис. 96): „  $K_1—(111)$ ;  $K_2—(1\bar{1}1)$ ;  $K_3—(\bar{1}\bar{1}1)$ ;  
 $K_4—(\bar{1}11)$ ;  $K_5—(1\bar{1}\bar{1})$ ;  $K_6—(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ ;  $K_7—(\bar{1}\bar{1}1)$ ;  $K_8—(\bar{1}\bar{1}1)$ .

Если хотят показать, что данный символ относится не к отдельной грани, а ко всей простой форме в целом, индексы ставят в фигурные скобки, например:  $\{100\}$ ,  $\{001\}$ ,  $\{101\}$ .

К сожалению, это правило за последнее время не всегда соблюдается, и символы простых форм ставят в такие же простые круглые скобки, как и символы отдельных граней. В результате возникает путаница понятий.

**Вывод простых форм на стереографической проекции.** Указанный нами способ построения становится весьма неудобным, когда группа имеет большое количество элементов симметрии. Поэтому гораздо рациональнее вести вывод на проекции.

В качестве примера возьмем случай группы  $2 \cdot m$  ромбической системы (рис. 97). Исходную плоскость будем брать во всех возможных для данной группы положениях.

1. Исходная плоскость параллельна одной плоскости симметрии ( $P_1$ ) и перпендикулярна к другой ( $P_2$ ), следовательно полюс ее нормали лежит на  $P_2$ . Это положение отмечено на рис. 97 кружком с цифрой 1.

Ось второго порядка вызывает появление грани  $1'$ ; то же сделает плоскость  $P_1$ ; вторая плоскость на заданную грань не действует, так как она к ней перпендикулярна. Получим простую форму, состоящую из двух пересекающихся граней (как крыша). Брать точку на  $P_1$  не имеет смысла, так как получится тот же результат.

2. Берем грань на той же  $P_2$ , но в точке ее пересечения с основным кругом (2); получим в положении  $2'$  параллельную ей грань. Простая форма — две параллельных грани.

3. Берем плоскость в точке 3 пересечения обеих плоскостей симметрии, т. е. в месте выхода оси второго порядка. Ни один из трех элементов симметрии на нее не действует, т. е. не дает новых плоскостей. Остается одна исходная грань, которая, таким образом, и будет в этом случае простой формой.

4. Плоскость 4 взята на основном круге;  $P_2$  выведет из нее  $4'$ , а  $P_1$  из обеих граней, соответственно,  $4'''$  и  $4''$ . Ось второго порядка перенесет грань 4 в уже имеющуюся точку  $4''$ , а  $4'$  — в  $4'''$ , т. е. ничего нового не дает (пример равнодействующего элемента симметрии). Получим четыре грани, параллельные одному направлению, — призму ромбического сечения.

5. Последний вариант: точка 5 взята внутри одного из квадрантов — грань общего положения; мы должны вывести общую простую форму.  $P_2$  дает  $5'$ ,  $P_1$  вызывает  $5'''$  и  $5''$ , ось ничего не прибавляет. Получили форму из четырех граней, пересекающихся в одной точке, — пирамиду с ромбическим основанием.

Мы не могли брать точку (полюс) на биссектрисе угла  $P_1P_2$ , так как это противоречило бы условию  $a \neq b$ , установленному для кристаллов ромбической системы.

Проведя аналогичное исследование для каждого из 32 видов симметрии, получим все простые формы, которые могут встретиться на

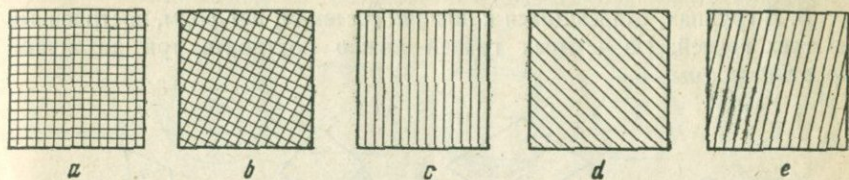


Рис. 98. Пять кристаллографически различных кубов:

$a$  — группа  $\bar{6}/4$ ,  $b$  — группа  $3/4$ ,  $c$  — группа  $\bar{6}/2$ ,  $d$  — группа  $3/4$ ,  $e$  — группа  $3/2$ .

кристаллах. Общее их число равно 47. Каждой форме, выведенной указанным приемом, в кристаллографии дано определенное наименование: куб, октаэдр, тригональная призма и т. д. Таким образом, существует всего 47 простых форм различного наименования.

**Кристаллографически различные формы.** Форма одного наименования может встречаться в нескольких группах симметрии, например куб встречается во всех пяти группах кубической системы.

Формы, различающиеся по наименованию и по симметрии или одновременно по обоим признакам, называются *кристаллографически различными*. Следовательно, существуют пять кристаллографически различных кубов. Это различие может быть условно показано штриховкой граней куба (рис. 98), а на реальных кристаллах установлено изучением физических свойств поверхности граней и в первую очередь изучением фигур травления и естественной штриховки.

На рис. 99 показан кристалл пирита  $FeS_2$  с естественной штриховкой граней куба; по этой штриховке точно определяется группа симметрии  $\bar{6}/2$ . На рис. 100 изображены фигуры травления на призмах апатита  $Ca_5(Cl, F)P_3O_{12}$  и кальцита  $CaCO_3$ ; из расположения и формы этих фигур ясно видно, что апатит обладает осью шестого порядка и перпендикулярной плоскостью симметрии — группа  $\bar{6}:m$ , а кальцит — осью  $\bar{6}$ , тремя вертикальными плоскостями симметрии, тремя двойными осями и центром симметрии — группа  $\bar{6}.m$ .

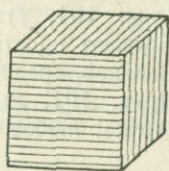
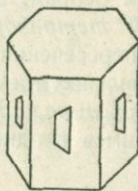


Рис. 99. Кристалл пирита.



$a$



$b$

Рис. 100. Кристаллы с фигурами травления на гранях:

$a$  — апатит,  $b$  — кальцит.

Простые формы низших систем. 1. Форма, состоящая всего из одной грани, называется *моноэдром* (рис. 101,  $a$ ), т. е. одногранником.

Она расположена на кристалле так, что не повторяется ни одним из имеющихся элементов симметрии.

2. В формах, состоящих из двух граней, последние могут: 1) либо пересекаться, 2) либо быть параллельны одна другой. В первом случае получается *диэдр* (рис. 101, *c, d*), форма имеющая вид крыши, во втором — *пинакоид* (рис. 101, *b*).

3. В группах, относящихся к низшим системам, нет форм, построенных из трех граней. Из четырех граней можно построить три различные простые формы:

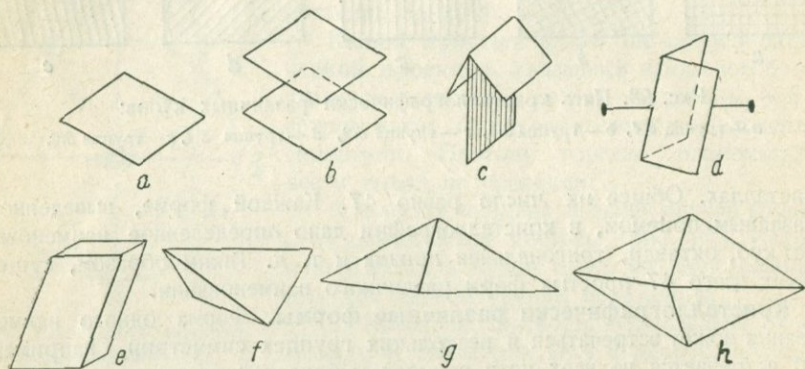


Рис. 101. Простые формы низших систем:

*a* — моноэдр, *b* — пинакоид, *c* — диэдр с плоскостью, *d* — диэдр с осью, *e* — ромбическая призма, *f* — ромбический тетраэдр, *g* — ромбическая пирамида, *h* — ромбическая дипирамида.

*ромбическую призму* (рис. 101, *e*) — все четыре грани пересекаются по параллельным ребрам; поперечное сечение призмы — ромб.

*ромбический тетраэдр* (рис. 101, *f*) — грани расположены так, что при своем пересечении замыкают пространство. Они здесь принимают вид неправильных треугольников, среднее сечение фигуры — ромб;

*ромбическую пирамиду* (рис. 101, *g*) — грани пересекаются по ребрам, сходящимся в одной точке; любое сечение, нормальное к высоте, — ромб.

4. Последняя относящаяся сюда форма состоит из восьми граней — это *ромбическая дипирамида* (101, *h*). Она состоит как бы из двух ромбических пирамид, сложенных основаниями.

Общая характеристика простых форм низших систем: большинство (5 из 7) — открытые формы; они состоят из малого числа граней, так как в группах, относящихся к этим системам, мало элементов симметрии и нет осей высших порядков.

**Простые формы средних систем.** Здесь мы встречаем значительно большее разнообразие, как в отношении внешнего вида, так и числа граней, образующих простую форму. Перечень форм удобнее вести в несколько ином порядке.

1. Призмы, как и в низших системах, — открытые формы, образо-

ванные гранями, пересекающимися по параллельным ребрам. По контуру сечения, нормального к главной оси, различают призмы: 1) *тригональную* (рис. 102, *a*), 2) *дитригональную* (рис. 102, *b*), 3) *тетрагональную* (рис. 102, *c*); 4) *дитетрагональную* (рис. 102, *d*); 5) *гексагональную* (рис. 102, *e*); 6) *дигексагональную* (рис. 102, *f*). Заметим, что *дитригоном*, *дитетрагоном* и *дигексагоном* называются многоугольники,

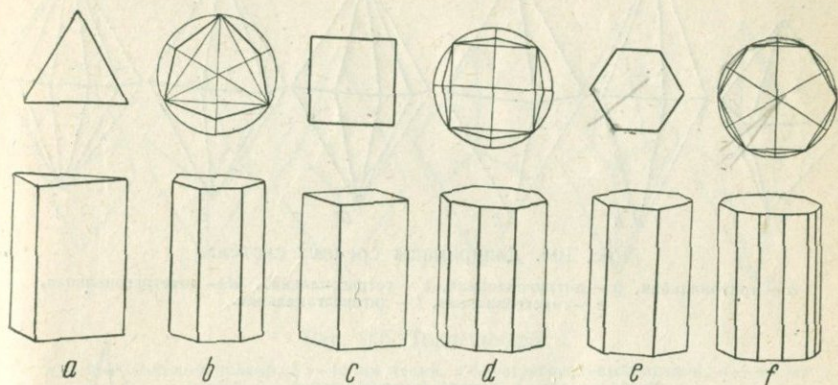


Рис. 102. Призмы средних систем и их сечения:

*a* — тригональная, *b* — дитригональная, *c* — тетрагональная, *d* — дитетрагональная,  
*e* — гексагональная, *f* — дигексагональная.

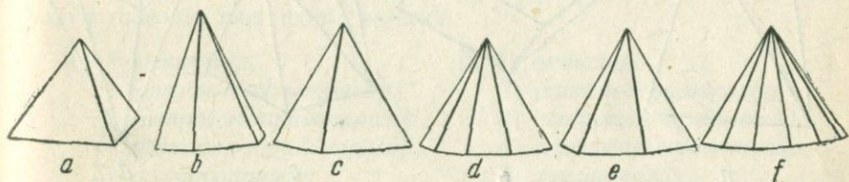


Рис. 103. Пирамиды средних систем:

*a* — тригональная, *b* — дитригональная, *c* — тетрагональная, *d* — дитетрагональная,  
*e* — гексагональная, *f* — дигексагональная.

полученные удвоением числа сторон правильных: треугольника, четырехугольника (тетрагона) и шестиугольника (гексагона).

2. Аналогичная номенклатура принята для пирамид и дипирамид. Повторять ее не будем. Вид этих форм показан на рис. 103 и 104.

3. Своеобразными формами являются ромбоэдр, тетрагональный тетраэдр, скаленоэдры и трапецоэдры.

*Ромбоэдр* (рис. 105, *b*) состоит из шести граней, имеющих форму ромба: три — сверху, три — снизу, но не друг над другом, а так что верхняя тройка повернута относительно нижней на  $60^\circ$  по главной оси.

*Тетрагональный тетраэдр* (рис. 105, *a*) похож на ромбический, но имеет квадратное среднее сечение и грани в форме равнобедренных треугольников.

Скаленоэдры *тетрагональный* и *дигтригональный* морфологически сходны с только что описанными формами, но имеют удвоенное число граней (рис. 105, *c*, *d*). Удвоение происходит при этом так, что грани тетраэдра и ромбоэдра делятся пополам вдоль плоскости симметрии, нормальной к соответствующей грани. Если придерживаться правила

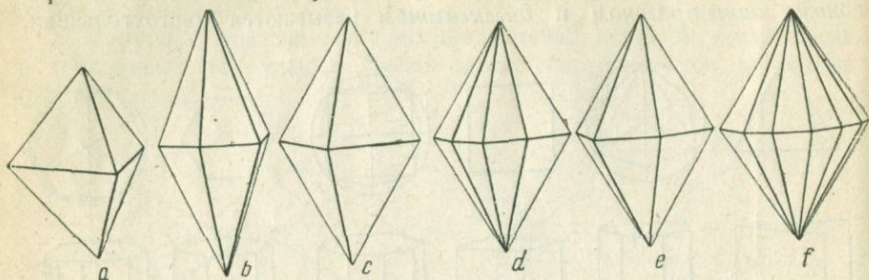


Рис. 104. Дипирамиды средних систем:

*a* — тригональная, *b* — дитригональная, *c* — тетрагональная, *d* — дитетрагональная, *e* — гексагональная, *f* — дигексагональная.

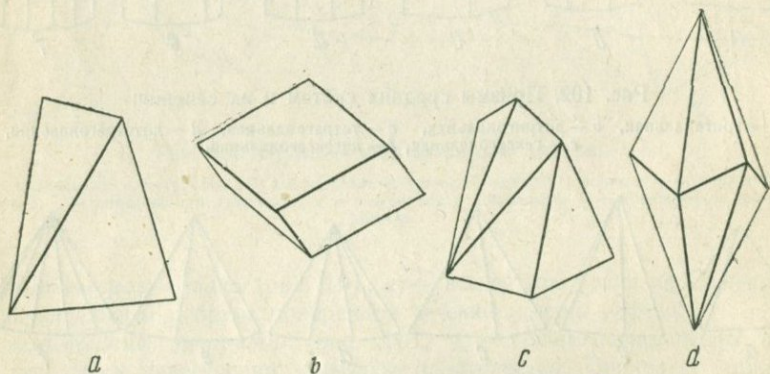


Рис. 105. Простые формы средних систем:

*a* — тетрагональный тетраэдр, *b* — ромбоэдр, *c* — тетрагональный скаленоэдр, *d* — дитригональный скаленоэдр.

давать названия формам средних систем по контуру среднего сечения, указанные многогранники следовало бы назвать дитетрагональными и дигексагональными.

*Трапецоэдры* — *тригональный*, *тетрагональный* и *гексагональный* (рис. 106) — напоминают дипирамиды. Существенным отличием от последних является отсутствие плоскостей симметрии; верхняя пирамида повернута относительно нижней на некоторый угол, неравный половине элементарного угла поворота соответствующей главной оси. Все трапецоэдры принадлежат к числу энантиоморфных форм и потому могут быть правыми и левыми.

Из форм низших систем в средних могут встречаться моноэдр и пинакоид.

**Простые формы кубической системы.** Наличие четырех осей третьего порядка во всех группах кубической системы создает условия для образования простых форм, резко отличающихся от форм других систем.

Все простые формы кубической системы закрытые.

Имеется очень мало форм с небольшим числом граней, и это число лишь в редких случаях может служить диагностическим признаком форм.

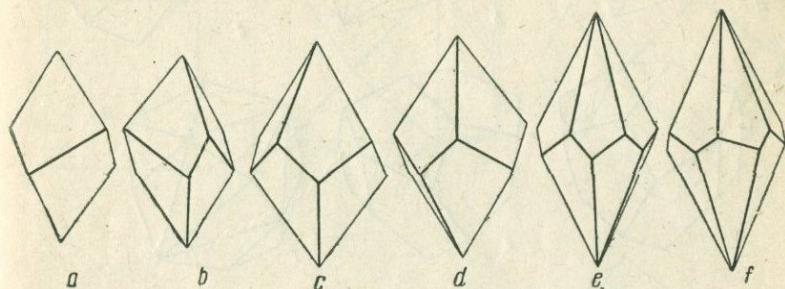


Рис. 106. Трапецоэдры:

*a* — тригональный правый, *b* — то же левый, *c* — тетрагональный правый, *d* — то же левый, *e* — гексагональный правый, *f* — то же левый.

Для более легкого запоминания названий форм последние удобнее всего расположить в виде рядов (рис. 107), в которых слева направо идет постепенное усложнение. Особенно характерны два аналогичных ряда, включающие по пять форм каждый:

- |                                  |                                 |
|----------------------------------|---------------------------------|
| I. 1) <i>тетраэдр</i> ,          | II. 1) <i>октаэдр</i> ,         |
| 2) <i>тригон-тритетраэдр</i> ,   | 2) <i>тригон-триоктаэдр</i> ,   |
| 3) <i>тетрагон-тритетраэдр</i> , | 3) <i>тетрагон-триоктаэдр</i> , |
| 4) <i>пентагон-тритетраэдр</i> , | 4) <i>пентагон-триоктаэдр</i> , |
| 5) <i>гексатетраэдр</i> ;        | 5) <i>гексоктаэдр</i> .         |

Остальные формы будут (рис. 108):

- |                            |                                |
|----------------------------|--------------------------------|
| 1) <i>куб (гексаэдр)</i> , | 3) <i>пентагон-додокаэдр</i> , |
| 2) <i>тетрагексаэдр</i> ,  | 4) <i>дидодокаэдр и</i>        |
|                            | 5) <i>ромбо-додокаэдр</i> .    |

Во всех этих случаях название складывается из греческих числительных с прибавлением „эдр“. Например „октаэдр“ надо понимать как восьмигранник (окто — восемь и эдра — грань). Прибавление к коренному слову приставки ди-, три- и т. д. указывает на удвоение, утроение и т. д. числа граней: например, триоктаэдр значит октаэдр с утроенным числом граней. Вторая приставка указывает на форму отдельной грани; например, название „пентагон-триоктаэдр“ указывает, что в октаэдре с утроенным числом граней последние имеют форму пятиугольников (пентагонов).

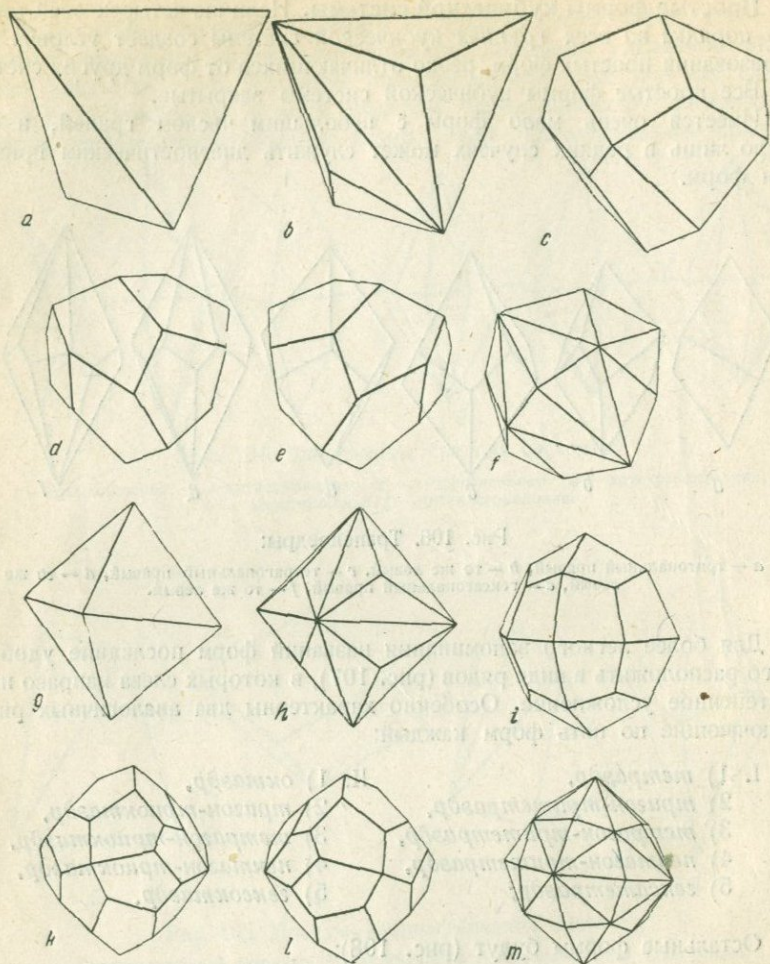


Рис. 107. Простые формы кубической системы.

Ряд тетраэдра: *a* — тетраэдр, *b* — тригон-тритетраэдр, *c* — тетрагон-тритетраэдр, *d* — пентагон-тритетраэдр правый, *e* — то же левый, *f* — гексатетраэдр.

Ряд октаэдра: *g* — октаэдр, *h* — тригон-триоктаэдр, *i* — тетрагон-триоктаэдр, *k* — пентагон-триоктаэдр правый, *l* — то же левый, *m* — гексоктаэдр.

Облик указанных простых форм гораздо лучше передается рисунком, чем словами, поэтому особого их описания мы приводить не будем. Заметим, что среди них имеются две энантиоморфные: пентагон-тритетраэдр и пентагон-триоктаэдр, которые могут встречаться в двух разновидностях — правой и левой.

**Комбинации простых форм.** Выше было указано, что комбинацией называется сочетание нескольких простых форм. В отличие от послед-

них они не могут быть выведены из одной исходной плоскости, следовательно имеют грани кристаллографически неодинаковые. Число простых форм, сочетание которых дает определенную комбинацию, может быть найдено по числу различных граней фигуры.

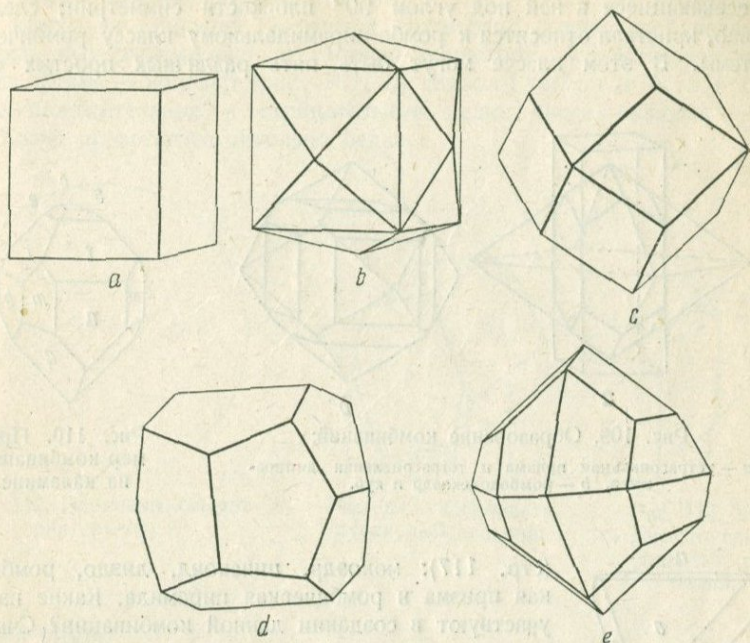


Рис. 108. Простые формы кубической системы:

*a* — куб (гексаэдр), *b* — тетрагексаэдр, *c* — ромбододекаэдр, *d* — пентагон-додэкаэдр, *e* — додекаэдр.

Образование комбинаций показано на рис. 109, *a* и *b*. В первом случае мы имеем сочетание призмы с дипирамидой, во втором — ромбододекаэдра с кубом.

Мы здесь не приводим детальных указаний по технике разбора комбинаций, укажем лишь тот порядок, которого следует придерживаться при этом анализе:

- 1) определяют элементы симметрии фигуры и тем самым находят класс;
- 2) считают число простых форм, входящих в комбинацию, и число граней для каждой формы;
- 3) сравнивают фигуру с простыми формами данного класса и идентифицируют отдельные формы комбинации, учитывая *число граней* и *их положение относительно элементов симметрии*.

Ни в коем случае не следует базироваться на *форме граней*, так как в комбинациях грани могут иметь совершенно иной вид, по сравнению с тем, какой они имели в первоначальной простой форме. Так, грани куба могут не быть квадратами, тетраэдра — равносторонними треугольниками, ромбоэдра — ромбами и т. д.

В качестве примеров сделаем разбор двух комбинаций, приведенных на рис. 110 и 111.

1. В первом случае (минерал каламин,  $Zn_2H_2SiO_5$ ) мы имеем следующие элементы симметрии: ось второго порядка (вертикально) и две пересекающиеся в ней под углом  $90^\circ$  плоскости симметрии; следовательно, кристалл относится к ромбо-пирамидальному классу ромбической системы. В этом классе могут быть пять различных простых форм

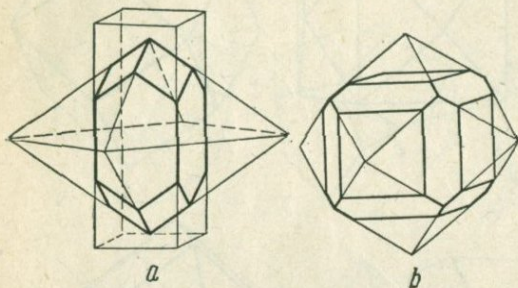


Рис. 109. Образование комбинаций:

*a* — тетрагональная призма и тетрагональная дипирамида, *b* — ромбододекаэдр и куб.

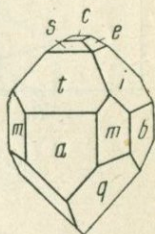


Рис. 110. Пример комбинации на каламине.

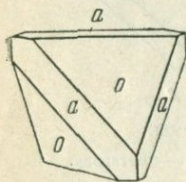


Рис. 111. Пример комбинации на цинковой обманке.

(стр. 117): моноэдр, пинакоид, диэдр, ромбическая призма и ромбическая пирамида. Какие из них участвуют в создании данной комбинации? Считаем число различных граней: *c, s, t, a, e, i, b, m, q* — девять; следовательно, в комбинации участвуют девять различных простых форм: грань *c* есть всего одна; это, следовательно, — моноэдр; граней *s, t, e, i* — по две, причем каждая пара при продолжении пересекается; следовательно, это — четыре диэдра; граней *a* и *b* — тоже по две, но они при продолжении остаются попарно параллельными; это — два пинакоида; граней *q* — четыре, все они сходятся в одной точке — ромбическая пирамида; наконец, граней *m* — тоже четыре, но они пересекаются по параллельным ребрам; это — ромбическая призма.

2. Минерал сфалерит (цинковая обманка,  $ZnS$ ). Четыре полярные оси — третьего порядка, три — второго, шесть — плоскостей: класс  $3\sqrt{4}$  кубической системы; различных граней две; следовательно, две простых формы: *a* и *o*. По числу граней определяем: *a* — куб (шесть граней), *o* — тетраэдр (четыре грани).

Иногда разбор проще, чем на приведенных здесь примерах, иногда — значительно сложнее. Последнее относится в особенности к кубическим комбинациям, в которых участвует несколько форм с равным числом граней, и это число теряет, таким образом, свое диагностическое значение.

# РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОСТЫХ ФОРМ ПО КЛАССАМ

## А. Триклинная система.

1. *Класс моноэдрический* (группа  $I$ , рис. 112). В кристаллах этого класса нет никаких элементов симметрии, кроме осей первого порядка, что равносильно отсутствию симметрии. Единственная возможная форма — моноэдр (рис. 101,  $a$ ); символ  $\{hkl\}$ , где  $h$ ,  $k$  и  $l$  — любые положительные и отрицательные целые числа, включая  $\pm 1$  и 0. Класс представлен довольно бедно.

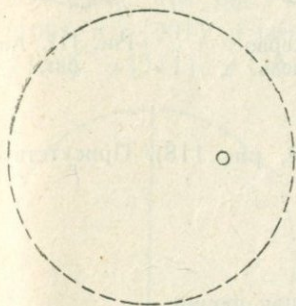


Рис. 112. Элементы симметрии группы  $I$ .

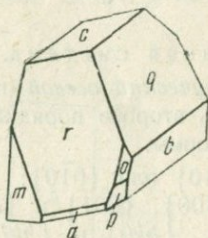


Рис. 113. Серноватисто-кислый кальций.



Рис. 114. Железисто-сиенородистый рубидий.

### Примеры.

1) Серноватисто-кислый кальций,  $\text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (рис. 113);  $a:b:c = 0.7847:1.15179$ ;  $\alpha = 72^\circ 24'$ ,  $\beta = 98^\circ 32'$ ,  $\gamma = 92^\circ 40'$ ;  $c\{001\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $p\{110\}$ ,  $m\{1\bar{1}0\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $q\{011\}$ .

2) Железисто-сиенородистый рубидий,  $\text{Rb}_4\text{Fe}(\text{Cu})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (рис. 114);  $a:b:c = 1.9855:1.10760$ ;  $\alpha = 96^\circ 59'$ ,  $\beta = 109^\circ 35'$ ,  $\gamma = 87^\circ 11'$ ;  $a\{100\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $k\{0\bar{1}1\}$ .

2. *Класс пинакоидальный* (группа  $\bar{2}$  рис. 115). Присутствует только центр симметрии. Единственная простая форма — пинакоид  $\{hkl\}$ , где  $h$ ,  $k$  и  $l$  — любые положительные и отрицательные целые числа, включая  $\pm 1$  и 0. Представителей много (около 650).

### Примеры.

1) Сернокислая медь (пятиводная),  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (рис. 116);  $a:b:c = 0.5721:1:0.5554$ ;  $\alpha = 82^\circ 05'$ ,  $\beta = 107^\circ 08'$ ,  $\gamma = 102^\circ 41'$ . На рис. 116 комбинация восьми пинакоидов:  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $M\{1\bar{1}0\}$ ,  $h\{120\}$ ,  $p\{1\bar{1}1\}$ ,  $v\{021\}$ ,  $s\{121\}$ .

2) Альбит,  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  (рис. 117);  $a:b:c = 0.6335:1:0.5577$ ;  $\alpha = 94^\circ 03'$ ,  $\beta = 116^\circ 29'$ ,  $\gamma = 88^\circ 09'$ . На рис. 117 комбинация из шести пинакоидов:  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $M\{1\bar{1}0\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $p\{1\bar{1}1\}$ .

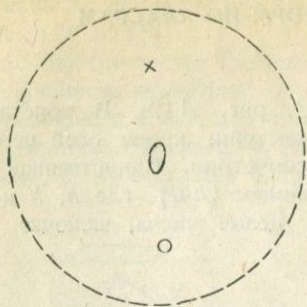


Рис. 115. Элементы симметрии группы  $\bar{2}$ .

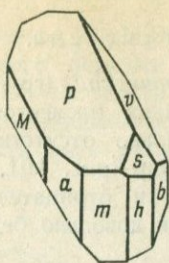


Рис. 116. Серпентинная медь.

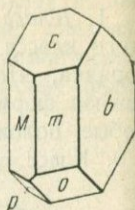


Рис. 117. Альбит.

### В. Моноклиновая система.

3. *Класс диэдрический осевой* (группа 2, рис. 118). Присутствует одна (полярная) ось второго порядка.

Три простых формы:

- 1) моноэдр  $\{010\}$  или  $\{0\bar{1}0\}$ ;
- 2) пинакоид  $\{100\}$ ,  $\{001\}$  и  $\{h0l\}$ ;
- 3) диэдр  $\{0kl\}$ ,  $\{hk0\}$  и  $\{hkl\}$  — общая форма.

Возможны энантиоморфные комбинации. В этом классе кристаллизуется довольно много веществ (порядка 200).

### Примеры.

1) Винная кислота — правая и левая,  $C_4H_6O_6$  (рис. 119);  $a:b:c = 1.2747:1:1.0266$ ;  $\beta = 100^\circ 17'$ . На рис. 119 комбинация четырех пинакоидов:  $a\{100\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $\rho\{\bar{1}01\}$  и трех диэдров:  $m\{110\}$  и  $\{\bar{1}\bar{1}0\}$ ,  $\mu\{\bar{1}\bar{1}0\}$  и  $\{110\}$ ;  $q\{011\}$  и  $\{0\bar{1}1\}$ .

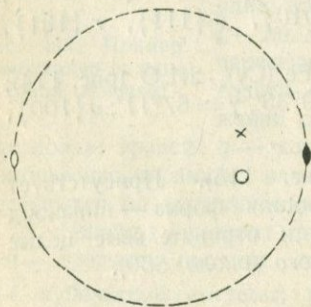


Рис. 118. Элементы симметрии группы 2.

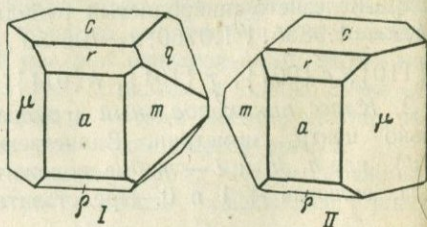


Рис. 119. Винная кислота: I — правая, II — левая.

2) Лактоза (молочный сахар),  $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$  (рис. 120);  $a:b:c = 0.3077:1:0.2143$ ;  $\beta = 109^\circ 47'$ . На рис. 120 комбинация двух моноэдров:  $b\{010\}$  и  $\beta\{0\bar{1}0\}$ , пинакоида  $a\{100\}$  и трех диэдров:  $m\{110\}$ ;  $\mu\{\bar{1}\bar{1}0\}$  и  $q\{0\bar{1}1\}$ . Грань  $\beta$  на рис. не видна.

4. Класс диэдрический безосный (группа  $m$ , рис. 121). Одна плоскость симметрии.

Три простых формы:

1) моноэдр  $\{100\}$ ,  $\{\bar{1}00\}$ ,  $\{001\}$ ,  $\{00\bar{1}\}$  и  $\{h0l\}$ ;

2) пинакоид  $\{010\}$ ;

3) диэдр  $\{0kl\}$ ,  $\{hk0\}$  и  $\{hkl\}$  — общая форма.

Представителей мало.

Примеры.

1) Тетратионат калия,  $K_2S_4O_6$ ;  $a:b:c = 0.9302:1:1.2666$ ;  $\beta = 104^\circ 16'$ . На рис. 122 комбинация трех моноэдров:  $a\{100\}$ ,  $\alpha\{\bar{1}00\}$  и  $c\{001\}$  и шести диэдров:  $m\{100\}$ ,  $\mu\{\bar{1}10\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $v\{11\bar{3}\}$ ,  $o\{11\bar{1}\}$ ,  $p\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$  (формы  $\alpha$ ,  $\mu$  и  $p$  на рисунке не видны).

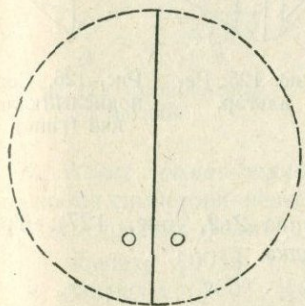


Рис. 121. Элементы симметрии группы  $m$ .

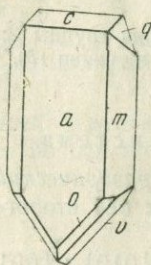


Рис. 122. Тетратионат калия.

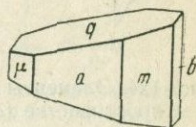


Рис. 120. Лактоза.

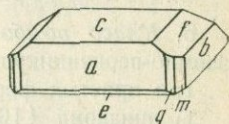


Рис. 123. Этиловый эфир р-толуидоизомаляной кислоты.

2) Этиловый эфир р-толуидоизомаляной кислоты,  $C_6H_4(CH_3) \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2(C_2H_5)$ ;  $a:b:c = 0.8106:1:0.6796$ ;  $\beta = 100^\circ 30'$ . На рис. 123 комбинация шести моноэдров:  $a\{100\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $\epsilon\{\bar{1}01\}$ ,  $\alpha\{\bar{1}00\}$ ,  $\gamma\{00\bar{1}\}$ ,  $e\{10\bar{1}\}$ , одного пинакоида:  $b(010)$  и трех диэдров:  $m\{130\}$ ,  $q\{210\}$  и  $f\{011\}$  (формы  $\alpha$ ,  $\gamma$  и  $\epsilon$  на рисунке не видны).

5. Класс ромбо-призматический (группа  $2:m$ , рис. 124). Одна ось второго порядка, перпендикулярно к ней плоскость, в пересечении центр симметрии.

Всего две простых формы:

1) пинакоид  $\{100\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{001\}$ ,  $\{h0l\}$ ;

2) ромбическая призма  $\{0kl\}$ ,  $\{hk0\}$ ,  $\{hkl\}$  — общая форма.

По числу представителей (свыше 3000) стоит на первом месте среди всех 32 классов.

Примеры.

1) Реальгар,  $AsS$ ;  $a:b:c = 1.4403:1:0.9729$ ;  $\beta = 113^\circ 55'$ . На рис. 125 комбинация двух пинакоилов:  $r\{010\}$  и  $c\{001\}$  и четырех ромбических призм:  $m\{110\}$ ,  $l\{210\}$ ,  $n\{011\}$  и  $s\{111\}$ .

2) Сернокислый кальций (гипс),  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $a:b:c = 0.6895:1:0.4132$ ;  $\beta = 98^\circ 58'$ . На рис. 126 комбинация пинакоида  $b\{010\}$  и двух ромбических призм:  $m\{110\}$  и  $o\{111\}$ .

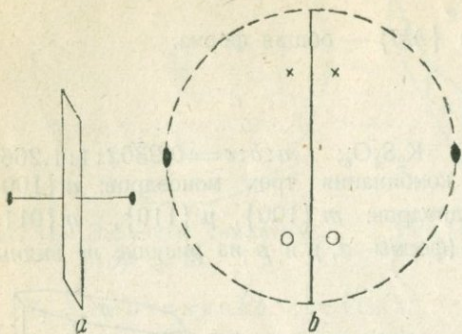


Рис. 124. Элементы симметрии группы  $2:m$  в пространстве (a) и на проекции (b).

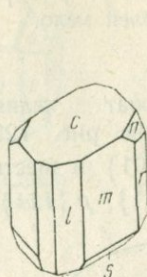


Рис. 125. Ре-альгар.

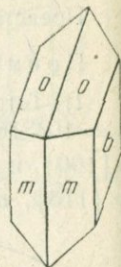


Рис. 126. Сер-нокислый каль-ций (гипс).

### С. Ромбическая система.

6. Класс ромбо-тетраэдрический (группа  $2:2$ , рис. 127). Три взаимно-перпендикулярных оси второго порядка.

Три простых формы:

- 1) пинакоид  $\{100\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{001\}$ ;
- 2) ромбическая призма  $\{0kl\}$ ,  $\{h0l\}$ ,  $\{hk0\}$ ;

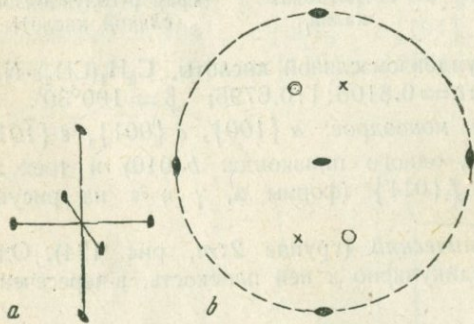


Рис. 127. Элементы симметрии группы  $2:2$  в пространстве (a) и на проекции (b).

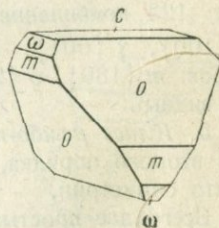


Рис. 128. Виннокислый антимонил-калий.

3) ромбический тетраэдр правый  $\{hkl\}$  и левый  $\{h\bar{k}l\}$  — общая форма.

Класс богат представителями (порядка 450).

Примеры.

1) Виннокислый антимонил — калий,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6(\text{SbO})\text{K} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $a:b:c = 0.9578:1:1.1048$ . На рис. 128 комбинация пинакоида  $c\{001\}$ ,

ромбической призмы  $m \{110\}$  и двух ромбических тетраэдров  $o \{111\}$  и  $\omega \{1\bar{1}1\}$ .

2) Сернокислый магний (горькая соль, эпсомит),  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ;  $a:b:c = 0.9901:1:0.5709$ . На рис. 129 правая (а) и левая (б) комбинации ромбической призмы  $m \{110\}$  и ромбического тетраэдра  $o \{111\}$  или  $\omega \{1\bar{1}1\}$ .

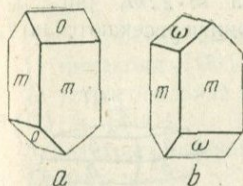


Рис. 129. Сернокислый магний.

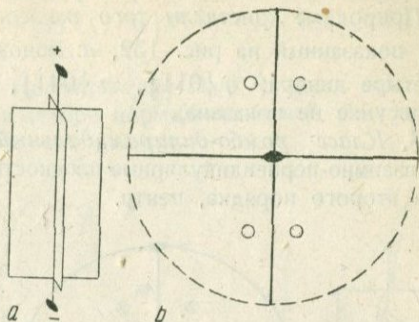


Рис. 130. Элементы симметрии группы  $2 \cdot m$  в пространстве (а) и на проекции (б).

7. Класс ромбо-пирамидальный (группа  $2 \cdot m$ , рис. 130). Две плоскости симметрии пересекаются по оси второго порядка.

Пять простых форм:

1) моноэдр  $\{001\}$  и  $\{00\bar{1}\}$ ;

2) пинакоид  $\{100\}$ ,  $\{010\}$ ;

3) диэдр  $\{0kl\}$  и  $\{h0l\}$ ;

4) ромбическая призма  $\{hk0\}$ ;

5) ромбическая пирамида  $\{hkl\}$  — общая форма.

Представителей немного (порядка 50).

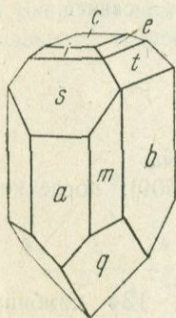


Рис. 131. Каламин.

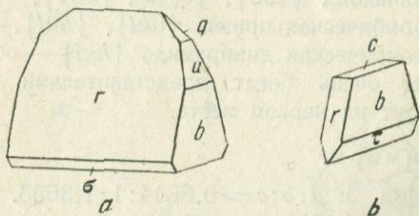


Рис. 132. Фосфорнокислый аммоний-магниевый: а — естественный кристалл (струвит), б — искусственный.

Примеры.

1) Каламин, гидросиликат цинка,  $Zn_2H_2SiO_5$ ;  $a:b:c = 0.7835:1:0.4778$ . На рис. 131 комбинация моноэдра  $c \{001\}$ , двух пинакоидов:  $a \{100\}$  и  $b \{010\}$ , ромбической призмы  $m \{110\}$ , четырех диэдров:  $s \{301\}$ ,  $r \{101\}$ ,  $t \{031\}$ ,  $l \{011\}$  и ромбической пирамиды  $q \{12\bar{1}\}$ .

2) Фосфорнокислый аммоний-магниевый  $(\text{NH}_4)\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $a:b:c = 0.5667:1:0.9121$ . На рис. 132,  $b$  комбинация, получающаяся из водного раствора в присутствии  $\text{MgSO}_4$ , моноэдр  $c\{001\}$ , пинакоид  $b\{010\}$  и два диэдра:  $r\{101\}$  и  $\tau\{02\bar{1}\}$ .

Природные кристаллы того же состава (минерал струвит) имеют вид, показанный на рис. 132,  $a$ : моноэдр  $\gamma\{001\}$ , пинакоид  $b\{010\}$  и четыре диэдра:  $q\{011\}$ ,  $u\{041\}$ ,  $\sigma\{10\bar{3}\}$  и  $r\{101\}$  (форма  $\gamma$  на рисунке не показана).

8. Класс ромбо-дипирамидальный (группа  $m \cdot 2:m$ , рис. 133). Три взаимно-перпендикулярные плоскости симметрии пересекаются по трем осям второго порядка, центр.

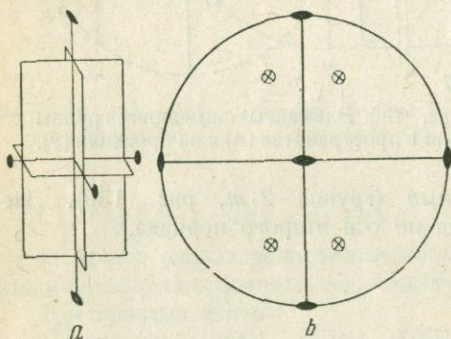


Рис. 133. Элементы симметрии группы  $m \cdot 2:m$  в пространстве ( $a$ ) и на проекции ( $b$ ).

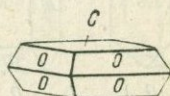


Рис. 134. Иод.

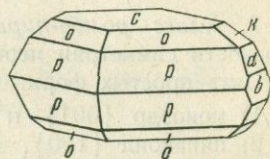


Рис. 135. Хлористый свинец.

Три простых формы:

- 1) пинакоид  $\{100\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{001\}$ ;
- 2) ромбическая призма  $\{0kl\}$ ,  $\{h0l\}$ ,  $\{hk0\}$ ;
- 3) ромбическая дипирамида  $\{hkl\}$  — общая форма.

Класс очень богат представителями (около 1500); после класса  $2:m$  стоит на первом месте.

Примеры.

1) Иод, J;  $a:b:c = 0.6644:1:1.3653$ . На рис. 134 комбинация пинакоида  $c\{001\}$  и ромбической дипирамиды  $o\{111\}$ .

2) Хлористый свинец,  $\text{PbCl}_2$ ;  $a:b:c = 0.5943:1:1.1898$ . На рис. 135 пинакоид  $b\{010\}$ , две ромбические призмы:  $k\{012\}$  и  $d\{021\}$ , две ромбические дипирамиды:  $p\{111\}$  и  $o\{112\}$ .

D. Тетрагональная система.

9. Класс тетрагонально-пирамидальный (группа 4, рис. 136). Одна ось симметрии четвертого порядка (полярная).

Три простых формы:

- 1) моноэдр  $\{001\}$  и  $\{00\bar{1}\}$ ;
- 2) тетрагональная призма  $\{110\}$ ;  $\{100\}$ ,  $\{hk0\}$ ;

3) тетрагональная пирамида  $\{hhl\}$ ,  $\{h0l\}$ ,  $\{hkl\}$  — общая форма. Представителей очень мало.

Пример.

Вульфенит,  $\text{PbMoO}_4$ ;  $a:c=1:1.5777$ . На рис. 137 комбинация пяти тетрагональных пирамид:  $o\{111\}$ ,  $\omega\{1\bar{1}\bar{1}\}$ ,  $x\{432\}$ ,  $s\{3\bar{1}\bar{1}\}$  и  $e\{10\bar{1}\}$ .

10. Класс *тетрагонально-трапецоэдрический* (группа  $4:2$ , рис. 138). Ось четвертого порядка и четыре нормальных к ней оси второго порядка.

Пять простых форм:

- 1) пинакоид  $\{001\}$ ;
- 2) тетрагональная призма  $\{110\}$  и  $\{100\}$ ;
- 3) дитетрагональная призма  $\{hko\}$ ;
- 4) тетрагональная дипирамида  $\{hhl\}$  и  $\{h0l\}$ ;
- 5) тетрагональный трапецоэдр  $\{hkl\}$  правый и левый — общая форма.

Представителей мало.

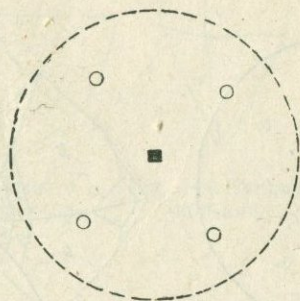


Рис. 136. Элементы симметрии группы  $4:2$ .

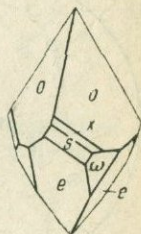


Рис. 137. Вульфенит.

Пример.

Калий трихлорацетат,  $\text{CCl}_3(\text{CO}_2\text{K}) \cdot \text{CCl}_3(\text{CO}_2\text{H})$ ;  $a:c=1:0.7808$ . На рис. 139 комбинация тетрагональной дипирамиды  $o\{111\}$  и тетрагонального трапецоэдра  $x\{311\}$ .

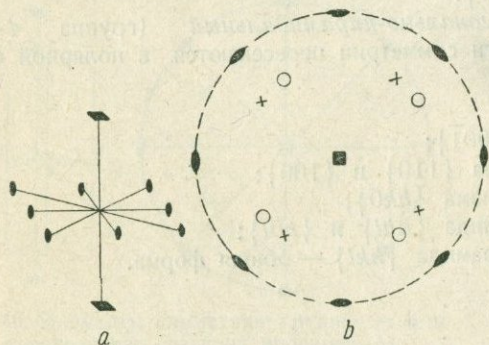


Рис. 138. Элементы симметрии группы  $4:2$  в пространстве (a) и на проекции (b).

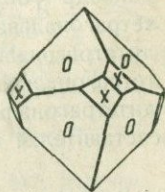


Рис. 139. Калий-трихлорацетат.

11. Класс *тетрагонально-дипирамидальный* (группа  $4:m$ , рис. 140). Ось четвертого порядка, перпендикулярная к ней плоскость и центр.

Три простых формы:

- 1) пинакоид  $\{001\}$ ;
- 2) тетрагональная призма  $\{110\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{hk0\}$ ;
- 3) тетрагональная дипирамида  $\{hhl\}$ ,  $\{hOl\}$  и  $\{hkl\}$  — общая форма.

Представителей немного.

### Примеры.

1) Шеелит,  $\text{CaWO}_4$ ;  $a:c = 1:1,5268$ . На рис. 141 комбинация четырех тетрагональных дипирамид:  $p\{101\}$ ,  $y\{313\}$ ,  $o\{111\}$  и  $s\{131\}$ .

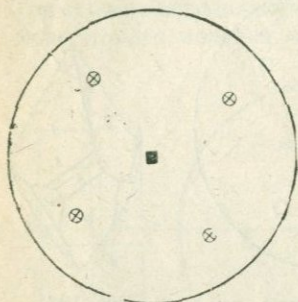


Рис. 140. Элементы симметрии группы  $4:m$ .

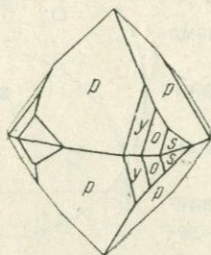


Рис. 141. Шеелит.

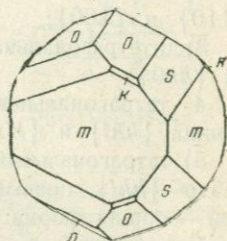


Рис. 142.  $i$ —эритрит.

2)  $i$ -эритрит,  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4$ ;  $a:c = 1:0,3762$ . На рис. 142 комбинация тетрагональной призмы  $m\{100\}$  и трех тетрагональных дипирамид:  $o\{111\}$ ,  $s\{131\}$  и  $k\{311\}$ .

12. Класс дитетрагонально-пирамидальный (группа  $4\cdot m$ , рис. 143). Четыре плоскости симметрии пересекаются в полярной оси четвертого порядка.

Пять простых форм:

- 1) моноэдр  $\{001\}$  и  $\{00\bar{1}\}$ ;
- 2) тетрагональная призма  $\{110\}$  и  $\{100\}$ ;
- 3) дитетрагональная призма  $\{hk0\}$ ;
- 4) тетрагональная пирамида  $\{hhl\}$  и  $\{hOl\}$ ;
- 5) дитетрагональная пирамида  $\{hkl\}$  — общая форма.

Представителей мало.

### Примеры.

1) Сукцин-иод-имид,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2$  NJ;  $a:c = 1:0,8733$ . На рис. 144 комбинация тетрагональной призмы  $m\{110\}$  и трех тетрагональных пирамид:  $o\{111\}$ ,  $v\{221\}$  и  $k\{22\bar{1}\}$ .

2) Пентаэритрит,  $\text{C}(\text{CH}_2\cdot\text{OH})_4$ ;  $a:c = 1:1,0236$ . На рис. 145 комбинация моноэдра  $c\{001\}$ , тетрагональной призмы  $a\{100\}$  и двух тетрагональных пирамид:  $o\{111\}$  и  $\omega\{11\bar{1}\}$ .

13. Класс дитетрагонально-дипирамидальный (группа  $m \cdot 4 : m$ , рис. 146). Одна ось четвертого порядка, четыре нормальных к ней оси второго порядка, пять плоскостей и центр.

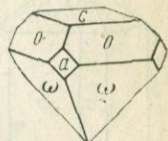
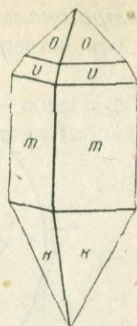
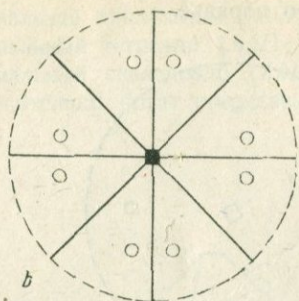
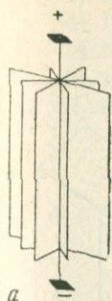


Рис. 143. Элементы симметрии группы  $4 \cdot m$  в пространстве (а) и на проекции (b).

Рис. 144. Сукциноид-имид.

Рис. 145. Пентаэритрит.

Пять простых форм:

- 1) пинакоид  $\{001\}$ ;
- 2) тетрагональная призма  $\{110\}$  и  $\{100\}$ ;
- 3) дитетрагональная призма  $\{hk0\}$ ; *hkc*
- 4) тетрагональная пирамида  $\{hkl\}$  и  $\{h0l\}$ ;
- 5) дитетрагональная дипирамида  $\{hkl\}$  — общая форма.

Наиболее богатый класс тетрагональной системы, вообще бедно представленной.

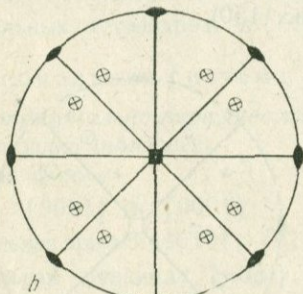
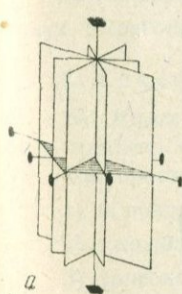


Рис. 146. Элементы симметрии группы  $m \cdot 4 : m$  в пространстве (а) и на проекции (b).

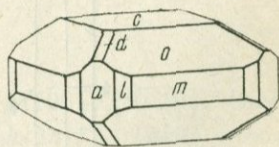


Рис. 147. Везувиян.

Примеры.

1) Везувиян,  $Al_3(OH)Ca_6[SiO_4]_5$ ;  $a:c = 1:0.535 - 0.5372$ . Комбинация (рис. 147) пинакоида  $c \{001\}$ , двух тетрагональных призм:  $a \{100\}$  и  $m \{110\}$ , дитетрагональной призмы  $l \{210\}$  и двух тетрагональных дипирамид:  $o \{111\}$  и  $d \{101\}$ .

2) Касситерит,  $\text{SnO}_2$ ;  $a:c=1:0.6723$ . Комбинация (рис. 148) двух тетрагональных призм:  $a \{100\}$ ,  $m \{110\}$  и двух тетрагональных дипирамид:  $o \{111\}$  и  $d \{101\}$ .

14. Класс *тетрагонально-тетраэдрический* (группа  $\bar{4}$ , рис. 149). Одна зеркальная ось четвертого порядка.

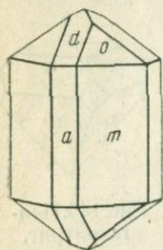


Рис. 148. Касситерит.

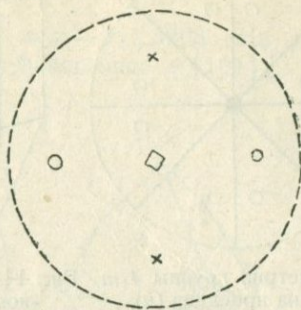


Рис. 149. Элементы симметрии группы  $\bar{4}$ .

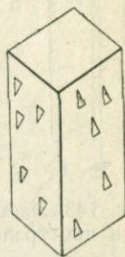


Рис. 150. Алумосиликат кальция.

Три простых формы:

1) пинакоид  $\{001\}$ ;

2) тетрагональная призма  $\{110\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{hkl\}$ ;

3) тетрагональный тетраэдр  $\{hhl\}$ ,  $\{h0l\}$  и  $\{hkl\}$  — общая форма.

Известен один представитель, найденный Сигизмундом Вейбергом: искусственный алюмосиликат кальция,  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ . Симметрия установлена фигурами травления (рис. 150).

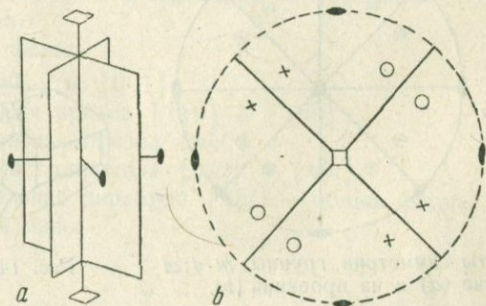


Рис. 151. Элементы симметрии группы  $\bar{4}.m$  в пространстве (a) и на проекции (b).

15. Класс *тетрагонально-скеленоэдрический* (группа  $\bar{4}.m$ , рис. 151). Зеркальная ось четвертого порядка; две нормальных к ней оси второго порядка и две плоскости, пересекающиеся в оси  $\bar{4}$ .

Шесть простых форм:

- 1) пинакоид  $\{001\}$ ;
- 2) тетрагональная призма  $\{110\}$ ;
- 3) дитетрагональная призма  $\{hk0\}$ ;
- 4) тетрагональная дипирамида  $\{h0l\}$ ;
- 5) тетрагональный тетраэдр  $\{hhl\}$ ;
- 6) тетрагональный скаленоэдр  $\{hkl\}$  — общая форма.

Класс относительно богат представителями (порядка 20).

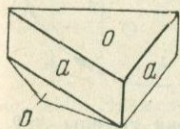


Рис. 152. Цианистая ртуть.

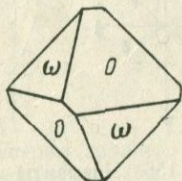


Рис. 153. Халькопирит.

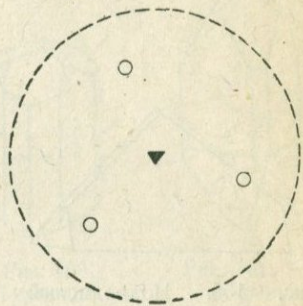


Рис. 154. Элементы симметрии группы 3.

### Примеры.

1) Цианистая ртуть,  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ;  $a:c = 1:0.4596$ . На рис. 152 комбинация тетрагональной призмы  $a \{100\}$  и тетрагонального тетраэдра  $o \{111\}$ .

2) Халькопирит,  $\text{CuFeS}_2$ ;  $a:c = 1:0.9856$ . На рис. 153 комбинация двух тетрагональных тетраэдров:  $o \{111\}$  и  $\omega \{1\bar{1}1\}$ .

### Е. Гексагональная система.

16. Класс тригонально-пирамидальный (группа 3, рис. 154). Одна ось третьего порядка (полярная).

Три простых формы:

- 1) моноэдр  $\{0001\}$  и  $\{000\bar{1}\}$ ;
- 2) тригональная призма  $\{10\bar{1}0\}$ ,  $\{01\bar{1}0\}$ ,  $\{11\bar{2}0\}$ ,  $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$ ,  $\{hki0\}$ ;
- 3) тригональная пирамида  $\{h0hl\}$ ,  $\{h \cdot h \cdot 2\bar{h} \cdot l\}$ ,  $\{hkil\}$  — общая форма.

Класс очень беден представителями.

### Пример.

Иоднокислый натрий,  $\text{Na}_2\text{J}_2\text{O}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $a:c = 1:1.094$ . На рис. 155 комбинация моноэдра  $\{000\bar{1}\}$  и трех тригональных пирамид  $r \{10\bar{1}1\}$ ,  $e \{02\bar{2}1\}$  и  $s \{21\bar{3}1\}$ .

17. Класс тригонально-трапецоэдрический (группа 3:2, рис. 156). Одна ось третьего порядка и три нормальных к ней полярных оси второго порядка.

Семь простых форм:

- 1) пинакоид  $\{0001\}$ ;
- 2) тригональная призма  $\{11\bar{2}0\}$ ;
- 3) дитригональная призма  $\{hki0\}$ ;
- 4) гексагональная призма  $\{10\bar{1}0\}$ ;
- 5) ромбоэдр  $\{h0\bar{h}l\}$ ;

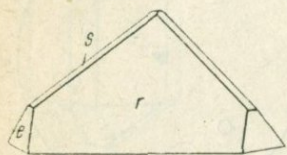


Рис. 155. Иоднокислый натрий.

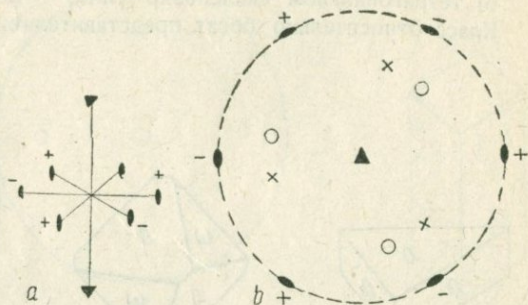


Рис. 156. Элементы симметрии группы 3:2 в пространстве (a) и на проекции (b).

- 6) тригональная дипирамида  $\{h \cdot h \cdot 2\bar{h} \cdot l\}$ ;
- 7) тригональный трапецоэдр  $\{hkil\}$  правый и левый — общая форма.

Класс относительно богат представителями (порядка 20).

Примеры.

1)  $\beta$ -кварц,  $\text{SiO}_2$ ;  $a:c=1:1.1000$ . На рис. 157a комбинация гексагональной призмы  $m\{10\bar{1}0\}$ , двух ромбоэдров:  $r\{10\bar{1}1\}$  и

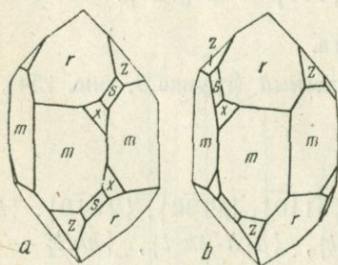


Рис. 157. Кварц: a — правый, b — левый.

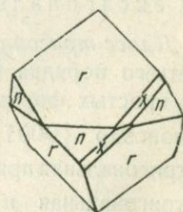


Рис. 158. Киноварь.

$z\{01\bar{1}1\}$ , тригональной дипирамиды  $s\{11\bar{2}1\}$  и тригонального трапецоэдра  $x\{51\bar{6}1\}$ . Для левого кристалла (рис. 157, b) последние две формы имеют символы  $s\{2\bar{1}\bar{1}1\}$  и  $x\{6\bar{1}\bar{5}1\}$ .

2) Сернистая ртуть (киноварь),  $\text{HgS}$ ;  $a:c=1:1.1453$ . На рис. 158 два ромбоэдра:  $r\{10\bar{1}1\}$  и  $n\{20\bar{2}1\}$  и тригональный трапецоэдр  $x\{42\bar{6}3\}$ .

18. Класс дитригонально-пирамидальный (группа  $3\cdot m$ , рис. 159). Три плоскости симметрии пересекаются по полярной оси третьего порядка.

Семь простых форм:

- 1) моноэдр  $\{0001\}$  и  $\{000\bar{1}\}$ ;
- 2) тригональная призма  $\{10\bar{1}0\}$  и  $\{01\bar{1}0\}$ ;
- 3) гексагональная призма  $\{11\bar{2}0\}$ ;

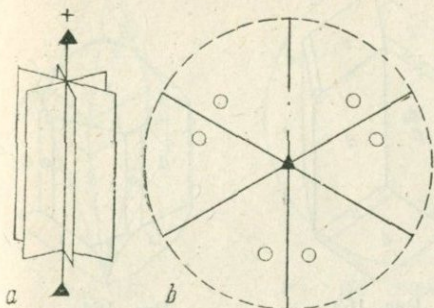


Рис. 159. Элементы симметрии группы  $3\cdot m$  в пространстве (а) и на проекции (б).

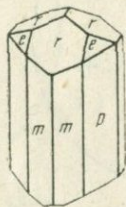


Рис. 160. Турмалин.

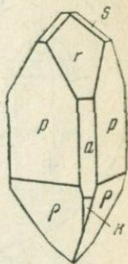


Рис. 161. Толил-фенил-кетон.

- 4) дитригональная призма  $\{hki0\}$ ;
  - 5) тригональная пирамида  $\{h0hl\}$  и  $\{0h\bar{h}l\}$ ;
  - 6) гексагональная пирамида  $\{h\cdot h\cdot 2\bar{h}\cdot l\}$ ;
  - 7) дитригональная дипирамида  $\{hkil\}$  — общая форма.
- К этому классу относится мало веществ.

Примеры.

1) Турмалин,  $\text{Si}_8\text{O}_{38}(\text{B}\cdot\text{OH})_4\text{R}_3\text{Al}_6$ , где  $\text{R} = \text{Al}_2, \text{Mg}_3, \text{Fe}_3, \text{K}_6, \text{Li}_6, \text{Na}_6, \text{H}_6$ ;  $a:c = 1:0.4476$ . На рис. 160 комбинация тригональной призмы  $p \{01\bar{1}0\}$ , гексагональной призмы  $m \{11\bar{2}0\}$  и четырех тригональных пирамид:  $r \{10\bar{1}1\}$ ,  $e \{02\bar{2}1\}$ ,  $\rho \{10\bar{1}1\}$  и  $k \{01\bar{1}2\}$ ; последние две формы на рисунке не видны, так как ограничивают кристалл снизу.

2) Толил-фенил-кетон,  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}$ ;  $a:c = 1:1.2254$ . Комбинация (рис. 161) двух тригональных призм:  $a \{1\bar{1}01\}$  и  $p \{10\bar{1}0\}$  и четырех тригональных пирамид:  $r \{10\bar{1}1\}$ ,  $s \{01\bar{1}2\}$ ,  $\rho \{10\bar{1}1\}$ ,  $k \{01\bar{1}1\}$ .

19. Класс ромбоэдрический (группа  $\bar{6}$ , рис. 162). Одна зеркальная ось шестого порядка (центр и ось третьего порядка).

Три простых формы:

- 1) пинакоид  $\{0001\}$ ;
- 2) гексагональная призма  $\{10\bar{1}0\}$ ,  $\{11\bar{2}0\}$ ,  $\{hki0\}$ ;
- 3) ромбоэдр  $\{h0\bar{h}l\}$ ,  $\{h\cdot h\cdot 2\bar{h}\cdot l\}$  и  $\{hkil\}$  — общая форма.

Представителей немного.

Примеры.

1) Диоптаз,  $\text{CuH}_2\text{SiO}_4$ ;  $a:c = 1:0.5342$ . На рис. 163 гексагональная призма  $a \{11\bar{2}0\}$ , и два ромбоэдра:  $o \{02\bar{2}1\}$  и  $u \{1\cdot 14\cdot 13\cdot 6\}$ .

2) Фенакит,  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$ ;  $a:c = 1:0.6611$ . Комбинация (рис. 164) двух гексагональных призм:  $m \{10\bar{1}0\}$  и  $a \{11\bar{2}0\}$  и четырех ромбоэдров:  $x \{13\bar{4}1\}$ ,  $r \{10\bar{1}1\}$ ,  $s \{21\bar{3}1\}$  и  $d \{01\bar{1}2\}$ .

20 Класс дитригонально-скаленоэдрический (группа  $\bar{6} \cdot m$ , рис. 165). Три плоскости симметрии пересекаются по оси  $\bar{6}$ , к ней

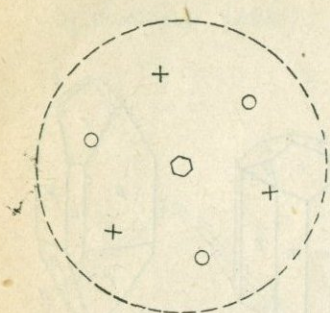


Рис. 162. Элементы симметрии группы  $\bar{6}$ .

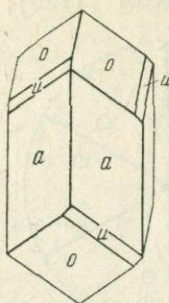


Рис. 163. Диоптаз.

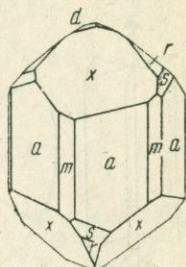


Рис. 164. Фенакит.

нормально, и под  $30^\circ$  к плоскостям расположены три оси второго порядка; в пересечении центр симметрии.

Шесть простых форм:

- 1) пинакоид  $\{0001\}$ ;
- 2) гексагональная призма  $\{10\bar{1}0\}$  и  $\{11\bar{2}0\}$ ;

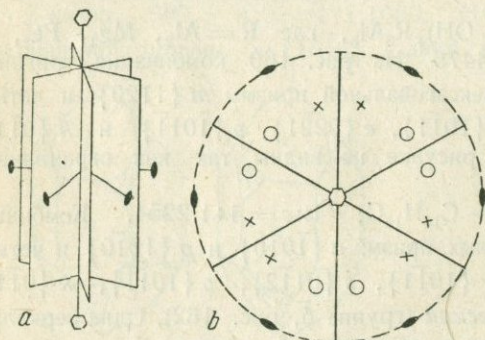


Рис. 165. Элементы симметрии группы  $\bar{6} \cdot m$  в пространстве (a) и на проекции (b).

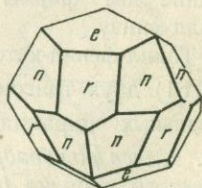


Рис. 166. Гематит.

- 3) дигексагональная призма  $\{hkil\}$ ;
  - 4) ромбоэдр  $\{h0\bar{h}l\}$ ;
  - 5) гексагональная дипирамида  $\{h \cdot h \cdot 2\bar{h} \cdot l\}$ ;
  - 6) дитригональный скаленоэдр  $\{hkil\}$  — общая форма.
- Из тригональных классов самый богатый.

Примеры.

1) Гематит,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;  $a:c = 1:1.3653$ . На рис. 166 комбинация двух ромбоэдров:  $r \{10\bar{1}1\}$  и  $e \{10\bar{1}4\}$  и гексагональной дипирамиды  $n \{22\bar{4}3\}$ ; последнюю легко принять за скаленоэдр.

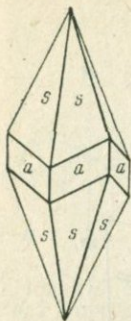


Рис. 167. Кальцит.

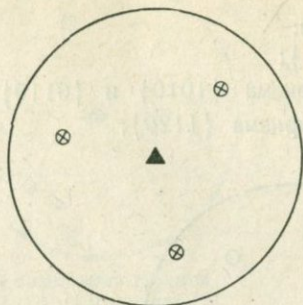


Рис. 168. Элементы симметрии группы  $3:m$ .



Рис. 169. Кислое фосфорнокислое серебро.

2) Кальцит,  $\text{CaCO}_3$ ;  $a:c = 1:0.8543$ . На рис. 167 комбинация гексагональной призмы  $a \{11\bar{2}0\}$  и дитригонального скаленоэдра  $s \{21\bar{3}1\}$ .

21. Класс тригонально-дипирамидальный (группа  $3:m$ , рис. 168). Ось третьего порядка и нормально к ней плоскость симметрии.

Три простых формы:

1) пинакоид  $\{0001\}$ ;

2) тригональная призма  $\{10\bar{1}0\} \{01\bar{1}0\} \{11\bar{2}0\} \{2\bar{1}\bar{1}0\}$ ;

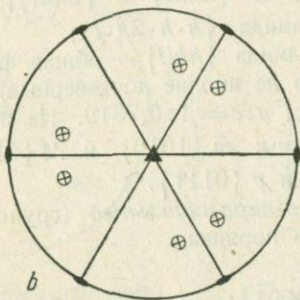
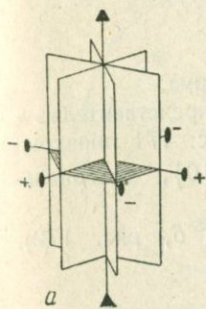


Рис. 170. Элементы симметрии группы  $m-3:m$  в пространстве (a) и на проекции (b).

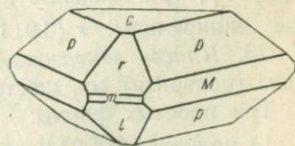


Рис. 171. Бенитоит.

3) тригональная дипирамида  $\{h0\bar{h}l\} \{h \cdot h \cdot 2\bar{h} \cdot l\} \{hkl\}$  — общая форма.

К этому классу относится всего одно вещество и то не вполне точно изученное кристаллографически — кислое фосфорнокислое серебро,  $\text{Ag}_2\text{HPO}_4$ ;  $a:c = 1:0.7297$ . На рис. 169 комбинация из двух

тригональных призм:  $m \{10\bar{1}0\}$  и  $\mu \{01\bar{1}0\}$  и трех тригональных дипирамид:  $r \{10\bar{1}1\}$ ,  $s \{02\bar{2}1\}$  и  $\sigma \{20\bar{2}1\}$ .

22. Класс дитригонально-дипирамидальный (группа  $m\bar{3}m$ , рис. 170). Ось третьего порядка, три оси второго порядка и четыре плоскости симметрии.

Семь простых форм:

- 1) пинакоид  $\{0001\}$ ;
- 2) тригональная призма  $\{10\bar{1}0\}$  и  $\{01\bar{1}0\}$ ;
- 3) гексагональная призма  $\{11\bar{2}0\}$ ;

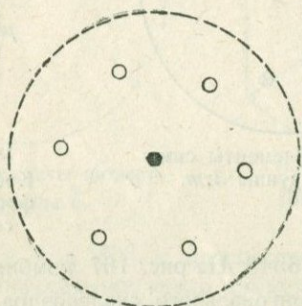


Рис. 172. Элементы симметрии группы 6.



Рис. 173. Виннокислый антимоил-стронций.

- 4) дитригональная призма  $\{hki0\}$ ;
- 5) тригональная дипирамида  $\{h0hl\}$  и  $\{0hhl\}$ ;
- 6) гексагональная дипирамида  $\{h \cdot h \cdot 2h \cdot l\}$ ;
- 7) дитригональная дипирамида  $\{hkil\}$  — общая форма.

Один единственный (и то не вполне достоверный) представитель — минерал бенитоит,  $BaSi_3TiO_9$ ;  $a:c = 1:0.7319$ . На рис. 171 пинакоид  $c \{0001\}$ , тригональные призмы:  $m \{10\bar{1}0\}$  и  $M \{01\bar{1}0\}$ , тригональные дипирамиды:  $r \{10\bar{1}1\}$  и  $p \{01\bar{1}1\}$ .

23. Класс гексагонально-пирамидальный (группа 6, рис. 172). Одна (полярная) ось шестого порядка.

Три простых формы:

- 1) моноэдр  $\{0001\}$  и  $\{000\bar{1}\}$ ;
- 2) гексагональная призма  $\{10\bar{1}0\}$ ,  $\{11\bar{2}0\}$ ,  $\{hki0\}$ ;
- 3) гексагональная пирамида  $\{h0hl\}$ ,  $\{h \cdot h \cdot 2h \cdot l\}$ ,  $\{hkil\}$  — общая форма.

Представителей мало.

Пример.

Виннокислый антимоил-стронций,  $Sr(SbO)_2(C_4H_4O_6)_2$ ;  $a:c = 1:0.8442$ . На рис. 173 комбинация гексагональной призмы  $m \{10\bar{1}0\}$

и двух гексагональных пирамид:  $o \{10\bar{1}1\}$  и  $k \{20\bar{2}\bar{1}\}$ . Принадлежность к классу  $6$  доказывается фигурами травления.

24. Класс гексагонально-трапецедрический (группа  $6:2$ , рис. 174).

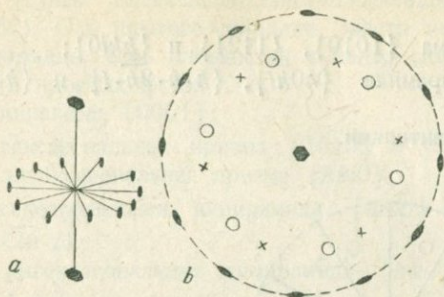


Рис. 174. Элементы симметрии группы  $6:2$  в пространстве (а) и на проекции (b)

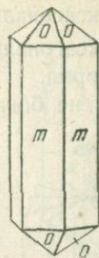


Рис. 175. Силико-молибдат калия.

Ось шестого порядка и нормально к ней шесть осей второго порядка.

Пять простых форм:

- 1) пинакоид  $\{0001\}$ ;
- 2) гексагональная призма  $\{10\bar{1}0\}$  и  $\{11\bar{2}0\}$ ;
- 3) дигексагональная призма  $\{hki0\}$ ;
- 4) гексагональная дипирамида  $\{h0\bar{h}l\}$ ;
- 5) гексагональный трапецедр  $\{hkil\}$  — общая форма.

Представителей мало.

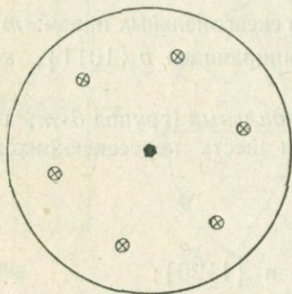


Рис. 176. Элементы симметрии группы  $6:m$ .

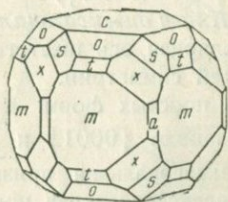


Рис. 177. Апатит.

Пример.

Силико-молибдат калия,  $K_4MoO_{12}SiO_{40}$ ;  $a:c = 1:0.6809$ . На рис. 175 комбинация гексагональной призмы  $m \{10\bar{1}0\}$  и гексагональной дипирамиды  $c \{10\bar{1}1\}$ . Принадлежность к классу  $6:2$  определяется фигурами травления.

25. Класс гексагонально-дипирамидальный (группа  $6:m$ , рис. 176). Ось симметрии шестого порядка и нормально к ней плоскость симметрии; в пересечении центр симметрии.

Три простых формы:

- 1) пинакоид  $\{0001\}$ ;
- 2) гексагональная призма  $\{10\bar{1}0\}$ ,  $\{11\bar{2}1\}$  и  $\{hki0\}$ ;
- 3) гексагональная дипирамида  $\{h0hl\}$ ,  $\{h \cdot h \cdot 2\bar{h} \cdot l\}$  и  $\{hkil\}$  — общая форма.

Класс не богат представителями.

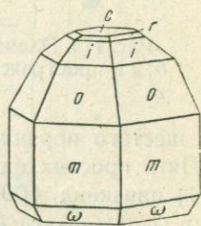
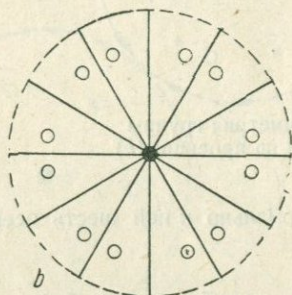
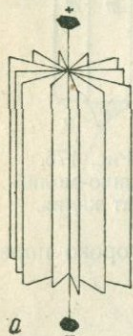


Рис. 178. Элементы симметрии группы  $6 \cdot m$  в пространстве (a) и на проекции (b).

Рис. 179. Гринокиит.

Пример.

Апатит,  $\text{Ca}(\text{Cl}, \text{F}, \text{OH})_2 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ;  $a:c = 1:0.7356$ . На рис. 177 комбинация пинакоида  $c \{0001\}$ , двух гексагональных призм:  $m \{10\bar{1}0\}$ ,  $a \{11\bar{2}0\}$  и четыре гексагональных дипирамиды:  $o \{10\bar{1}1\}$ ,  $s \{11\bar{2}1\}$ ,  $x \{3\bar{2}\bar{1}1\}$  и  $t \{20\bar{2}1\}$ .

26. Класс дигексагонально-пирамидальный (группа  $6 \cdot m$ , рис. 178). Одна полярная ось шестого порядка и шесть пересекающихся по ней плоскостей симметрии.

Пять простых форм:

- 1) моноэдр  $\{0001\}$  и  $\{000\bar{1}\}$ ;
- 2) гексагональная призма  $\{10\bar{1}0\}$  и  $\{11\bar{2}0\}$ ;
- 3) дигексагональная призма  $\{hki0\}$ ;
- 4) гексагональная пирамида  $\{h0hl\}$ ,  $\{h \cdot h \cdot 2\bar{h} \cdot l\}$ ;
- 5) дигексагональная пирамида  $\{hkil\}$  — общая форма.

Представителей немного.

Примеры.

1) Гринокиит,  $\text{CdS}$ ;  $a:c = 1:1.6218$ . На рис. 179 комбинация моноэдров:  $c \{0001\}$  и  $\gamma \{000\bar{1}\}$ , гексагональной призмы  $m \{10\bar{1}0\}$  и четырех гексагональных пирамид:  $o \{20\bar{2}1\}$ ,  $i \{10\bar{1}1\}$ ,  $r \{10\bar{1}2\}$  и  $\omega \{10\bar{1}\bar{1}\}$ ; форма  $\gamma$  на рис. не видна.

2) Иодистое серебро,  $\text{AgJ}$ ;  $a:c=1:0.8196$ . На рис. 180 комбинация моноэдра  $c\{0001\}$ , гексагональной призмы  $a\{11\bar{2}0\}$  и трех гексагональных пирамид:  $u\{40\bar{4}1\}$ ,  $k\{40\bar{4}\bar{5}\}$  и  $s\{20\bar{2}\bar{3}\}$ .

27. Класс *дигексагонально-дипирамидальный* (группа  $m\cdot\bar{6}:m$ , рис. 181). Ось шестого порядка, шесть нормальных к ней осей второго порядка, семь плоскостей и центр симметрии.

Пять простых форм:

1) пинакоид  $\{0001\}$ ;

2) гексагональная призма  $\{10\bar{1}0\}$  и  $\{11\bar{2}0\}$ ;

3) дигексагональная призма  $\{hki0\}$ ;

4) гексагональная дипирамида  $\{h0\bar{h}l\}$  и  $\{h\cdot h\cdot\bar{2}h\cdot l\}$ ;

5) дигексагональная дипирамида  $\{hkil\}$  — общая форма.

В гексагональном отделе наиболее богатый представителями класс.

Примеры.

1) Берилл,  $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$ ;  $a:c=1:0.4989$ . На рис. 182 комбинация пинакоида  $c\{0001\}$ , гексагональной призмы  $m\{10\bar{1}0\}$ , трех гексагональных дипирамид:  $o\{10\bar{1}1\}$ ,  $t\{20\bar{2}1\}$  и  $r\{11\bar{2}1\}$  и дигексагональной дипирамиды  $x\{3\bar{2}11\}$ .

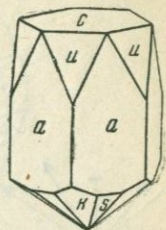


Рис. 180. Иодистое серебро.

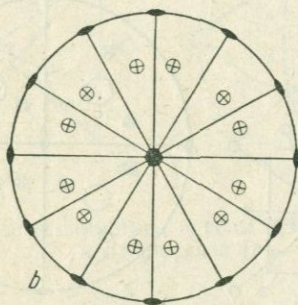
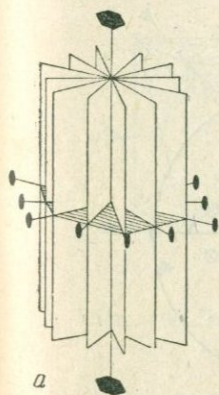


Рис. 181. Элементы симметрии группы  $m\cdot\bar{6}:m$  в пространстве (a) и на проекции (b).

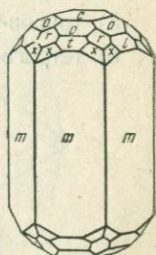


Рис. 182. Берилл.

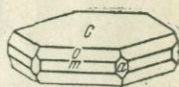


Рис. 183. Иодоформ.

2) Иодоформ,  $\text{CH}_3\text{J}_3$ ;  $a:c=1:1.1084$ . На рис. 183 комбинация пинакоида  $c\{0001\}$ , гексагональных призм:  $m\{10\bar{1}0\}$  и  $a\{11\bar{2}0\}$  и гексагональной дипирамиды  $o\{10\bar{1}1\}$ .

#### Ф. Кубическая система.

28. Класс *трететраэдрический* (группа  $3/2$ , рис. 184). Три оси второго и четыре (полярные) третьего порядка.

Семь простых форм (как и во всех видах кубической системы):

- 1) куб  $\{100\}$ ;
- 2) ромбододекаэдр  $\{110\}$ ;
- 3) пентагон-додекаэдр  $\{hk0\}$ ,  $\{kh0\}$ ;<sup>1</sup>

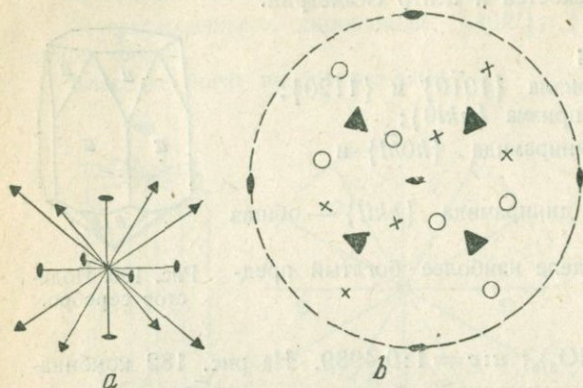


Рис. 184. Элементы симметрии группы  $3/2$  в пространстве (a) и на проекции (b).

- 4) тетраэдр  $\{111\}$ ,  $\{\bar{1}\bar{1}1\}$ ;
- 5) тригон-тритетраэдр  $\{hkk\}$ ,  $\{h\bar{k}k\}$ ;
- 6) тетрагон-тритетраэдр  $\{hhl\}$ ,  $\{h\bar{h}l\}$ ;

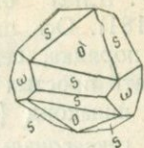


Рис. 185. Азотнокислый свинец.

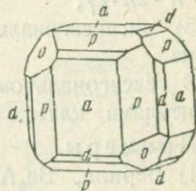


Рис. 186. Хлорноватокислый натр.

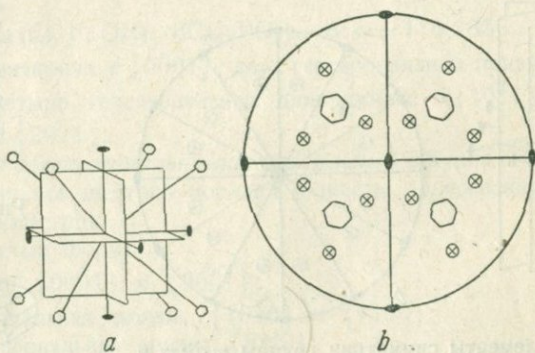


Рис. 187. Элементы симметрии группы  $6/2$  в пространстве (a) и на проекции (b).

7) пентагон-тритетраэдр — правый  $\{khl\}$  и левый  $\{hkl\}$  — общая форма.

Примеры.

1) Азотнокислый свинец,  $Pb(NO_3)_2$ . На рис. 185 комбинация пентагон-тритетраэдра  $s \{10 \cdot 5 \cdot 6\}$  и двух тетраэдров:  $o \{111\}$  и  $\omega \{\bar{1}\bar{1}1\}$ .

<sup>1</sup> В символах простых форм кубической системы принимают следующее соотношение индексов:  $h > k > l$ .

2) Хлорноватокислый натр,  $\text{NaClO}_3$ . На рис. 186 комбинация куба  $a \{100\}$ , пентагон-додекаэдра  $p \{201\}$ , ромбододекаэдра  $d \{110\}$  и тетраэдра  $o \{1\bar{1}1\}$ .

29. Класс *дидодекаэдрический* (группа  $\bar{6}/2$ , рис. 187). Прибавление плоскостей, нормальных к осям второго порядка, вызывает появление

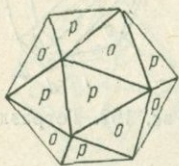


Рис. 188. Пирит.

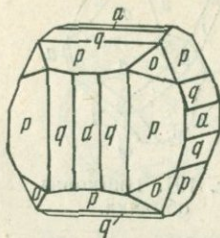


Рис. 189. Кобальтин.

ние центра симметрии, оси третьего порядка переходят при этом в зеркальные оси шестого порядка.

Простые формы:

- 1) куб  $\{100\}$ ;
- 2) ромбододекаэдр  $\{110\}$ ;

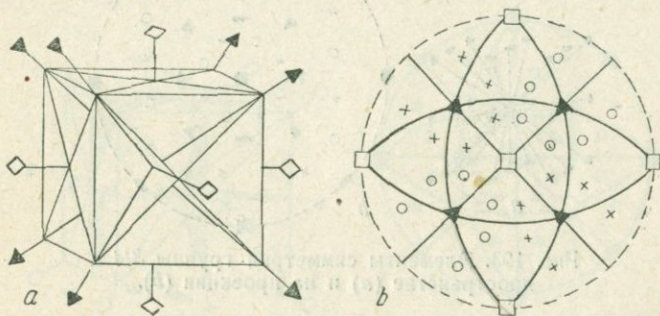


Рис. 190. Элементы симметрии группы  $3\bar{4}$  в пространстве (a) и на проекции (b).

- 3) пентагон-додекаэдр  $\{hk0\}$  и  $\{h0k\}$ ;
- 4) октаэдр  $\{111\}$ ;
- 5) тетрагон-триоктаэдр  $\{hkk\}$ ;
- 6) тригон-триоктаэдр  $\{hkh\}$ ;
- 7) дидодекаэдр  $\{hkl\}$  и  $\{h\bar{l}k\}$  — общая форма.

Примеры.

1) Пирит,  $\text{FeS}_2$ . На рис. 188 комбинация октаэдра  $o \{111\}$  и пентагон-додекаэдра  $p \{210\}$ .

2) Кобальтин,  $\text{CoAsS}$ . На рис. 189 комбинация куба  $a \{100\}$ , октаэдра  $o \{111\}$  и двух пентагон-додекаэдров:  $p \{210\}$  и  $q \{410\}$ .

30. Класс гексатетраэдрический (группа  $3\bar{4}$ , рис. 190). Оси третьего порядка полярны, плоскости под углом  $45^\circ$  к осям второго порядка обращают последние в зеркальные оси четвертого порядка.

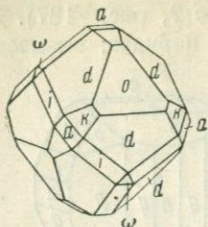


Рис. 191. Цинковая обманка.

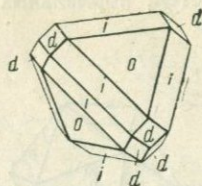


Рис. 192. Тетраэдрит.

Простые формы:

- 1) куб  $\{100\}$ ;
- 2) ромбододекаэдр  $\{110\}$ ;
- 3) тетрагексаэдр  $\{h k 0\}$ ;

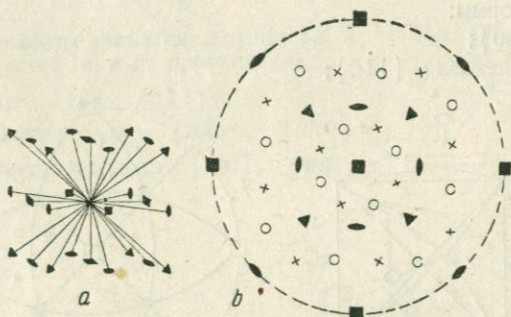


Рис. 193. Элементы симметрии группы  $3/4$  в пространстве (a) и на проекции (b).

- 4) тетраэдр  $\{111\}$  и  $\{1\bar{1}\bar{1}\}$ ;
- 5) тригон-тригетраэдр  $\{hkk\}$  и  $\{h\bar{h}k\}$ ;
- 6) тетрагон-тригетраэдр  $\{hhl\}$  и  $\{h\bar{h}l\}$ ;
- 7) гексатетраэдр  $\{hkl\}$  и  $\{h\bar{h}l\}$  — общая форма.

Примеры.

1) Цинковая обманка (сфалерит),  $ZnS$ . На рис. 191 комбинация куба  $a\{100\}$ , ромбододекаэдра  $d\{110\}$ , двух тетраэдров:  $o\{111\}$  и  $\omega\{1\bar{1}\bar{1}\}$  и двух тригон-тригетраэдров:  $k\{311\}$  и  $i\{2\bar{1}\bar{1}\}$ .

2) Тетраэдрит,  $Cu_3As_2S_7$ . На рис. 192 ромбододекаэдр  $d\{110\}$ , тетраэдр  $o\{111\}$  и тригон-тригетраэдр  $i\{211\}$ .

31. Класс триоктаэдрический (группа  $3/4$ , рис. 193). Три оси четвертого, четыре — третьего и шесть — второго порядков, без плоскостей симметрии и центра.

Простые формы:

- 1) куб  $\{100\}$ ;
- 2) ромбододекаэдр  $\{110\}$ ;
- 3) тетрагексаэдр  $\{hk0\}$ ;
- 4) октаэдр  $\{111\}$ ;
- 5) тетрагон-триоктаэдр  $\{hkk\}$ ;

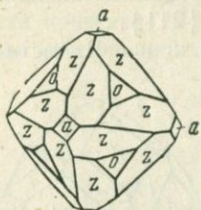


Рис. 194. Куприт.

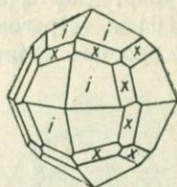


Рис. 195. Хлористый аммоний.

- 6) тригон-триоктаэдр  $\{hhl\}$ ;
- 7) пентагон-триоктаэдр — правый  $\{hkk\}$  и левый  $\{hkl\}$  — общая форма.

Примеры.

1) Окись меди (куприт),  $\text{Cu}_2\text{O}$ . На рис. 194 комбинация куба  $a\{100\}$ , октаэдра  $o\{111\}$  и пентагон-триоктаэдра  $z\{968\}$ .

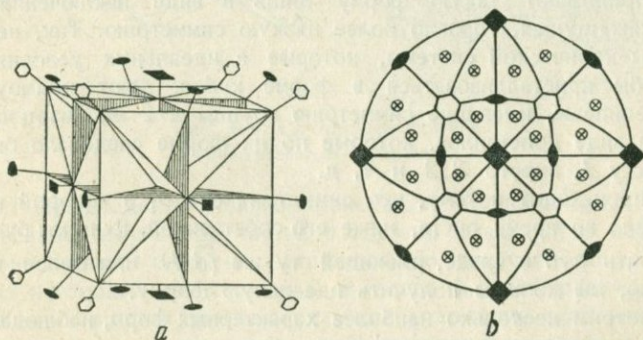


Рис. 196. Элементы симметрии группы  $\bar{6}/4$  в пространстве (a) и на проекции (b).

2) Хлористый аммоний,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . На рис. 195 комбинация тетрагон-триоктаэдра  $i\{211\}$  и пентагон-триоктаэдра  $x\{875\}$ .

32. Класс гексоктаэдрический (группа  $\bar{6}/4$ , рис. 196). К комбинации осей  $3/4$  прибавляют девять плоскостей симметрии. В точке пересечения появляется центр симметрии, оси третьего порядка обращаются в зеркальные оси шестого порядка.

Простые формы:

- 1) куб  $\{100\}$ ;
- 2) ромбододекаэдр  $\{110\}$ ;
- 3) тетрагексаэдр  $\{hk0\}$ ;

- 4) октаэдр  $\{111\}$ ;
- 5) тетрагон-триоктаэдр  $\{hkk\}$ ;
- 6) тригон-триоктаэдр  $\{hhl\}$ ;
- 7) гексоктаэдр  $\{hkl\}$  — общая форма.

Примеры.

1) Медь, Cu. На рис. 197 куб  $a\{100\}$  и ромбододекаэдр  $d\{110\}$ .

2) Гроссуляр,  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ . На рис. 198 комбинация ромбододекаэдра  $d\{110\}$  и тетрагон-триоктаэдра  $i\{211\}$ .

Таблицы простых форм приведены в конце II части (стр. 146).

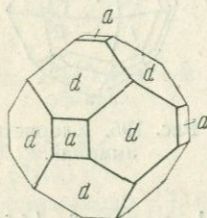


Рис. 197. Медь.

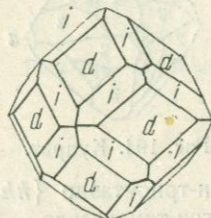


Рис. 198. Гроссуляр.

**Формы реальных кристаллов.** Мы изучали до сих пор кристаллические многогранники роста в их идеальном развитии. Реальные кристаллы принимают такую форму лишь в виде исключения, давая обычно кажущуюся, гораздо более низкую симметрию. Так, некоторые кристаллы кубической системы, которые в идеальных условиях роста должны бы кристаллизоваться в форме кубов, дают прямоугольные параллелепипеды, имеющие симметрию группы  $m \cdot 2 : m$ ; кварц часто вырастает в виде кристаллов, которые по их форме следовало бы отнести к классу  $I$ , вместо  $3:2$  и т. д.

Это происходит потому, что симметрия среды, в которой находится кристалл во время роста, ниже его собственной. Если мы будем кристаллизовать куб в среде, имеющей ту же  $(\bar{6}/4)$  или более высокую симметрию, мы должны получить идеальную форму.

Рассмотрим несколько наиболее характерных форм, наблюдаемых на реальных кристаллах, резко отличных от идеальных.

1. Скученные и скрученные кристаллы. Рост кристалла иногда сопровождается расщеплением. Действительные причины этого явления пока неизвестны, в качестве причин, его вызывающих, можно указать на примеси к расплаву, быстрый рост, большие размеры кристалла, колебания температуры и механические повреждения. Расщепление приводит к возникновению своеобразных скрученных форм (рис. 199).

2. Сферолиты. Когда кристаллизация расплава протекает быстро и идет из одного или немногих центров, часто возникают агрегаты, состоящие из игольчатых тонких кристаллов, расположенных по радиусам шара. Причину возникновения таких сферолитов следует искать в *ортотропизме*, т. е. стремлении расти в направлении, перпендикулярном к плоскости или линии зарождения кристаллов.

3. Игольчатые формы. Весьма часты случаи, когда кристаллы принимают форму игл. Такое явление особенно странно для веществ, относящихся к кубической системе. Между тем, мы имеем многочисленные примеры таких образований (золото, хлористый калий и др.); при этом направление роста иглы не совпадает ни с ориентацией силы тяжести, ни с направлением концентрационных потоков. Для объяснения этого явления Штёбер (1931 г.) выдвинул следующий постулат: скорость роста кристалла в данном направлении тем больше, чем меньше поперечное сечение кристалла по отношению к направлению роста.

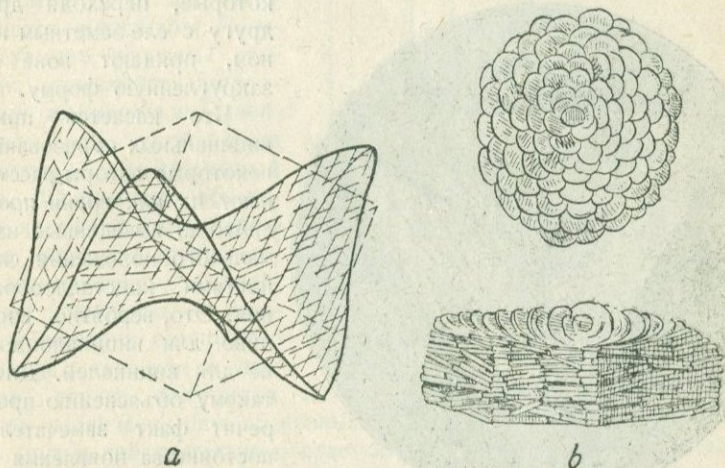


Рис. 199. Скученные формы:  
*a* — сидерит, *b* — гематит.

Если рост граней действительно происходит тангенциально, путем преимущественного наложения частиц в готовые гнезда (см. стр. 49), и образование нового слоя не начинается до тех пор, пока не будет закончена постройка предыдущего, то более быстрый рост малых граней становится вполне понятным, так как отложение слоя меньшей поверхности требует меньше времени. Математическое рассмотрение вопроса, однако, приводит к выводу, что принципом Штёбера можно объяснить только сохранение игольчатых форм во время роста, но не образование игл.

4. Вицинальные образования. Грани реальных кристаллов никогда не бывают идеальными плоскостями. В одних случаях они бывают покрыты неровностями неправильной формы и небольшого размера, называемыми *вициналами*; в других — они состоят из нескольких отдельных более крупных участков, собственно — *вициналей* (от латинского *vicinus* — сосед), которые, в свою очередь, бывают покрыты вициналами. Иногда встречаются искривленные грани.

Можно наблюдать бесконечно большое разнообразие этого явления. Иногда вицинальные образования выражены настолько слабо, что могут быть обнаружены лишь при изучении граней кристалла под мик-

роскопом. В этом случае получаем на гониометре весьма резкие и отчетливые отражения (сигналы); в качестве примеров для этого случая можно привести грани октаэдра на минерале шпинели, маленькие грани дипирамид берилла и топаза, некоторые искусственно полученные кристаллы цинковых солей. В других случаях, наоборот, как неровности, так и вицинали настолько велики, что ясно видны простым глазом; тогда грани никогда не дают четких сигналов на гониометре, что сильно затрудняет определение их символов. Так, например, грани пояса [0001] турмалина иногда сплошь состоят из мелких вициналей,

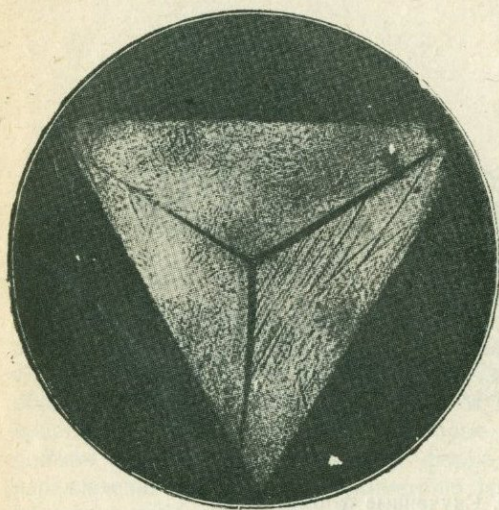


Рис. 200. Вицинали на грани (111) квасцов.

а состоит из трех отдельных граней тригон-триоктаэдра, площадь которых может достигать нескольких квадратных сантиметров и которые совершенно не связаны с несовершенством строения ниже лежащих слоев.

Было также высказано предположение, что причиной образования вициналей является начало отложения последующего молекулярного слоя до окончания отложения предыдущего. Тогда угол между вициналью и основной гранью, которую замещает вициналь, должен зависеть от отношения нормальной и тангенциальной скоростей роста основной грани. Это объяснение пока еще не поддается экспериментальной проверке, и в настоящее время мы не имеем удовлетворительной теории образования вицинальных граней.

Пример вицинальных образований приведен на рис. 200.

**Двойники и закономерные сростки.** I. Двойники. Хорошо образованные одиночные кристаллы могут быть получены путем применения специальных, иногда довольно сложных, приспособлений. Предоставленный самому себе расплав или раствор дает кристаллы обычно

которые, переходя друг к другу с еле заметным наклоном, придают зоне призм закругленную форму.

Что касается природы вицинальных образований, то некоторые авторы рассматривают их как грани простого символа, выведенные из нормального положения случайностями кристаллообразования. Это, вероятно, справедливо для вициналоидов, но не для вициналей. Для них такому объяснению противоречит факт замечательного постоянства появления вициналей на некоторых кристаллах. Так грань октаэдра калиево-алюминиевых квасцов никогда не бывает, строго говоря, гранью (111),

в форме сростков; точно так же и в природных условиях одиночные кристаллы возникают сравнительно редко, в то время как сростки являются самой обычной формой. Мы различаем два вида таких сростков — случайные и закономерные.

Закономерный сросток, в котором его индивиды могут быть совмещены друг с другом поворотом на  $180^\circ$  или отражением в плоскости симметрии или посредством инверсии, называется *двойником* (или *тройником*, *четверником* и т. д. по числу сросшихся индивидов). Соответствующие элементы симметрии называются *двойниковыми элементами*: двойниковая ось, двойниковая плоскость, двойниковый центр.

Двойниковая ось никогда не может быть параллельна оси симметрии четного наименования, а двойниковая плоскость — плоскости симметрии одиночного кристалла, так как в противном случае получается не двойник, а параллельный сросток.

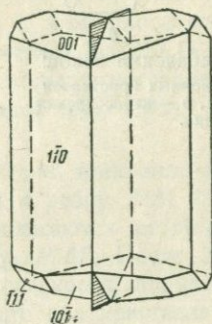


Рис. 201. Двойник альбита.

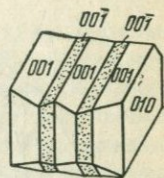


Рис. 202. Полисинтетический двойник альбита.

Мы различаем пять основных случаев образования двойников:

1) путем действительного срастания малых готовых кристаллов при их случайном соприкосновении во время роста;

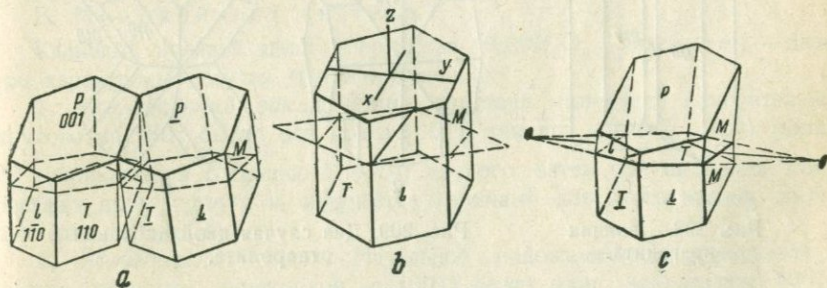


Рис. 203. Периклинов закон:

*a* — положение обоих одиночных кристаллов после поворота одного из них, *b* — ромбическое сечение альбита, *c* — периклиновый двойник.

2) путем параллельного наложения молекул на зародышевый двойник, возникший из двух или нескольких молекул, сросшихся в двойниковом положении;

3) путем отложения на готовом большом кристалле молекул в двойниковом положении;

4) при переходе из одной модификации в другую;

5) под влиянием механических воздействий.

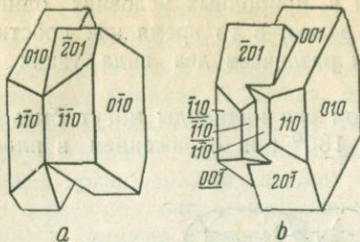


Рис. 204. Карлсбадский закон:  
*a* — положение одиночных кристаллов  
 перед прорастанием, *b* — карлсбадский  
 двойник.

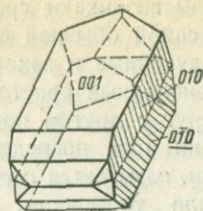


Рис. 205. Манебахский  
 двойник.

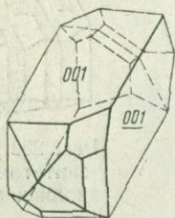


Рис. 206. Бавенский  
 двойник.

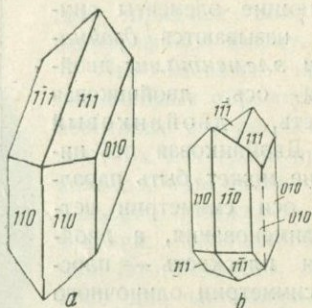


Рис. 207. Двойникование гипса:  
*a* — одиночный кристалл, *b* — двойник.

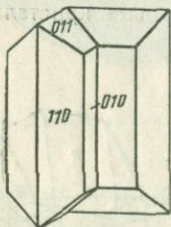


Рис. 208. Двойник  
 арагонита.

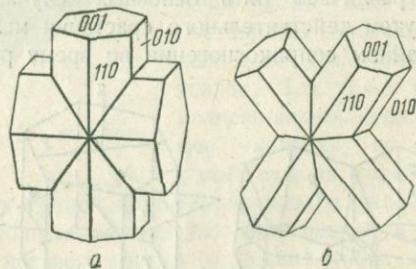


Рис. 209. Два случая двойникования  
 ставролита.

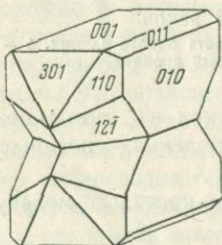


Рис. 210. Двойник  
 каламина.

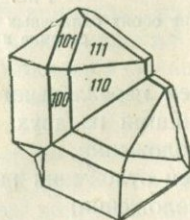


Рис. 211. Коленчатый  
 двойник рутила.

Для некоторых веществ, минералов в особенности, двойниковые образования настолько характерны, что способы срастания индивидов получили для таких случаев названия особых „законов“.

Главнейшие из них следующие, в порядке систем:

#### А. Триклинная система.

1. *Альбитовый закон*. Два одиночных кристалла, принадлежащие к классу  $\bar{2}$ , срастаются по плоскости (010). Один повернут относительно другого на  $180^\circ$  около нормали к этой плоскости (рис. 201). На минерале альбите (полевоы шпат состава  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) очень часто встречаются сростки, состоящие из нескольких последовательно сдвойникованных указанным способом индивидов (рис. 202). Такие двойники называются *полисинтетическими*.

2. *Периклиновый закон*. Один кристалл повернут относительно другого на  $180^\circ$  около нормали к ребру  $PM$  (рис. 203, а), лежащей в плоскости  $P$ . Кристаллы соприкасаются острыми углами, образованными пересечением граней  $PM$  и  $P'M'$ . После поворота они симметричны относительно некоторой плоскости, нормальной к  $P$  и лежащей в зоне  $PM$ . Представим себе, что оба кристалла разрезаны некоторой наклонной к ребрам пояса [001] плоскостью (пунктир на рис. 203, б), дающей с поясом  $III'T'$  в сечении ромб, и затем отрезанная верхушка левого кристалла переставлена на нижнюю часть правого (рис. 203, с). Получается двойник, у которого возникла ось второго порядка, лежащая в плоскости ромбического сечения и нормальная к двойниковому шву на грани  $M$ .

Двойники по периклиновому закону встречаются весьма часто на кристаллах альбита, анортита и промежуточных плагиоклазах.

#### В. Моноклинная система.

Калиевый полевоы шпат — ортоклаз ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ , класс  $2:m$ ) — дает три характерных случая двойникования.

1. *Карлсбадский закон*. Один кристалл повернут относительно другого на  $180^\circ$  около оси пояса [001], так что грань  $b$  (010) одного соприкасается с гранью  $b'$  ( $0\bar{1}0$ ) другого, затем оба индивида прорастают друг в друга и получается типичный для этого закона двойник (рис. 204 а, б).

2. *Манебахский закон*. Начальное положение: два кристалла с сильно развитым пинакоидом  $c$  (001) лежат один над другим; (001) нижнего касается ( $00\bar{1}$ ) верхнего. Затем один кристалл повернут относительно другого на  $180^\circ$  около нормали к грани (001). После срастания по той же грани получается манебахский двойник (рис. 205).

3. *Бавенский закон*. Двойник образуется аналогично предыдущему (рис. 206), только плоскостью соприкосновения является здесь (021).

Названия даны по именам тех месторождений, где были найдены соответствующие двойники.

4. Кроме указанных трех случаев, отметим часто встречающееся на кристаллах авгита и гипса двойникование по плоскости (100). Один кристалл повернут относительно другого на  $180^\circ$  около норма-

Отметим еще одну особенность двойников: на них очень часто присутствуют *входящие углы*, никогда не наблюдаемые на одиночных кристаллах идеальной формы.

II. Закономерные сростки. Явление закономерного срастания наблюдается не только на кристаллах одного и того же вещества. Оно может быть обнаружено на кристаллах веществ, близких по своему химическому составу и форме (так называемых изоморфных, см. стр. 34), а иногда близких только по форме. Случаи правильного срастания разнородных веществ, в отличие от двойников, принято называть закономерными сростками.

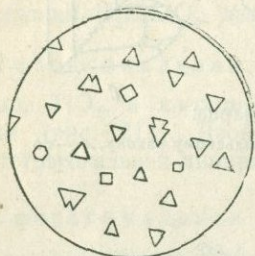


Рис. 217. Закономерное расположение кристаллов иодистого калия на мусковите.

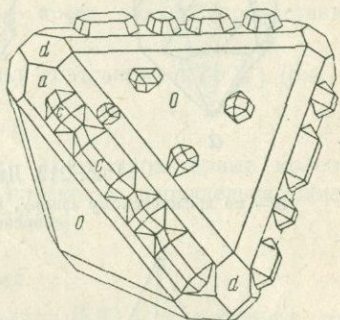


Рис. 218. Закономерное срастание тетраэзурита и медного колчедана.

Приведем несколько примеров такого типа образований.

1. Сернокислые соли, известные под собирательным названием квасцов, имеют состав  $R_2'SO_4 \cdot R_2'''(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ , где  $R' = K, NH_4, Rb, Cs$ , а  $R''' = Al, Cr$ . Если поместить кристалл квасцов одного состава в пересыщенный раствор квасцов другого состава, то кристалл продолжает расти так, как если бы он находился в своем собственном растворе. При этом, конечно, необходимо учитывать различные степени растворимости.

Варируя условия температуры и концентрации, можно получить слоистый кристалл, в котором отдельные слои будут иметь свой собственный химический состав.

Подобного рода примеров можно привести очень много, как на природных, так и на искусственных соединениях.

2. Иного рода случай представляет собою рост чилийской селитры,  $NaNO_3$ , на кальците,  $CaCO_3$ . Кристалл последнего, помещенный в пересыщенный раствор азотнокислого натра, может служить зародышем для получения крупных кристаллов селитры почти с таким же успехом, как и кристалл последней. Здесь мы имеем случай согласной кристаллизации двух веществ совершенно различного состава, но зато чрезвычайно близких по своим углам (явление *изогонизма*).

3. Третий тип закономерных сростков можно наблюдать на слюде (мусковите) и иодистом калии, КJ. Как состав, так и форма обоих веществ совершенно различны. Но одна из граней слюды, пинакоид (0001), построена так, что расположение частиц на ее поверхности подходит (в отношении плоских углов и взаимных расстояний) к расположению частиц на грани (111) КJ. Если взять только что отслоенную от кристалла мусковита пластинку, поместить на нее каплю насы-

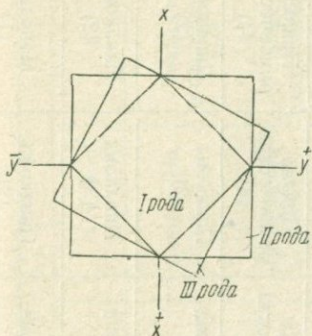


Рис. 219. Тетрагональные формы 1-го, 2-го и 3-го рода.

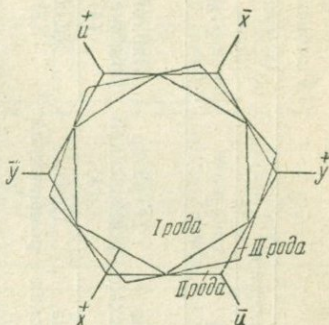


Рис. 220. Гексагональные формы 1-го, 2-го и 3-го рода.

щенного раствора КJ и следить за процессом кристаллизации в микроскоп, то мы увидим следующую картину. Вследствие испарения растворителя на поверхности капли начинают возникать кристаллы КJ — это обычно комбинация октаэдра и куба. Если при падении на поверхность слюды кристаллы лягут на нее гранью куба, никакого закономерного расположения не получается. Если же кристаллики КJ коснутся слюды октаэдрической гранью, они прилипают к ней в определенной ориентировке, которую сохраняют при дальнейшем росте (рис. 217).

Другой пример аналогичного явления можно наблюдать на тетраэдрите и медном колчедане (рис. 218).

Таблица простых форм триклинной, моноклинной и ромбической систем

Символ простой формы	Триклинная		Моноклинная			Ромбическая		
	Группа симметрии							
	$1$	$\bar{2}$	$2$	$m$	$2 : m$	$2 : 2$	$2 \cdot m$	$m \cdot 2 : m$
$\{ hkl \}$	Моноэдр (1)	Пинакоид (2)	Диэдр (2)	Диэдр (2)	Призма ромбическая (4)	Тетраэдр ромбический (4)	Пирамида ромбическая (4)	Дипирамида ромбическая (8)
$\{ 0kl \}$	Моноэдр (1)	Пинакоид (2)	Диэдр (2)	Диэдр (2)	Призма ромбическая (4)	Призма ромбическая (4)	Диэдр (2)	Призма ромбическая (4)
$\{ h0l \}$	Моноэдр (1)	Пинакоид (2)	Пинакоид (2)	Моноэдр (1)	Пинакоид (2)	Призма ромбическая (4)	Диэдр (2)	Призма ромбическая (4)
$\{ hk0 \}$	Моноэдр (1)	Пинакоид (2)	Диэдр (2)	Диэдр (2)	Призма ромбическая (4)	Призма ромбическая (4)	Призма ромбическая (4)	Призма ромбическая (4)
$\{ 100 \}$	Моноэдр (1)	Пинакоид (2)	Пинакоид (2)	Моноэдр (1)	Пинакоид (2)	Пинакоид (2)	Пинакоид (2)	Пинакоид (2)
$\{ 010 \}$	Моноэдр (1)	Пинакоид (2)	Моноэдр (1)	Пинакоид (2)	Пинакоид (2)	Пинакоид (2)	Пинакоид (2)	Пинакоид (2)
$\{ 001 \}$	Моноэдр (1)	Пинакоид (2)	Пинакоид (2)	Моноэдр (1)	Пинакоид (2)	Пинакоид (2)	Моноэдр (1)	Пинакоид (2)

Примечание. Число, стоящее под названием простой формы, указывает количество ее граней.

Таблица простых форм тетрагональной системы

Символ простой формы	Группа симметрии						
	4	4:2	4:m	4·m	m·4:m	$\bar{4}$	$\bar{4}\cdot m$
{hkl}	Пирамида тетрагональная (4)	Трапецоэдр тетрагональный (8)	Дипирамида тетрагональная (8)	Пирамида дитетрагональная (8)	Дипирамида дитетрагональная (16)	Тетраэдр тетрагональный (4)	Скаленоэдр тетрагональный (8)
{hhl}	Пирамида тетрагональная (4)	Дипирамида тетрагональная (8)	Дипирамида тетрагональная (8)	Пирамида тетрагональная (4)	Дипирамида тетрагональная (8)	Тетраэдр тетрагональный (4)	Тетраэдр тетрагональный (4)
{h0l}	Пирамида тетрагональная (4)	Дипирамида тетрагональная (8)	Дипирамида тетрагональная (8)	Пирамида тетрагональная (4)	Дипирамида тетрагональная (8)	Тетраэдр тетрагональный (4)	Дипирамида тетрагональная (8)
{hk0}	Призма тетрагональная (4)	Призма дитетрагональная (8)	Призма тетрагональная (4)	Призма дитетрагональная (8)	Призма дитетрагональная (8)	Призма тетрагональная (4)	Призма дитетрагональная (8)
{110}	Призма тетрагональная (4)	Призма тетрагональная (4)	Призма тетрагональная (4)	Призма тетрагональная (4)	Призма тетрагональная (4)	Призма тетрагональная (4)	Призма тетрагональная (4)
{100}	Призма тетрагональная (4)	Призма тетрагональная (4)	Призма тетрагональная (4)	Призма тетрагональная (4)	Призма тетрагональная (4)	Призма тетрагональная (4)	Призма тетрагональная (4)
{001}	Моноэдр (1)	Пинакоид (2)	Пинакоид (2)	Моноэдр (1)	Пинакоид (2)	Пинакоид (2)	Пинакоид (2)

Примечания. 1. Число, стоящее под названием простой формы, указывает количество ее граней.

2. В старой номенклатуре призмы, пирамиды и дипирамиды различались по родам, в зависимости от положения граней относительно осей X и Y. На рис. 219 показано относительное положение форм *первого*, *второго* и *третьего* рода.

Таблица простых форм

Символ простой формы	Г р у п п а				
	3	3 : 2	3 . m	$\bar{6}$	$\bar{6} . m$
$\{ hki\bar{l} \}$	Пирамида тригональ- ная (3)	Трапецоэдр триго- нальный (6)	Пирамида дитриго- нальная (6)	Ромбоэдр (6)	Скаленоэдр дитриго- нальный (12)
$\{ h0\bar{h}l \}$	Пирамида тригональ- ная (3)	Ромбоэдр (6)	Пирамида триго- нальная (3)	Ромбоэдр (6)	Ромбоэдр (6)
$\{ h \cdot h \cdot 2\bar{h} \cdot l \}$	Пирамида тригональ- ная (3)	Дипирами- да триго- нальная (6)	Пирамида гексаго- нальная (6)	Ромбоэдр (6)	Дипирами- да гексаго- нальная (12)
$\{ hki0 \}$	Призма тригональ- ная (3)	Призма дитриго- нальная (6)	Призма дитриго- нальная (6)	Призма гексаго- нальная (6)	Призма дигексаго- нальная (12)
$\{ 10\bar{1}0 \}$	Призма тригональ- ная (3)	Призма гексаго- нальная (6)	Призма триго- нальная (3)	Призма гексаго- нальная (6)	Призма гексаго- нальная (6)
$\{ 11\bar{2}0 \}$	Призма тригональ- ная (3)	Призма триго- нальная (3)	Призма гексаго- нальная (6)	Призма гексаго- нальная (6)	Призма гексаго- нальная (6)
$\{ 0001 \}$	Моноэдр (1)	Пинакоид (2)	Моноэдр (1)	Пинакоид (2)	Пинакоид (2)

Примечания. 1. Число, стоящее под названием простой формы, указывает на количество вершин. 2. В старой номенклатуре призмы, пирамиды и дипирамиды различались по рис. 220 показано относительное положение форм *первого, второго и третьего*

Дипирамида тригональная (6)	Дипирамида дитригональная (12)	Пирамида гексагональная (6)	Трапецоэдр гексагональный (12)	Дипирамида гексагональная (12)	Пирамида дигексагональная (12)	Дипирамида дигексагональная (24)
Дипирамида тригональная (6)	Дипирамида гексагональная (12)	Пирамида гексагональная (6)	Дипирамида гексагональная (12)	Дипирамида гексагональная (12)	Пирамида гексагональная (6)	Дипирамида гексагональная (12)
Дипирамида тригональная (6)	Дипирамида тригональная (6)	Пирамида гексагональная (6)	Дипирамида гексагональная (12)	Дипирамида гексагональная (12)	Пирамида гексагональная (6)	Дипирамида гексагональная (12)
Призма тригональная (3)	Призма дитригональная (6)	Призма гексагональная (6)	Призма дигексагональная (12)	Призма гексагональная (6)	Призма дигексагональная (12)	Призма дигексагональная (12)
Призма тригональная (3)	Призма гексагональная (6)	Призма гексагональная (6)	Призма гексагональная (6)	Призма гексагональная (6)	Призма гексагональная (6)	Призма гексагональная (6)
Призма тригональная (3)	Призма тригональная (3)	Призма гексагональная (6)	Призма гексагональная (6)	Призма гексагональная (6)	Призма гексагональная (6)	Призма гексагональная (6)
Пинакоид (2)	Пинакоид (2)	Моноэдр (1)	Пинакоид (2)	Пинакоид (2)	Моноэдр (1)	Пинакоид (2)

вает количество ее граней.  
*родам*, в зависимости от положения граней относительно осей  $X$ ,  $Y$  и  $U$ . На  
*рода*.

Таблица простых форм кубической системы

Символ простой формы	Г р у п п а с и м м е т р и и				
	$3/2$	$\bar{6}/2$	$3/\bar{4}$	$3/4$	$\bar{6}/4$
$\{ hkl \}$	Пентагон-тритетраэдр (12)	Дидодекаэдр (24)	Гексатетраэдр (24)	Пентагонтриоктаэдр (24)	Гексоктаэдр (48)
$\{ hhl \}$	Тетрагон-тритетраэдр (12)	Тригонтриоктаэдр (24)	Тетрагон-тритетраэдр (12)	Тригонтриоктаэдр (24)	Тригонтриоктаэдр (24)
$\{ hkk \}$	Тригон-тритетраэдр (12)	Тетрагонтриоктаэдр (24)	Тригон-тритетраэдр (12)	Тетрагонтриоктаэдр (24)	Тетрагонтриоктаэдр (24)
$\{ 111 \}$	Тетраэдр (4)	Октаэдр (8)	Тетраэдр (4)	Октаэдр (8)	Октаэдр (8)
$\{ hk0 \}$	Пентагон-додекаэдр (12)	Пентагон-додекаэдр (12)	Тетрагексаэдр (24)	Тетрагексаэдр (24)	Тетрагексаэдр (24)
$\{ 110 \}$	Ромбо-додекаэдр (12)	Ромбо-додекаэдр (12)	Ромбо-додекаэдр (12)	Ромбо-додекаэдр (12)	Ромбо-додекаэдр (12)
$\{ 100 \}$	Гексаэдр (куб.) (6)	Гексаэдр (куб.) (6)	Гексаэдр (куб.) (6)	Гексаэдр (куб.) (6)	Гексаэдр (куб.) (6)

Примечания. 1. Число, стоящее под названием простой формы, указывает количество ее граней.  
2. В символах  $h > k > l$ .

# Ч А С Т Ь III

## СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ

### ПРОСТРАНСТВЕННАЯ РЕШЕТКА

**Теория Гаюи.** Через год после опубликования Роме де Лилем первого систематического курса по кристаллографии (1783 г.), в котором автор изложил открытый им независимо от своего предшественника Николая Стенона (1669 г.) и других закон постоянства углов, была издана замечательная работа последователя Роме де Лиля аббата Рене Жюста Гаюи (рис. 221); в ней автор опубликовал свой закон рациональности отношений параметров (1784 г.).

Для истолкования этого закона Гаюи сделал предположение о том, что кристаллы состоят из одинаковых, параллельно расположенных кристаллических молекул многогранной формы, заполняющих пространство без промежутков. Естественные грани кристалла и грани, выбитые по спайности, рассматривались как плоскости, образованные гранями этих кристаллических молекул, если кристалл имеет форму молекулы; если этого нет, то кристаллические грани представлялись в виде ступенчатых поверхностей. На рис. 222 в нижней его части справа и слева показаны плоские грани ромбоэдра кальцита и сверху — ступенчатые грани скаленоэдра.

Теория Гаюи легко объяснила, почему величины отрезков, отсекаемых различными гранями на координатных осях, относятся друг к другу как простые целые числа, если эти отрезки измеряются по каждой оси особыми единицами. Так, грань ромбического додекаэдра (110) получается на кристаллах поваренной соли в том случае, если ширина и высота ступенек молекул будут равны единице. Отношение параметров по осям  $Y$  и  $Z$  в этом случае тоже будет равно единице. Грань



Рис. 221. Рене Жюст Гаюи.

(012) может быть построена, если предположить, что высота ступеньки в два раза меньше ширины (рис. 223). На рис. 224 показана грань октаэдра (111), построенная из молекул в форме кубов.

Теория Гаюи не могла объяснить некоторые наблюдавшиеся явления; автору теории самому были известны необъяснимые случаи спайности по октаэдру  $\{111\}$ , например у кристаллов  $\text{CaF}_2$ , имеющих естест-

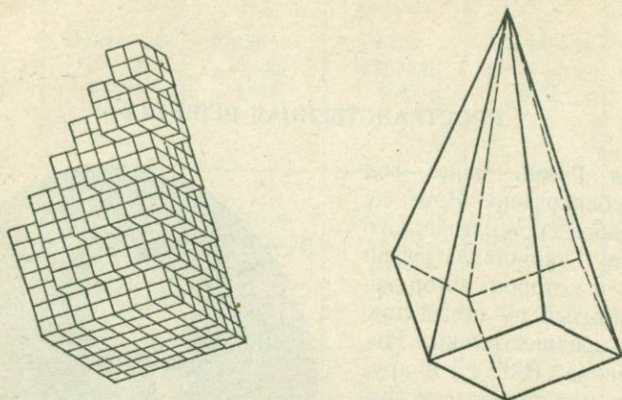


Рис. 222. Строение кристалла (по Гаюи).

венную форму кубов. Октаэдрами нельзя выполнить пространство без промежутков. Теория Гаюи, сыгравшая положительную роль в развитии учения о строении кристаллов, постепенно была заменена более совершенными представлениями о кристалле как о пространственной решетке.

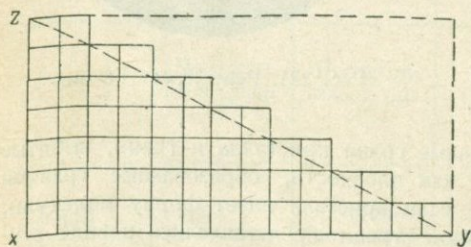


Рис. 223. Построение грани кристалла с отношением параметров 2:1 (по Гаюи).

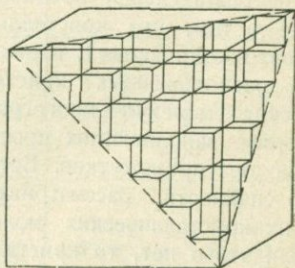


Рис. 224. Грань октаэдра (111), построенная из молекул, имеющих форму куба.

**Пространственная решетка.** В 1813 г. Волластон предложил заменить многогранные молекулы Гаюи шарами или, просто, математическими точками. В результате было создано новое представление о кристалле как о *пространственной решетке*.

Для построения пространственной решетки достаточно задать в пространстве четыре точки  $O, A, B, C$  так, чтобы на одной прямой было

не больше двух точек, а в одной плоскости — не больше трех. Другие точки, или *узлы решетки*, получим из данных параллельными переносами их по направлениям  $OX$ ,  $OY$ ,  $OZ$  на расстояния  $AO$ ,  $OB$ ,  $OC$  (рис. 225). Совокупность узлов, расположенных на прямой, определяемой двумя произвольными узлами решетки, называется *рядом*; расстояние между ближайшими точками ряда — *параметром ряда*. Плоскости, определяемые тремя произвольными узлами, не лежащими на одной прямой, называются *сетками*; параллелограммы, построенные по узлам сетки, — *петлями*; параллелепипеды, вершины которых заняты узлами решетки, — *ячейками* решетки. Ячейка называется *примитивной* или *простой*, если узлы решетки располагаются только в вершинах ячейки, и *сложной*, если узлы решетки содержатся также где-либо внутри или на поверхности ячейки.

В одной и той же решетке можно выбрать различными способами бесконечное множество примитивных ячеек, отличающихся друг от друга по величине ребер и углам между ними. Объем примитивной ячейки, однако, не зависит от ее формы и является величиной постоянной для данной решетки, так как он представляет собою тот объем, который приходится на один узел решетки.

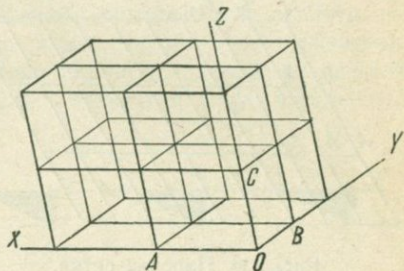


Рис. 225. Построение пространственной решетки.

Пространственную решетку можно представлять себе либо как бесконечную систему узлов, либо как бесконечную систему параллелепипедов, выполняющих пространство. Оба представления не вполне эквивалентны друг другу; в частности, симметрия системы параллелепипедов неправильно отражает истинную симметрию гексагональных кристаллов, чего нельзя сказать о системе узлов. На этом основании мы будем в дальнейшем рассматривать пространственную решетку предпочтительно как систему узлов и считать линии и плоскости, проводимые внутри решетки, как вспомогательные элементы, не входящие в решетку.

**Элементы симметрии, общие для кристаллических многогранников и для пространственных решеток.** Пространственная решетка может обладать всеми элементами симметрии идеальных кристаллических многогранников. Покажем это на примере простой кубической и гексагональной решеток (стр. 157).

Нетрудно убедиться, что всякое ребро элементарной кубической ячейки есть ось четвертого, а следовательно и ось второго порядков всей решетки; всякая диагональ куба есть зеркальная ось шестого порядка и одновременно простая ось третьего порядка решетки; всякая прямая, соединяющая середины противоположных ребер куба, есть ось второго порядка решетки; любая грань куба совпадает с плоскостью симметрии решетки; центры, вершины, середины граней и середины ребер куба являются центрами симметрии решетки и т. д. Ребра

боковых сторон трехгранных призм гексагональной решетки совпадают с осями симметрии шестого порядка решетки.

Число одинаковых элементов симметрии в идеальном кристаллическом многограннике всегда ограничено; в решетке бесконечно велико. Например, одной плоскости симметрии многогранника отвечает в пространственной решетке бесконечное множество параллельных плоскостей симметрии, проходящих по сеткам решетки и между ними. Аналогично, каждой оси симметрии многогранника отвечает бесконечная совокупность параллельных осей в пространственной решетке. Одному центру симметрии многогранника отвечает бесконечное множество центров симметрии решетки; центр симметрии является обязательным элементом симметрии

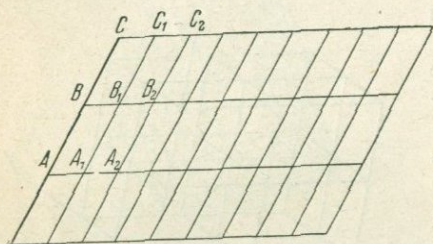


Рис. 226. Плоская сетка.

во всякой решетке, т. е. он присутствует в ней даже и тогда, когда его нет в кристаллическом многограннике.

**Ось переносов.** На ряду с элементами симметрии, общими для многогранников и решеток, последние могут иметь особенные элементы симметрии, присущие только бесконечным фигурам. К таким элементам симметрии принадлежит ось конечных переносов (трансляций).

Ось переносов — это направление, обладающее тем свойством, что фигура после конечного перемещения вдоль этого направления приходит в совмещение сама с собой. Например, при переносе решетки в направлении ряда  $ABC$  (рис. 226) на величину отрезка  $AB$  узел  $A$  совместится с  $B$ ;  $B$  с  $C$  и т. д.; узел  $A_1$  с  $B_1$ ;  $B_1$  с  $C_1$  и т. д. Таким образом вся плоская сетка будет совмещена сама с собой. То же произойдет и с другими плоскими сетками решетки, находящимися над и под плоскостью чертежа, поэтому и вся решетка совместится сама с собой. Оси переносов являются обязательными элементами симметрии для любой пространственной решетки.

Число осей переносов, как и других элементов симметрии, бесконечно велико, ибо любые два узла в решетке могут быть совмещены друг с другом при помощи переноса; при этом начальное и конечное положения решетки будут тождественны.

Отличие трансляции от симметрических преобразований многогранников заключается в том, что трансляция перемещает все точки фигуры, в то время как симметрические преобразования многогранников оставляют в покое, по меньшей мере, одну точку (точечные группы).

**Винтовая ось и плоскость скользящего отражения.** Из элементов симметрии бесконечных фигур необязательными для пространственных решеток являются винтовые оси и плоскость скользящего отражения. Винтовая ось есть прямая, с которой мы связываем симметрическое преобразование, состоящее из вращения вокруг оси на угол

$\frac{2\pi}{n}$  и перемещения  $a$  вдоль оси. Для винтовых осей пространственных решеток число  $n$  (порядок оси) может быть равно только 2, 3, 4 и 6, а перемещение  $a$  всегда конечно (рис. 227). Бесконечная фигура, имеющая винтовую ось симметрии, должна приходить в совмещение сама с собой в результате последовательно произведенных поворотов на требуемый угол и определенного перемещения вдоль оси.

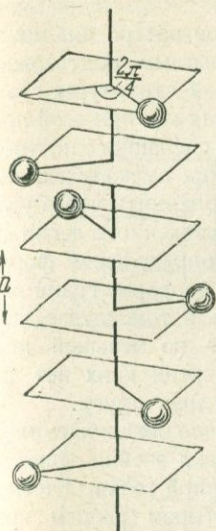


Рис. 227. Винтовая ось симметрии четвертого порядка.

С плоскостью скользящего отражения мы связываем симметрическую операцию, состоящую из отражения фигуры в плоскости и последующего перемещения отраженной фигуры вдоль плоскости. Часто смешивают скользящее отражение с операцией винтовой оси второго порядка. Разница между обоими симметрическими преобразованиями становится ясной из рассмотрения рис. 228. Элементом двух бесконечных

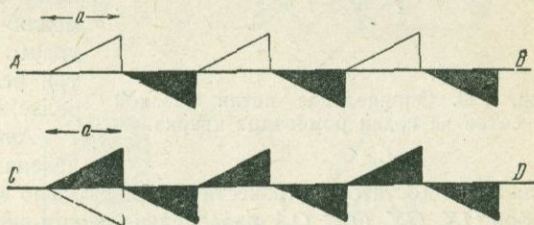


Рис. 228. Винтовая ось второго порядка  $AB$  и плоскость скользящего отражения  $CD$ .

фигур, показанных на этом рисунке, взят картонный треугольник, выкрашенный с одной стороны в черный и с другой — в белый цвета. Операция винтовой оси  $AB$ , лежащей в плоскости чертежа, поворачивает треугольник по очереди черной и белой стороной к наблюдателю, тогда как скользящее отражение в плоскости  $CD$ , перпендикулярной к плоскости чертежа, оставляет треугольники ориентированными к наблюдателю одинаково окрашенными сторонами. Треугольники, расположенные вдоль винтовой оси, конгруэнтны друг другу; треугольники, расположенные вдоль плоскости скользящего отражения, зеркально равны друг другу.

**Определение формы ячейки решетки и петли сетки.** В результате измерения кристалла на гониометре может быть определена только форма, но не размеры ячейки решетки, лежащей в основе внутренней структуры кристалла. В общем случае это будет форма сложной ячейки. Что касается размеров ячейки, то они, как увидим далее, определяются с помощью рентгеновых лучей. То же можно утверждать и относительно петли сетки.

Покажем на примере, как производится определение формы петли плоской сетки, если известна форма грани кристалла. На рис. 229

изображена пунктиром одна из реальных граней ромбоэдра кварца. Возьмем произвольную точку  $O$  и проведем через нее пучок прямых параллельных ребрам грани. Две из этих прямых  $OX$  и  $OY$  примем за оси сетки, а на третьей  $OA$  отметим произвольно узел сетки  $a$ .

Этими данными определяется вся сетка, а следовательно, и ее петля.

Указанное построение может служить опытным подтверждением сетчатой структуры грани кристалла, так как при всей произвольности сделанного построения все линии пучка обязательно будут проходить через узлы сетки. Из изложенного легко видеть, что определение формы петли сетки по форме грани возможно лишь в том случае, если грань имеет по меньшей мере три ребра, среди коих нет параллельных друг другу.

Аналогично может быть определена и форма ячейки решетки.

Рис. 229. Определение петли плоской сетки на грани ромбоэдра кварца.

Для этого достаточно провести из произвольно выбранной точки  $O$  четыре ребра  $OX$ ,  $OY$ ,  $OZ$ ,  $OA$  параллельно каким-либо четырем ребрам кристалла, отметить на ребре  $OA$  произвольную точку  $a$  и, приняв ее за конец диагонали параллелепипеда, построить самую ячейку и отвечающую ей решетку (рис. 230). Проредав это построение, можно убедиться, что все другие ребра кристалла будут параллельны рядам решетки, а все грани кристалла — параллельны ее сеткам.

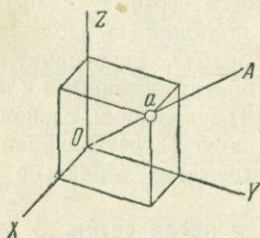


Рис. 230. Построение ячейки решетки.

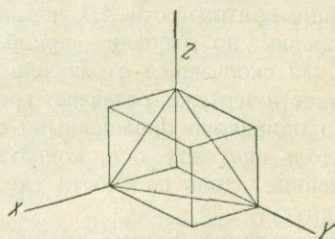


Рис. 231. К вопросу об определении формы ячейки.

На практике приходится иметь дело не с ребрами, а с гранями кристалла. Измерив углы между какими-либо четырьмя гранями кристалла, нетрудно по ним построить сначала тетраэдр, а затем и параллелепипед (рис. 231). Выбор четырех граней в этом случае ограничивается только одним условием, чтобы в одной зоне было не более двух граней.

**Сингонии пространственных решеток.** Все узлы данной пространственной решетки имеют одинаковую точечную симметрию, характеризующую совокупностью пересекающихся в них элементов симметрии. По симметрии узлов пространственные решетки могут быть разделены на семь категорий, называемых *сингониями решеток*.

К *кубической сингонии* принадлежат решетки, узлы которых имеют наивысшую симметрию куба  $6/4$ ; эти решетки могут быть разделены на ячейки, имеющие форму куба (рис. 232, *a*). В решетке тетрагональной

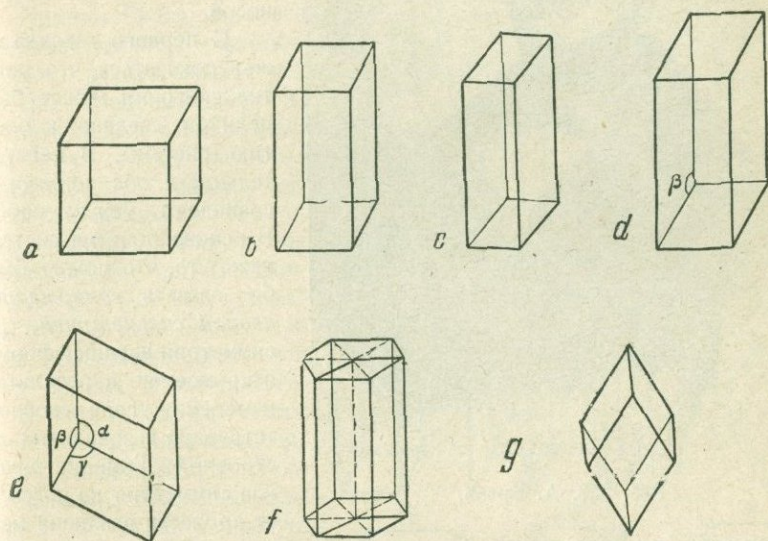


Рис. 232. Формы ячеек пространственных решеток:  
*a* — кубической сингонии, *b* — тетрагональной, *c* — ромбической, *d* — моноклинной, *e* — триклинной, *f* — гексагональной и *g* — тригональной.

сингонии узлы имеют симметрию  $m\cdot 4:m$ ; эти решетки могут быть разделены на ячейки, имеющие ту же симметрию и форму комбинации тетрагональной призмы с пинакоидом (рис. 232, *b*). Решетки *ромбической сингонии* имеют узлы, обладающие симметрией  $m\cdot 2:m$ ; эти решетки могут быть разделены на ячейки, имеющие ту же симметрию и вид комбинации трех пинакоидов (рис. 232, *c*). В решетках *моноклинной сингонии* узлы имеют симметрию  $2:m$ ; ячейка может быть выбрана в форме параллелепипеда (комбинации пинакоидов) с углами  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta \neq 90^\circ$ , обладающего той же симметрией (рис. 232, *d*). В решетках *триклинной сингонии* узлы имеют симметрию  $\bar{2}$ ; ячейка имеет ту же симметрию и форму косоугольного параллелепипеда (рис. 232, *e*). В решетках *гексагональной сингонии* узлы имеют симметрию  $m\cdot 6:m$  (рис. 232, *f*). В решетках *тригональной сингонии* узлы имеют симметрию  $\bar{6}\cdot m$ ; ячейка имеет ту же симметрию и форму ромбоэдра (рис. 232, *g*).

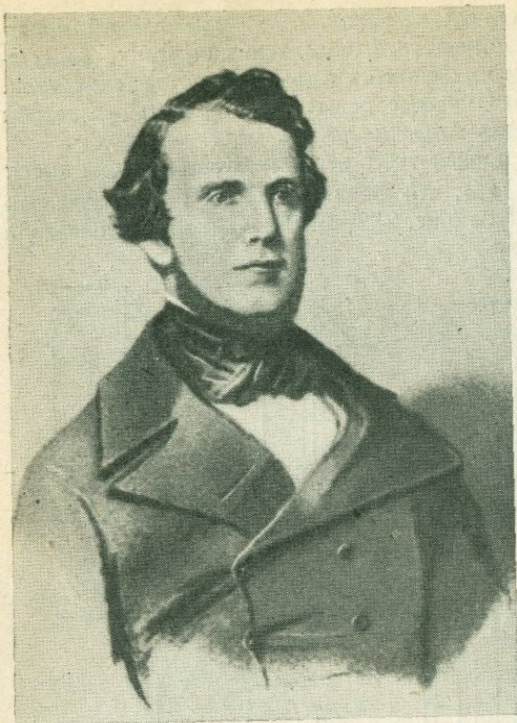


Рис. 233. А. Бравэ.

Пространственные решетки целесообразнее рассматривать не как совокупность выполняющих пространство параллелепипедов, а как систему узлов, выводимых из четырех заданных точек с помощью операции конечных переносов.

С первого взгляда может показаться, что понятие сингонии может быть целиком сведено к понятию системы. В действительности оба понятия не совпадают между собой. В основе понятия системы лежит то, что можно было бы назвать *гониметрической симметрией*, т. е. симметрия внешней формы, вскрываемая в результате измерения углов основного тетраэдра и зональных построений. Гониметрическая симметрия не позволяет провести различия между

гексагональными и тригональными кристаллами, так как и те и другие кристаллы имеют один и тот же комплекс возможных граней. Понятие сингонии имеет в основе чисто структурный признак симметрии узла решетки.

Детальное исследование обоих понятий приводит к следующим выводам. Кристаллы всех систем, кроме гексагональной, принадлежат к сингонии того же названия; другими словами, кристаллы кубической системы принадлежат к кубической сингонии, кристаллы тетрагональной системы — к тетрагональной сингонии и т. д. Кристаллы гексагональной системы могут принадлежать либо к гексагональной сингонии, либо к тригональной сингонии. Наиболее интересным и важным выводом из рассмотрения обоих понятий следует считать то, что кристаллы, принадлежащие к точечным группам  $\bar{6} \cdot m$ ;  $3 \cdot 2$ ;  $3 \cdot m$ ;  $3 \cdot \bar{6}$ , т. е. кристаллы, причисляемые обычно к тригональной сингонии, в действительности могут иметь либо гексагональную, либо тригональную решетку; принадлежность этих кристаллов к гексагональной или тригональной сингонии решается всякий раз конкретно из рассмотрения структуры, если она известна.

**Четырнадцать решеток Бравэ.** Бравэ (рис. 233) установил, что существует 14 типов решеток, отличающихся по симметрии. Говоря

о симметрии решеток, мы имеем в виду все имеющиеся в них элементы симметрии, а не только элементы точечных групп, как это мы делали для установления различия между решетками по сингонии. В одной сингонии может быть несколько решеток Бравэ. Сам Бравэ построил свои решетки, исходя из других представлений, так как тогда (1855 г.) еще не были известны все элементы симметрии бесконечных фигур.

Решетки Бравэ, как и все пространственные решетки, следует рассматривать как системы точек, выводимых из четырех произвольно выбранных точек путем конечных переносов, но можно для удобства обозрения трактовать решетки Бравэ и как совокупности параллелепипедальных ячеек, не забывая при этом о вспомогательной роли проводимых для этой цели прямых и плоскостей.

В частности, для этого могут быть использованы семь ячеек (см. рис. 232) с дополнительными узлами в середине граней или в центре фигур.

Как видно из рис. 234, существуют три решетки Бравэ кубической сингонии; одна — гексагональной сингонии, две — тетрагональной, одна — тригональной, четыре — ромбической, две — моноклинной и одна триклинной сингонии.

Для иллюстрации того, что среди решеток Бравэ нет решеток одинаковой симметрии, сравним между собой три решетки кубической сингонии: простую, центрированную и гранецентрированную. Если спроектировать все три решетки на плоскость, перпендикулярную к осям симметрии четвертого порядка, то получим картину, показанную отдельно на рис. 235. Белыми кружками показаны узлы решеток, расположенные выше плоскости чертежа на расстоянии, равном половине ребра кубической ячейки; черными кружками показаны узлы решетки, расположен-

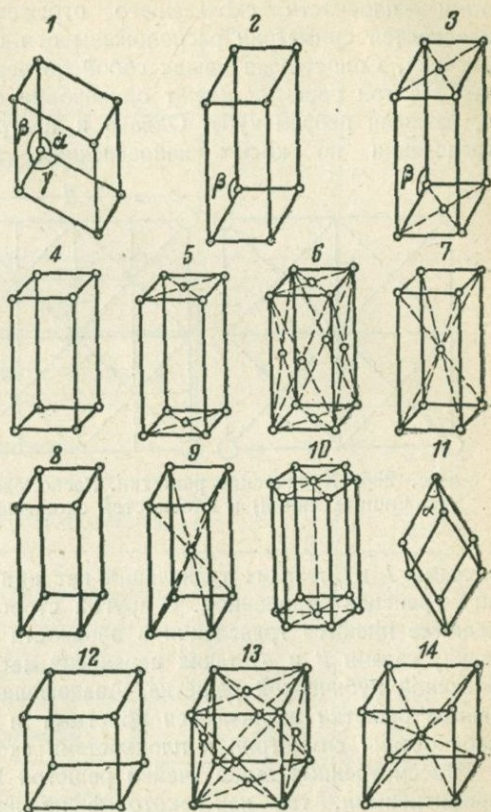


Рис. 234. Четырнадцать решеток Бравэ:

1 — триклинная, 2 — примитивная моноклинная, 3 — базоцентрированная моноклинная, 4 — примитивная ромбическая, 5 — базоцентрированная ромбическая, 6 — гранецентрированная ромбическая, 7 — центрированная ромбическая, 8 — примитивная тетрагональная, 9 — центрированная тетрагональная, 10 — гексагональная, 11 — тригональная, 12 — примитивная кубическая, 13 — гранецентрированная кубическая, 14 — центрированная кубическая. На рисунке отмечены только углы, которые отличаются от  $90^\circ$ .

ные в плоскости чертежа. Последняя во всех трех случаях является плоскостью симметрии решеток, поэтому ниже плоскости чертежа расположение узлов будет такое же, как и выше нее. Сплошными линиями обозначены плоскости симметрии, перпендикулярные к чертежу, пунктирными — плоскости скользящего отражения. В линиях пересечения плоскостей симметрии расположены оси симметрии, не показанные на рисунке. Сопоставляя между собой три чертежа (рис. 235), легко видеть, что все три решетки имеют одинаковые оси переносов с трансляциями  $a$ , равными ребрам куба. Однако в центрированной решетке имеются трансляции по косым направлениям, равные расстоянию между

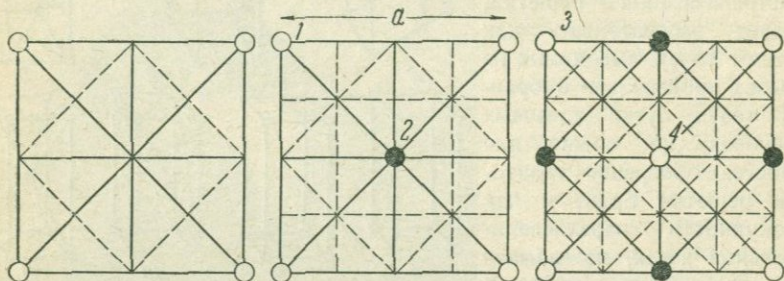


Рис. 235. Кубические решетки. Расположение плоскостей симметрии (сплошные линии) и плоскостей скользящего отражения (пунктир).

точками 1 и 2; таких трансляций нет ни в простой кубической решетке, ни в гранецентрированной. С другой стороны, в гранецентрированной решетке имеются трансляции в плоскости чертежа, равные расстоянию между узлами 3 и 4; таких переносов нет ни в простой, ни в центрированной кубической решетке. Аналогично можно убедиться, что указанные решетки различаются простыми и винтовыми осями, а также плоскостями симметрии и плоскостями скользящего отражения.

Рассмотренные выше ячейки решеток Бравэ, вообще, не являются примитивными, так как некоторые из них содержат дополнительные узлы на гранях и в центре. Замена сложных ячеек примитивными приводит к изменению симметрии решеток, если последние трактуются как системы параллелепипедов, а не как системы точек. Это можно видеть на примере гранецентрированной кубической решетки, в которой примитивный параллелепипед, как бы он ни был выбран, никогда не будет иметь симметрии куба; в частном случае он может иметь форму ромбоэдра и отвечающую ему симметрию (рис. 236).

В заключение приводим список обозначений решеток Бравэ по Шенфлису и по системе „Интернациональных таблиц“ (табл. 21).

**Об ограниченности порядка осей в решетках.** В основу вывода 32 групп симметрии мы положили утверждение о невозможности для кристаллических многогранников иных осей симметрии кроме осей 1-го, 2-го, 3-го, 4-го и 6-го порядка (стр. 69). Здесь мы можем показать, что это утверждение есть простое следствие решетчатого строения кристаллов.

## Решетки Бравэ

Сингонии и постоянные кристалла	Тип ячейки	Интернациональные обозначения	Обозначения по Шенфлису
Триклинная $a \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ ; $a \neq b \neq c$	Примитивная	$P$	$\Gamma_{tr}$
Моноклинная $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ; $\beta \neq 90^\circ$ $a \neq b \neq c$	Примитивная	$P$	$\Gamma_m$
	Базоцентрированная	$C$	$\Gamma'_m$
Ромбическая $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ; $a \neq b \neq c$	Примитивная	$P$	$\Gamma_o$
	Базоцентрированная	$C$	$\Gamma'_o$
	Гранецентрированная	$F$	$\Gamma''_o$
	Центрированная	$J$	$\Gamma'''_o$
Тетрагональная $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = b \neq c$	Примитивная	$P$	$\Gamma_t$
	Центрированная	$J$	$\Gamma'_t$
Гексагональная $\alpha = \beta = 90^\circ$ ; $\gamma = 120^\circ$ ; $a = b \neq c$	Базоцентрированная	$C$	$\Gamma_h$
Тригональная $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ ; $a = b = c$	Примитивная	$P$ или $R$	$\Gamma_{rh}$
Кубическая $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ; $a = b = c$	Примитивная	$P$	$\Gamma_c$
	Гранецентрированная	$F$	$\Gamma'_c$
	Центрированная	$J$	$\Gamma''_c$

Сначала докажем, что в пространственных решетках не может быть осей симметрии (простых, зеркальных и винтовых) пятого порядка. Пусть  $A$  есть перпендикулярная к чертежу ось пятого порядка и  $B_1$  — ближайший к оси узел пространственной решетки (рис. 237). Поворотами на пятую часть окружности вокруг оси из точки  $B_1$  выведем точки  $B_2, B_3, B_4, B_5$ , которые будут расположены по вершинам правильного пятиугольника. Мы знаем, что для построения плоской сетки достаточно трех узлов. Пусть этими узлами будут  $B_1, B_2, B_3$ ; построив по этим узлам петлю сетки, получим новый узел  $B_6$ , который будет расположен ближе к оси, чем узел  $B_1$ , что противоречит условию. Следовательно, нельзя построить решетки с простой осью пятого порядка.

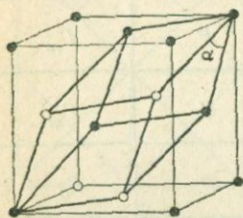


Рис. 236. Элементарному гранецентрированному кубу соответствует примитивный параллелепипед, имеющий форму острого ромбоэдра.

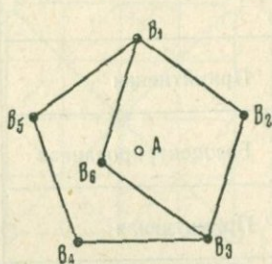


Рис. 237. Чертеж к доказательству невозможности в решетках осей пятого порядка.

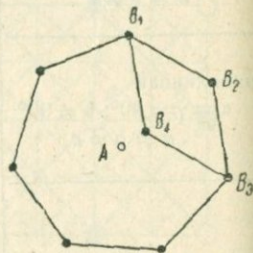


Рис. 238. Чертеж к доказательству невозможности в решетках осей порядка выше шестого.

Доказательство может быть распространено и на винтовую ось симметрии. В этом случае точки  $B_1, B_2, B_3, B_4, B_5$  следует представлять себе расположенными по винтовой линии на разных расстояниях от плоскости чертежа, но на одинаковых расстояниях от оси  $A$ . Плоскость параллелограмма теперь не параллельна плоскости чертежа, но точка  $B_6$  опять будет расположена ближе к оси, чем точка  $B_1$ , что противоречит условию.

Доказанное будет справедливо и в отношении зеркальной оси пятого порядка, поскольку этот элемент симметрии может быть разложен на простую ось пятого порядка и центр симметрии.

Аналогично может быть доказано, что в пространственных решетках не могут существовать оси порядка выше шести. Если решетка имеет такую ось, то ближайшие к оси узлы решетки располагаются по вершинам правильного многоугольника с числом сторон больше шести, и четвертая вершина  $B_4$  параллелограмма, построенного на трех соседних узлах  $B_1, B_2, B_3$  многоугольника, должна находиться внутри него, т. е. ближе вершин многоугольника, что невозможно по условию (рис. 238). Заметим, что в случае оси шестого порядка узел  $B_4$  совпадает с осью, что не противоречит условию; поэтому ось шестого порядка в решетках существовать может, что мы уже и знаем из предыдущего. Невозможность винтовых и зеркальных осей порядка выше шести доказывается тем же способом и на том же чертеже; только в этом

случае узлы  $B_1, B_2 \dots$  следует представлять себе расположенными не в одной плоскости.

**Аналитическая геометрия пространственной решетки.** Символ узла. Координаты  $x, y, z$  любого узла решетки выражаются целыми числами  $R_1, R_2, R_3$  осевых единиц  $a, b, c$ :

$$x = R_1 a; \quad y = R_2 b; \quad z = R_3 c.$$

Числа  $B_1, B_2, B_3$  называются *числовыми координатами* точки; они могут быть положительными, отрицательными и равными нулю; поставленные в двойные прямые скобки числовые координаты образуют символ узла  $[[R_1 R_2 R_3]]$ .

Проводя прямую через начало координат и данный узел  $[[R_1 R_2 R_3]]$ , получим один из бесчисленных рядов решетки. Разделив числа  $R_1, R_2, R_3$  на общий наибольший делитель  $M$ , получим координаты  $r_1, r_2, r_3$  узла в ряду, ближайшего к началу координат. Числом  $M$  определяется номер узла в ряду при отсчете от начала координат.

*Символ и уравнение ряда.* Числами  $r_1, r_2, r_3$  определяется не только положение узла, но и направление ряда, проходящего через начало координат и точку  $[[r_1, r_2, r_3]]$ , а одновременно и направление всех рядов, параллельных данному. Числа  $r_1, r_2, r_3$ , поставленные в прямые скобки, образуют символ ряда  $[r_1, r_2, r_3]$ . Уравнение этого ряда имеет вид:

$$x:y:z = r_1 a : r_2 b : r_3 c. \quad (1)$$

*Параметр ряда.* Отрезок прямой, соединяющей начало координат с узлом  $[[r_1 r_2 r_3]]$ , т. е. параметр  $P$  ряда  $[r_1 r_2 r_3]$ , можно рассматривать как геометрическую сумму векторов  $r_1 a, r_2 b, r_3 c$ . Величина параметра  $P$  может быть вычислена, если известны числовые координаты  $r_1, r_2, r_3$  и константы решетки  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ , по формуле:

$$P = r_1^2 a^2 + r_2^2 b^2 + r_3^2 c^2 + 2bc r_2 r_3 \cos \alpha + 2ca r_3 r_1 \cos \beta + 2abr_1 r_2 \cos \gamma. \quad (2)$$

*Уравнение сетки.* Все точки плоской сетки лежат в одной плоскости и поэтому должны удовлетворять уравнению плоскости; обратное утверждение неверно, так как не все точки плоскости являются одновременно узлами сетки. Уравнение сетки поэтому должно иметь вид специализированного уравнения плоскости:

$$x \frac{p_1}{a} + y \frac{p_2}{b} + z \frac{p_3}{c} = M. \quad (3)$$

В этом уравнении  $p_1, p_2, p_3$  обозначают индексы плоскости, а  $M$  — положительное целое число.

При постоянном  $M$  уравнение выражает одну определенную сетку, при переменном  $M$  — семейство параллельных сеток. При  $M=0$  плоскость сетки проходит через начало координат; при  $M=1$  уравнение выражает сетку, ближайшую к параллельной сетке, проходящей через начало координат. Вообще  $M$  есть порядковый номер сетки семейства

при отсчете от начала координат. Так как параллельные сетки во всех отношениях одинаковы, если не считать их различия по положению в пространстве, то в качестве представителя семейства сеток может быть выбрана любая из них: обыкновенно для этой цели берут нулевую или первую сетку, т. е. сетки, выражаемые уравнениями:

$$x \frac{p_1}{a} + y \frac{p_2}{b} + z \frac{p_3}{c} = 0, \quad (4)$$

$$x \frac{p_1}{a} + y \frac{p_2}{b} + z \frac{p_3}{c} = 1. \quad (5)$$

Первая сетка отсекает от координатных осей отрезки  $A, B, C$ , называемые *параметрами грани* ( $p_1, p_2, p_3$ ). Связь между параметрами сетки, параметрами решетки и индексами грани выражается равенствами

$$A = \frac{a}{p_1}; \quad B = \frac{b}{p_2}; \quad C = \frac{c}{p_3}. \quad (6)$$

*Закон зон.* Если нулевая сетка

$$x \frac{p_1}{a} + y \frac{p_2}{b} + z \frac{p_3}{c} = 0 \quad (7)$$

проходит через два ряда:

$$x:y:z = r_1 a : r_2 b : r_3 c, \quad (8)$$

$$x:y:z = r'_1 a : r'_2 b : r'_3 c, \quad (9)$$

то должно иметь место соотношение:

$$p_1 : p_2 : p_3 = (r_2 r'_3 - r'_2 r_3) : (r_3 r'_1 - r'_3 r_1) : (r_1 r'_2 - r'_1 r_2), \quad (10)$$

выражающее закон зон (стр. 96). Это соотношение получается исключением неизвестных  $x, y, z$  из трех уравнений (7), (8), (9).

Обратно, если две нулевых плоскости ( $p_1 p_2 p_3$ ) и ( $p'_1 p'_2 p'_3$ ) проходят через одно ребро [ $r_1 r_2 r_3$ ], то должно быть справедливо соотношение:

$$r_1 : r_2 : r_3 = (p_2 p'_3 - p'_2 p_3) : (p_3 p'_1 - p'_3 p_1) : (p_1 p'_2 - p'_1 p_2). \quad (11)$$

Наконец, если плоскость ( $p_1 p_2 p_3$ ) проходит через ребро [ $r_1 r_2 r_3$ ], то должно иметь место равенство

$$r_1 p_1 + r_2 p_2 + r_3 p_3 = 0. \quad (12)$$

*Объем параллелепипеда решетки* может быть вычислен по формуле:

$$\begin{aligned} v &= abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma} = \\ &= 2abc \sqrt{\sin s \sin (s - \alpha) \sin (s - \beta) \sin (s - \gamma)}, \end{aligned} \quad (13)$$

где

$$s = \frac{\alpha + \beta + \gamma}{2}.$$

**Обратная решетка.** При изучении структуры кристаллов полезно пользоваться представлением о так называемой *обратной решетке*, которая определенным образом связана с обыкновенной, или прямой решеткой. Пусть прямая решетка задана постоянными  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ , отнесенными к системе координат  $X, Y, Z$ , а обратная решетка — соответственно постоянными  $a_0, b_0, c_0, \alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ , отнесенными к системе координат  $X_0, Y_0, Z_0$ .

Обратная решетка определяется двумя условиями:

1. Координатные оси обратной решетки перпендикулярны к соответствующим координатным плоскостям прямой решетки, т. е.

$$X_0 \perp YZ; \quad Y_0 \perp XZ; \quad Z_0 \perp XY.$$

2. Осевые единицы обратной решетки равны обратным величинам межплоскостных расстояний перпендикулярных сеток прямой решетки, т. е.

$$a_0 = \frac{1}{d_{(100)}}; \quad b_0 = \frac{1}{d_{(010)}}; \quad c_0 = \frac{1}{d_{(001)}}. \quad (14)$$

Этими условиями устанавливается взаимная связь между обеими решетками и определяются их свойства. Опуская доказательства, перечислим главнейшие взаимные свойства обеих решеток:

1. Объем обратной решетки равен обратному объему прямой решетки:

$$v_0 = \frac{1}{v}. \quad (15)$$

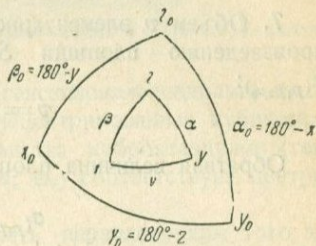


Рис. 239. Взаимоотношение прямой и обратной решеток.

2. Межплоскостные расстояния прямой решетки вычисляются по формуле:

$$d_{(100)} = a \cos (XX_0); \quad d_{(010)} = b \cos (YY_0); \quad d_{(001)} = c \cos (ZZ_0). \quad (16)$$

3. Параметры одной решетки вычисляются по параметрам другой по формулам:

$$\left. \begin{aligned} a_0 &= \frac{1}{a \cos (XX_0)}; & b_0 &= \frac{1}{b \cos (YY_0)}; & c_0 &= \frac{1}{c \cos (ZZ_0)}; \\ a &= \frac{1}{a_0 \cos (XX_0)}; & b &= \frac{1}{b_0 \cos (YY_0)}; & c &= \frac{1}{c_0 \cos (ZZ_0)}. \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

4. Углы между соответственными координатными осями обеих решеток вычисляются по формулам:

$$\left. \begin{aligned} v &= abc \sin \alpha \cdot \cos (XX_0); \\ v &= abc \sin \beta \cdot \cos (YY_0); \\ v &= abc \sin \gamma \cdot \cos (ZZ_0). \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

5. Соотношение между углами обеих решеток показано на рис. 239, изображающем обе системы координат в проекции на сферу; выходы осей представлены точками, и плоские углы между осями — дугами сферических треугольников. Для вычисления двугранных углов между

координатными плоскостями служат формулы сферической тригонометрии, например угол  $X$ , т. е. угол между плоскостями  $XY$  и  $XZ$  вычисляется по такой формуле:

$$\cos \alpha = \cos \beta \cos \gamma + \sin \beta \sin \gamma \cos X. \quad (19)$$

6. Расстояние  $d_{(p_1 p_2 p_3)}$  между двумя ближайшими параллельными сетками символа  $(p_1 p_2 p_3)$  может быть вычислено по формуле:

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{d_{(p_1 p_2 p_3)}}\right)^2 &= \left(\frac{1}{d_{(100)}}\right)^2 p_1^2 + \left(\frac{1}{d_{(010)}}\right)^2 p_2^2 + \left(\frac{1}{d_{(001)}}\right)^2 p_3^2 + \\ &+ 2 \left(\frac{1}{d_{(100)}}\right) \left(\frac{1}{d_{(010)}}\right) p_1 p_2 \cos X_0 Y_0 + 2 \left(\frac{1}{d_{(010)}}\right) \left(\frac{1}{d_{(001)}}\right) p_2 p_3 \cos Y_0 Z_0 + \\ &+ 2 \left(\frac{1}{d_{(100)}}\right) \left(\frac{1}{d_{(001)}}\right) p_1 p_3 \cos X_0 Z_0. \end{aligned} \quad (20)$$

7. Объем  $v$  элементарного параллелепипеда прямой решетки равен произведению площади  $S_{(p_1 p_2 p_3)}$  одной из его граней на высоту  $d_{(p_1 p_2 p_3)}$ :

$$v = S_{(p_1 p_2 p_3)} \cdot d_{(p_1 p_2 p_3)}. \quad (21)$$

Обратная величина площади параллелограмма сетки

$$\sigma_{(p_1 p_2 p_3)} = \frac{1}{S_{(p_1 p_2 p_3)}} \quad (22)$$

носит название ретикулярной плоскости. Так как объем элементарного параллелепипеда для данной решетки есть величина постоянная, не зависящая от способа выбора ребер параллелепипеда, то мерой ретикулярной плотности данной сетки служит величина  $d_{(p_1 p_2 p_3)}$ , так как

$$\sigma_{(p_1 p_2 p_3)} = \frac{d_{(p_1 p_2 p_3)}}{v}. \quad (23)$$

**Параллелоэдры.** Параллелоэдрами называются одинаковые выпуклые многогранники, целиком выполняющие пространство в параллельном положении. Теория параллелоэдров была создана Е. С. Федоровым в конце XIX века. Параллелоэдры имеют всегда попарно равные и параллельные грани. Грани у параллелоэдров могут быть либо четырехугольными, либо шестиугольными. Существенно различаются параллелоэдры числом пар граней. По этому признаку можно выделить четыре основных типа параллелоэдров с тремя, четырьмя, шестью и семью парами параллельных граней. Называются они соответственно трипараллелоэдрами, тетрапараллелоэдрами, гексапараллелоэдрами и гептапараллелоэдрами. Наиболее симметричные основные параллелоэдры показаны на рис. 240. Все другие параллелоэдры могут быть получены из наиболее симметричных основных параллелоэдров путем однородной деформации, т. е. растяжениями и сдвигами.

Параллелоэдр выражает собой форму и величину пространства, приходящегося на каждый узел решетки. Представить себе, как выполняется пространство кубами, — просто; взяв центры тяжести таких

кубов и отбросив затем самые кубы, мы получим простую кубическую решетку. Выполнение пространства гексагональными призмами (тетрапараллелоэдрами) показано на рис. 241, *a*. Взяв центры тяжести этих призм, мы придем к гексагональной решетке (рис. 241, *b*). Выполнение

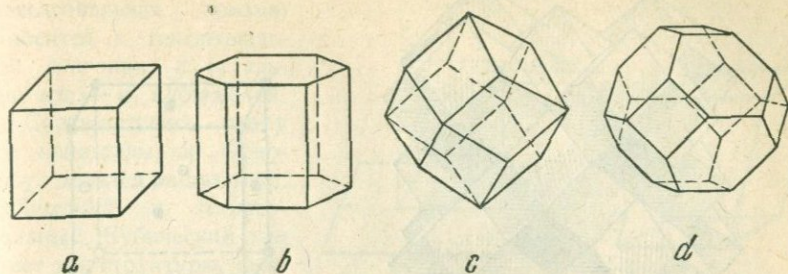


Рис. 240. Наиболее симметричные параллелоэдры:

*a* — трипараллелоэдр; *b* — тетрапараллелоэдр, *c* — гексапараллелоэдр, *d* — гептапараллелоэдр.

пространства ромбическими додекаэдрами (гексапараллелоэдрами) показано на рис. 242, *a*; ему соответствует гранецентрированная кубическая решетка (рис. 242, *b*). Выполнение пространства кубооктаэдрами (гептапараллелоэдрами) показано на рис. 243, *a*; ему соответствует центрированная решетка (рис. 243, *b*).

Другим решеткам Бравэ будут отвечать параллелоэдры того же типа, т. е. с тремя, четырьмя, шестью и семью парами параллельных граней, но эти параллелоэдры будут менее симметричны, чем только что описанные. Так, тетрагональной решетке будет отвечать параллелоэдр в форме тетрагональной призмы. Он

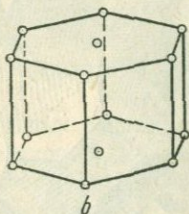
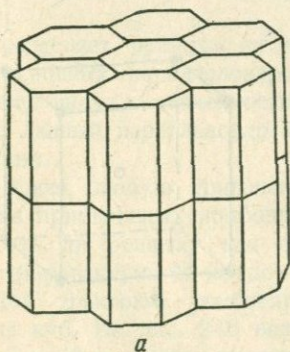


Рис. 241.

*a* — выполнение пространства гексагональными призмами, *b* — соответствующая решетка.

может быть получен из куба путем деформации последнего (растяжения или сжатия) вдоль оси четвертого порядка. Ромбоэдр же получится в результате деформации куба по тройной оси и т. д.

Тетрагональный параллелоэдр можно превратить в ромбический путем растяжения (сжатия) в направлении, перпендикулярном к грани

призмы. К ромбическому параллеледру мы придем также и от гексагональной призмы, растягивая или сжимая ее по одной из осей второго порядка, перпендикулярной к оси шестого порядка. От ромби-

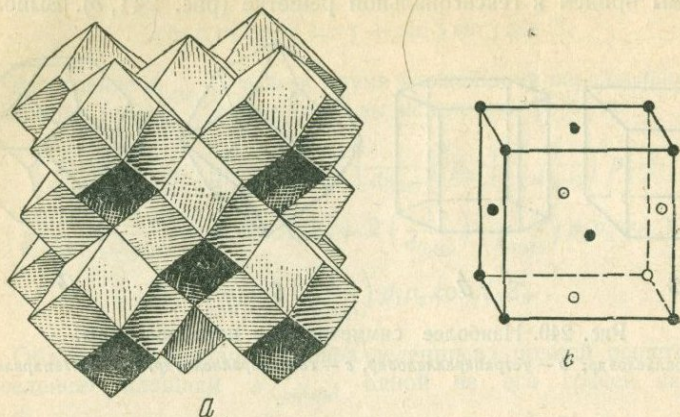


Рис. 242.

*a* — выполнение пространства ромбическими додекаэдрами, *b* — соответствующая решетка.

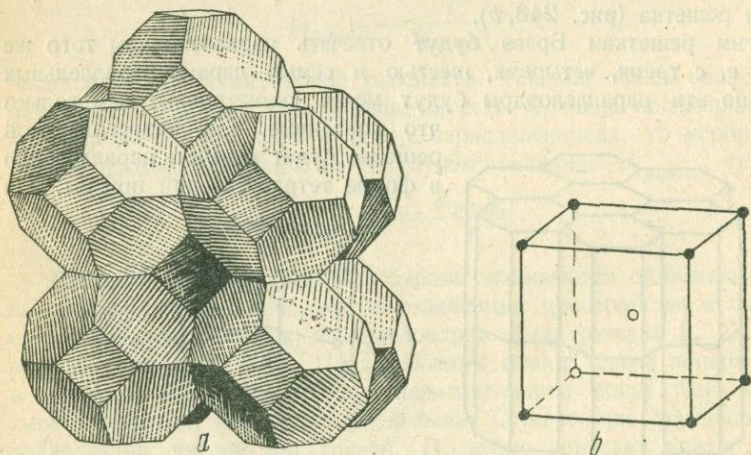


Рис. 243.

*a* — выполнение пространства кубооктаэдрами, *b* — соответствующая решетка.

ческого параллеледра к моноклинному можно прийти в результате сдвига, что схематически показано на рис. 244.

Для превращения моноклинного параллеледра в триклинный необходим второй сдвиг под некоторым углом к первому. В результате всех этих сдвигов и растяжений мы сможем перейти от куба к триклинному косоугольному параллелепипеду (рис. 245).

Из сказанного ясно, что все решетки тетрагональной, тригональной, ромбической, моноклинной и триклинной сингоний являются подчиненными четырем наиболее симметричным параллеледромам. Из этих четырех параллеледромов один (гексагональная призма) относится к гексагональной сингонии, а остальные три — к кубической.

Соответственно этому все кристаллы, по Федорову, делятся на два типа: *кубический* и *гексагональный*. Кубический тип имеет три структуры, каждая из которых может встретиться у кристаллов, деформированных по оси третьего или четвертого порядка (тригональных или тетрагональных). Таким образом кубический тип кристаллов делится на шесть групп. Из этих групп, а также из гексагонального типа, в результате дальнейших деформаций, выводятся решетки низших сингоний.

**Классификация формы решеток по Е. С. Федорову.**<sup>1</sup> На основании теории параллеледромов Федоров дает новую, более подробную, чем у Бравэ, классификацию решеток (рис. 246), рассматривая каждую решетку как деформированную решетку кубической или гексагональной сингонии.

Он разделяет решетки на четыре вида в соответствии с четырьмя видами основных параллеледромов. Данная решетка относится к тому или иному виду в зависимости от того, из какого основного параллеледрона данный параллеледрон может быть получен путем минимальной деформации.

По Бравэ, любую тригональную решетку следует считать составленной из примитивных ромбоэдров, по Федорову же, не безразлично — истолковать ли решетку как примитивную, центрированную или как гранецентрированную. В каждом конкретном случае следует разобраться, при какой трактовке ромбоэдр элементарной ячейки будет наиболее похож на куб. Из рис. 246 видно, что получается 37 видов решеток. Около каждой решетки поставлена цифра, соответствующая номеру решетки Бравэ на рис. 234. В скобках помещены структуры, не отличающиеся от нижестоящих. Классификация Федорова выгодно отличается от всех других тем, что она выявляет органическую взаимную связь всех решеток друг с другом и устраняет резкие границы между кристаллами разных сингоний.

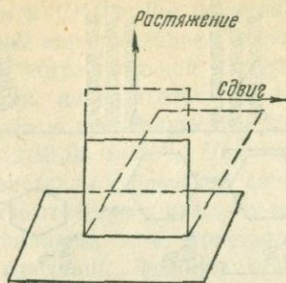


Рис. 244. Превращение симметричного параллеледрона в менее симметричный посредством растяжения и сдвига.

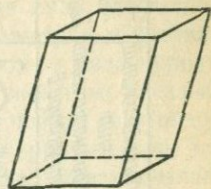


Рис. 245. Наиболее симметричный трипараллеледр.

<sup>1</sup> Изложено по В. В. Доливо-Добровольскому.

Кубический тип			Гексагональный тип	Характер деформации
Примитивная структура $P$ (Гексаэдрическая $h$ )	Центрированная структура $J$ (Октаэдрическая $O$ )	Гранецентрированная структура $F$ (Добенаэдрическая $d$ )	Призматическая структура $b$	
<p>Куб 12</p> <p>Тетр. 8</p> <p>Триг. 11</p> <p>Ромб. 4</p> <p>Ромб. 5</p> <p>Мон. 3</p> <p>Мон. 2</p> <p>Мон. 3</p> <p>Мон. 3</p> <p>Трикл. 1</p> <p>Трикл. 1</p> <p>Трикл. 1</p>	<p>Куб 14</p> <p>Тетр. 9</p> <p>Триг. 11</p> <p>Ромб. 6</p> <p>Ромб. 7</p> <p>Мон. 3</p> <p>Мон. 3</p> <p>Мон. 3</p> <p>Мон. 3</p> <p>Трикл. 1</p> <p>Трикл. 1</p> <p>Трикл. 1</p>	<p>Куб 13</p> <p>Тетр. 9</p> <p>Триг. 11</p> <p>Ромб. 6</p> <p>Ромб. 7</p> <p>Мон. 3</p> <p>Мон. 3</p> <p>Мон. 3</p> <p>Мон. 3</p> <p>Трикл. 1</p> <p>Трикл. 1</p> <p>Трикл. 1</p>	<p>Гекс 10</p> <p>Гекс 10</p> <p>Гекс 10</p> <p>Ромб. 5</p> <p>Мон. 3</p> <p>Трикл. 1</p>	<p>Растяжение или сжатие по главной оси</p> <p>Растяжение или сжатие <math>\perp</math> главной оси</p> <p>Сдвиг <math>\perp</math> главной оси</p> <p>Второй сдвиг</p>

Рис. 246. Классификация форм решеток по Е. С. Федорову.

**Кристаллохимический анализ. Закон кристаллографических пределов.** Кристаллохимический анализ есть метод определения вещества по внешней форме его кристаллов. Этот метод был в основном разработан Е. С. Федоровым в 1910 г. Он целиком базируется на естественной классификации форм параллелепедов, изложенной выше.

Кристаллы тригональной, тетрагональной и гексагональной сингоний Федоров называет идеальными; им соответствуют три ряда кристаллов, имеющих тройную, четверную и шестерную оси симметрии и соответственно призмы с углами в  $120, 90$  и  $60^\circ$ . Для каждого ряда принята своя система координат. Кристаллы кубической сингонии тоже идеальны и могут быть с равным правом отнесены к каждому из первых двух рядов.

Изучая неидеальные кристаллы, т. е. кристаллы ромбической, моноклинной и триклинной сингоний, Федоров пришел к заключению, что они приближаются к идеальным. Угол их призмы, точнее угол между гранями главной зоны, играющей в данном случае роль призмы идеальных кристаллов, приблизительно равен соответственным углам идеальных кристаллов. Сама главная ось является здесь тоже лишь приближенно осью симметрии. Половина отклонения угла призмы от  $120$  и  $90^\circ$  или полное отклонение от  $60^\circ$  носят название ромбической аноктогональности. Моноклинной и триклинной аноктогональностью называется угол отклонения главной оси от перпендикулярности к другим координатным осям. *Аноктогональностью* выражается характер деформации параллелепедра. В табл. 22, в левой части, указана величина аноктогональности, в правой — число кристаллов, на которых она наблюдается. Правая часть разбита на три столбца соответственно трем родам аноктогональности.

Таблица 22

Распределение неидеальных кристаллов по величине аноктогональности

Величина аноктогональности	Аноктогональность		
	ромбическая	моноклинная	триклинная
0— $2^\circ$	1912	714	144
2— $4^\circ$	1290	488	141
4— $6^\circ$	1017	433	146
6— $8^\circ$	369	330	93
8— $10^\circ$	29	281	27
10— $12^\circ$	1	214	10
12— $14^\circ$	—	134	—
14— $16^\circ$	—	100	—
16— $18^\circ$	—	53	—
18— $20^\circ$	—	7	—

Цифры табл. 22 очень хорошо подтверждают закон кристаллографических пределов Федорова, который может быть сформулирован так: все кристаллы или идеальны, или близки к ним. Чтобы подчерк-

нуть важность этого закона, достаточно указать, что среди всех изученных кристаллов неидеальные составляют около 80%.

Для определения вещества по таблицам Федорова необходимо:

- 1) измерить несколько кристаллов на гониометре;
- 2) результаты измерения нанести на стереографическую сетку и решить вопрос о принадлежности кристаллов к кубическому или гексагональному типу;
- 3) придать кристаллу федоровскую<sup>1</sup> установку, т. е. определенным образом выбрать оси координат и единичную грань и определить символы граней в новой системе;
- 4) по полученным символам определить структуру в федоровском смысле,<sup>2</sup> а при отклонении граней от идеального положения — величины аноктогональности;
- 5) определить вещество по таблицам.

Путь очень долгий и требующий больших специальных знаний.

В заключение укажем, что кристаллохимический анализ был первым методом, позволившим судить о структуре вещества и доказавшим возможность определения вещества по внешней форме его кристаллов. Благодаря кристаллохимическому анализу была создана естественная классификация кристаллов и подтвержден закон кристаллографических пределов Федорова, при этом была сделана первая серьезная попытка дать правила однозначной установки кристаллов.

Самое нахождение этой правильной установки у Федорова настолько сложно, что требует большого опыта и практически недоступно для лиц, не специализировавшихся в области кристаллографии.

Упростить это нахождение пытался Т. В. Баркер, предложивший давать „однозначную установку“ по „принципу простейших индексов“, согласно которому следует выбирать единичную и координатные (100), (010) и (001) грани так, чтобы остальные грани получили простейшие индексы. После смерти Баркера (1931) его работу продолжали П. Терпстра, И. Гаан, Ж. Мелон, Д. Донней и др. и выпустили (Донней и Мелон) таблицы для определения тетрагональных кристаллов.

Третий метод, разработанный школой Федорова, отличается от предыдущих тем, что при его употреблении нет необходимости находить однозначную установку, и определение ведется непосредственно по углам. Таблицы, служащие для определения, содержат почти все углы, когда-либо замеренные на кристаллах данного вещества, чертежи наиболее часто встречающихся комбинаций простых форм и оптические константы. Кроме того для низших систем в дополнение приводятся вычисленные углы для обликовых (габитусных) граней. Таблицы составлены с тем расчетом, чтобы могли быть максимально использованы данные гониометрического исследования, и самое определение не требует

<sup>1</sup> Е. С. Федоров называл свою установку „правильной“.

<sup>2</sup> Структура, полученная из „правильной“ установки, — лишь *вероятнейшая*; в настоящее же время с помощью рентгеновского анализа определяется структура *достоверная*. Исходя из этой достоверной структуры возможен выбор строго однозначной установки. Эта задача в 1932 г. была разрешена Б. Н. Делоне.

углубленных кристаллографических знаний. В настоящее время выпущены таблицы („Определитель кристаллов“) для определения кристаллов средних систем и продолжается работа над таблицами для низших.

**Топические параметры.** Грот (рис. 247), на основе работ своих предшественников, высказал (1904 г.) общее предположение о том, что число молекул, приходящееся на одну ячейку решетки родственных по химическому составу веществ, одинаково. Отсюда следует, что при сравнении структур этих веществ можно принять молекулярный объем равным объему ячейки:

$$v = \frac{M}{d},$$

где  $v$  — объем ячейки,  $M$  — молекулярный вес,  $d$  — плотность. Зная объем ячейки и ее форму, которая, как мы видели, может быть определена в результате измерения углов кристалла, можно вычислить величины ребер  $\chi$ ,  $\psi$ ,  $\omega$  ячейки; эти величины получили название топических параметров.

В общем случае триклинной сингонии ячейка имеет форму косогоугольного параллелепипеда. Приняв обозначения, указанные на рис. 248, получим для объема параллелепипеда выражение:

$$v = \chi\psi\omega \sin \beta \sin \gamma \sin A. \quad (24)$$

Если отношения  $OH:OF:OI$  выражены через осевые единицы  $a:l:c$ , так что  $\chi:\psi = a$  и  $\omega:\psi = c$ , то топические параметры могут быть вычислены по формулам:

$$\begin{aligned} \psi &= \sqrt[3]{\frac{v}{ac \sin \beta \sin \gamma \sin A}}; \\ \chi &= a\psi = \sqrt[3]{\frac{a^2 v}{c \sin \beta \sin \gamma \sin A}}; \\ \omega &= c\psi = \sqrt[3]{\frac{c^2 v}{a \sin \beta \sin \gamma \sin A}}. \end{aligned} \quad (25)$$

В других сингониях с повышением симметрии формулы для вычисления топических параметров соответственно упрощаются.

Топические параметры оказались очень удобными для сравнения структуры изоморфных солей. В качестве примера рассмотрим изоморф-

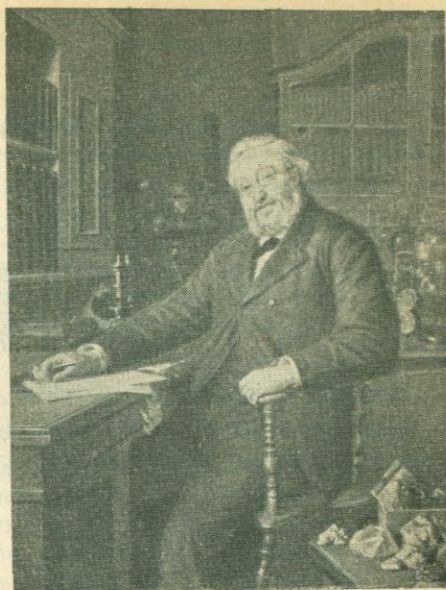


Рис. 247. П. Грот.

ную группу перхлоратов щелочных металлов, кристаллизующихся в ромбической сингонии (Баркер, 1907 г.).

Таблица 23

Топические параметры изоморфной группы перхлоратов

Химическая формула	$a : b : c$	$d$	$v$	$\chi$	$\phi$	$\omega$
$KClO_4$ . . . . .	0.7817:1:1.2792	2.525	54.91	3.736	4.788	6.131
$NH_4ClO_4$ . . . . .	0.7932:1:1.2808	1.952	60.19	3.3896	4.912	6.291
$RbClO_4$ . . . . .	0.7966:1:1.2879	3.014	61.33	3.924	4.926	6.345
$CsClO_4$ . . . . .	0.8173:1:1.2976	3.327	69.84	4.158	5.088	6.602

Как видно из табл. 23, величины молекулярных объемов и топические параметры возрастают с увеличением атомного веса щелочных металлов. Перхлорат аммония по величине молекулярного объема занимает место между калиевой и рубидиевой солями, причем ближе к последней; сказанное должно относиться и к топическим параметрам этого вещества, что и наблюдается на самом деле.

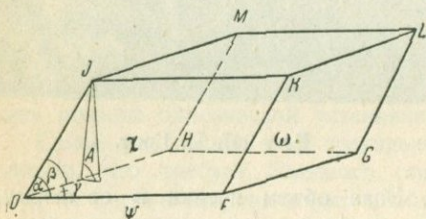


Рис. 248. Топические параметры триклинного кристалла.

Введение топических параметров дало возможность судить не только о размерах кристаллических молекул, но до известной степени и об их пространственном расположении. В некоторых случаях химическое замещение вызывает изменение формы ячейки в определенных направлениях. Пример этого явления, которое Гротом было названо морфотропией,<sup>1</sup> можно найти в гомологическом ряду, исследованном Славиком (1902 г.) (табл. 24).

Таблица 24

Морфотропия гомологов нодистого аммония

	$JN H_4$	$JN(CH_3)_4$	$JN(C_2H_5)_4$	$JN(C_3H_7)_4$
$v$	57.51	108.70	162.91	235.95
$\chi$	3.860	5.319	6.648	6.093
$\phi$	3.860	5.319	6.648	7.851
$\omega$	3.860	3.842	3.686	4.933

<sup>1</sup> В. М. Гольдшмидт в позднее время придает этому термину другой смысл (стр. 223).

Иодистый аммоний кристаллизуется в кубической сингонии, поэтому все топические параметры для него равны. Иодистый тетраметиламмоний и иодистый тетраэтиламмоний кристаллизуются в тетрагональной сингонии. Все три соединения принадлежат к одному морфотропическому ряду. Это доказывается одинаковыми разностями молекулярных объемов между соседними членами ряда, а также правильным увеличением топических параметров  $\chi$  и  $\phi$  при незначительном уменьшении  $\omega$ . Барлоу и Поп расширили учение о топических параметрах, показав на ряде примеров, что при замене в формулах (25) молекулярного объема суммой валентностей атомов, входящих в молекулу, новые топические параметры закономерно изменяются с изменением суммы валентностей для веществ, близких по химическому составу.

### ПЛАСТИЧНОСТЬ И ХРУПКОСТЬ В СВЕТЕ ТЕОРИИ ПРЕРЫВНОГО СТРОЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ

**Скольжение и двойникование.** Деформацией называется всякое изменение формы тела. Деформация может быть *упругой*, если по удалении деформирующих сил тело полностью восстанавливает свою форму, и *пластической*, если по удалении сил изменение формы сохраняется. Деформация может вызываться не только механическими силами, но и другими причинами: нагреванием тела, помещением его в электрическое или магнитное тело и т. д. Деформация *однородна*, если превращает куб, мысленно выделенный в теле, в параллелепипед, шар — в эллипсоид.

Математическая теория всех видов однородной деформации кристаллов, кроме пластической, строится на предположении о непрерывном, сплошном строении материи. Мы познакомимся с этой теорией в IV части, где рассматриваются все свойства кристаллов как непрерывных анизотропных сред. Теоретическая трактовка пластичности кристаллов в основном базируется на представлении о прерывном, решетчатом строении кристаллов и потому относится нами к III части учебника.

Различают два рода пластичности кристаллов: пластичность, обусловленную *скольжением* и пластичность, являющуюся следствием *механического двойникования*. Однородное скольжение в идеальном случае состоит в параллельном перемещении слоев кристалла вдоль одной неподвижной плоскости, называемой *плоскостью скольжения*. Величина перемещения слоя может быть различной в зависимости от величины деформации, но в каждом конкретном случае перемещение слоев пропорционально удалению их от плоскости скольжения. При скольжении частицы кристалла сохраняют свою взаимно-параллельную ориентацию (рис. 249).

При механическом двойниковании перемещение слоев вдоль плоскости двойникования подчиняется тому или иному двойниковому закону; частицы кристалла изменяют свою ориентировку (рис. 250), а именно чаще всего поворачиваются на  $180^\circ$  около нормали к плоскости двойникования или вокруг оси второго порядка двойника.

Направление, в котором происходит перемещение слоев, называется *направлением скольжения*, или *двойникования*. Плоскости и направления скольжения (двойникования) называются *элементами скольжения* (двойникования).

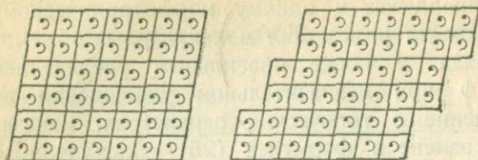


Рис. 249. Модель идеального скольжения.

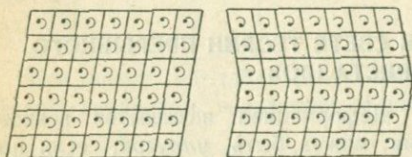


Рис. 250. Модель идеального механического двойникования.

Один из элементов двойникования должен быть рационален. Опыт показывает, что символ рационального элемента двойникования выражается простыми индексами. В кристаллах высокой симметрии оба элемента двойникования рациональны.

Существенной особенностью однородной пластической деформации кристаллов является то, что она не сопровождается изменением объема кристалла.

**Эллипсоид скольжения и двойникования.** Пусть шар  $ABC$

(рис. 251) с радиусом  $R=1$ , изготовленный из кристалла, подвергается однородной пластической деформации по плоскости скольжения  $OA$ , нормальной к плоскости чертежа. Примем общий центр шара и возникшего из него вследствие деформации эллипсоида скольжения за начало координат, направление скольжения — за ось  $X_1$  и нормаль к плоскости скольжения — за ось  $X_2$ . Так как сечение  $AD$  шара плоскостью скольжения не изменяется после деформации, то оно должно быть одним из *круговых сечений эллипсоида*.

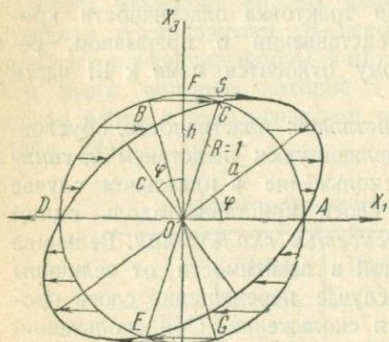


Рис. 251. Деформация шара в эллипсоид скольжения.

Стрелки изображают направление и величину перемещения точки.  $AD$  — плоскость скольжения,  $X_1X_2$  — плоскость сдвига.  $AD$  и  $EC$  — два круговых сечения эллипсоида.  $BG$  — положение кругового сечения  $EC$  до деформации,  $a$  и  $c$  — большая и малая оси эллипсоида.

Второе круговое сечение  $CE$  располагается симметрично относительно главных осей эллипсоида  $a$  и  $c$  и проходит через точку  $C$  пересечения круга и эллипса, расположенных в плоскости чертежа. Средняя ось  $b$  эллипсоида скольжения, не показанная на чертеже, совпадает с линией пересечения обоих круговых сечений, равна радиусу шара и перпендикулярна чертежу. Плоскость, определяемая наибольшей  $a$  и наименьшей  $c$  осями эллипсоида, называется *плоскостью сдвига*; на рисунке она совпадает с плоскостью чертежа.

За меру скольжения принимают отрезок  $s$ , показывающий величину

перемещения точки  $F$ , удаленной от плоскости скольжения на расстояние  $R=1$ . Простой расчет показывает<sup>1</sup>, что

$$s = \frac{2}{\operatorname{tg} 2\varphi} = a - c, \quad (26)$$

где  $\varphi$  — угол наклона большей оси  $a$  эллипсоида к плоскости скольжения  $OA$ .

При двойниковании одна половина шара, расположенная ниже плоскости двойникования, остается без изменения, другая превращается в полуэллипсоид, к которому применимо все сказанное об эллипсоиде скольжения.

### Определение положения произвольной грани после пластической деформации.

Если пластической деформации подвергается не шар, а многогранник, то положение его граней после деформации может быть легко определено с помощью стереографической проекции.

Пусть основной круг проекции  $X_1X_2$  совпадает с круговым сечением эллипсоида деформации и одновременно с плоскостью скольжения или двойникования. Ось  $X_1$  примем за направление скольжения; допустим, что второе круговое сечение эллипсоида задано большим кругом  $X_2B$  (рис. 252). Нужно определить, какое положение займет после деформации произвольная грань, которая до деформации изображалась дугой  $KLM$ .

Круговое сечение  $X_2B$  занимало до деформации положение  $X_2C$ , симметричное  $X_2B$ ; следовательно, точка  $N$  занимала до деформации положение  $L$ , прямая  $NL$  — параллельна оси  $X_1$ . Точки  $K$  и  $M$ , лежащие в плоскости скольжения или двойникования, не изменяют своего положения после деформации. Следовательно, дуга  $KLM$  после деформации переходит в положение  $KNM$ .

**Закон критического касательного напряжения.** Пусть цилиндр, изготовленный из кристалла, подвергается действию растягивающего напряжения  $t_{33}$  (стр. 285) вдоль геометрической оси  $X_3$  цилиндра (рис. 253). Заметим, что  $t_{33}$  есть растягивающее усилие, отнесенное к единице площади поперечного сечения цилиндра. Предположим, что кристалл обладает одной плоскостью скольжения, изображенной на рисунке эллиптическим сечением цилиндра. Пусть направление скольжения совпадает с радиусом-вектором  $OX'_1$ . Примем малую ось  $c$  эллипса за ось  $X_1$  и нормаль к плоскости скольжения — за ось  $X'_3$ . Пользуясь формулами пре-

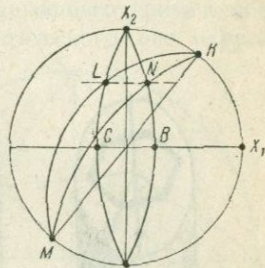


Рис. 252. Грань  $KLM$  после скольжения переходит в положение  $KNM$ . Плоскость скольжения совпадает с кругом  $X_1X_2$ . Направление скольжения совпадает с осью  $X_1$ ;  $X_1X_2$  и  $X_2B$  — круговые сечения эллипсоида.

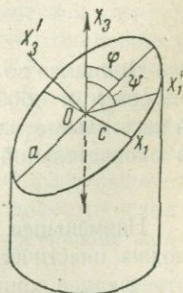


Рис. 253. К рассмотрению закона критического касательного напряжения.

<sup>1</sup> Из  $\triangle OBC$ , пропорциональности перемещения расстоянию от  $OA$  ( $s:l = BC:h$ ) и уравнение эллипса при косом положении осей координат.

образования компонент тензора напряжений (часть IV, ф-ла 14), получаем для касательного напряжения  $t'_{13}$ , действующего на плоскость, перпендикулярную к  $X'_3$  (на плоскость скольжения), в направлении оси  $X'_1$ , т. е. в направлении скольжения, следующее выражение:

$$t_{13} = c_{33}c_{31}t_{33}. \quad (27)$$

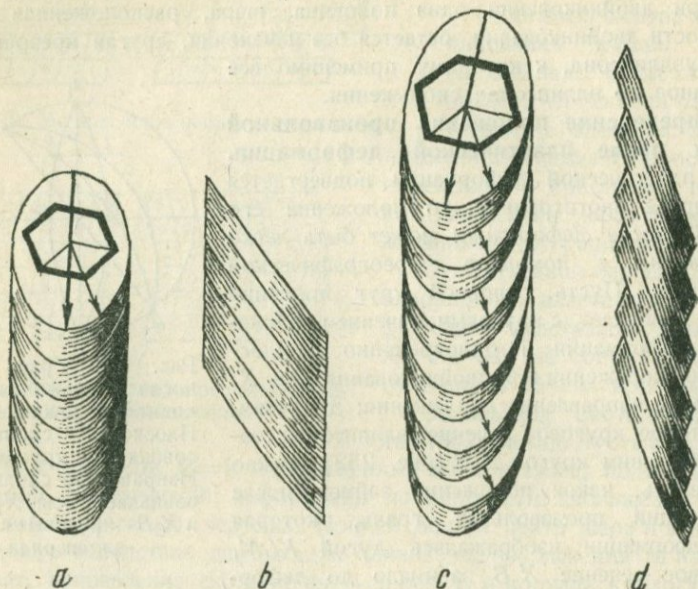


Рис. 254. Скольжение в цинке по Поляни. Цилиндрический кристалл до деформации (а, б). Кристалл после деформации (с, д). Эллипсами обозначены плоскости скольжения (0001). Большие стрелки обозначают большие оси эллипсов; малые — направление скольжения.

Принимая во внимание, что  $c_{33} = \cos X_3X'_3 = \sin \varphi$ ;  $c_{31} = \cos X_3X'_1 = \cos \varphi$ , и обозначая растягивающее напряжение вдоль оси цилиндра и касательное напряжение новыми буквами  $Z$  и  $\tau$ , переписываем равенство в окончательной форме:

$$\tau = Z \sin \varphi \cos \varphi. \quad (28)$$

Наименьшее значение касательного напряжения, при котором возможна пластическая деформация, называется *критическим*. Значение  $Z$ , отвечающее критическому касательному напряжению  $\tau$ , т. е. минимальное растягивающее усилие, при котором начинается пластическая деформация кристалла (кристалл начинает „течь“), называется *напряжением предела текучести*.

Закон критического касательного напряжения утверждает, что пластическая деформация может происходить в кристалле только тогда, когда он имеет одну или несколько специфических плоскостей скольжения, вдоль которых действует касательное напряжение, по величине большее,

чем критическое напряжение, вычисляемое по формуле (28). Касательное напряжение принимает максимальное значение, когда  $\varphi = \psi = 45^\circ$ . В этом случае

$$\tau = \frac{1}{2} Z. \quad (29)$$

Величиной критического касательного напряжения устанавливается граница между двумя существенно различными состояниями тела. Если тело находится под действием напряжения, превышающего критическое, то оно *пластично*; при напряжениях ниже критического оно *упруго*. В последнее время в целях уточнения понятия предела текучести введено несколько новых величин (предел пропорциональности, предел истинной, естественной, кажущейся упругости и т. д.); мы не можем здесь останавливаться на рассмотрении этих величин.

**Скольжение в металлах, имеющих структуру плотной гексагональной кладки.** Кристаллы цинка, кадмия и других металлов, имеющих структуру плотной гексагональной кладки (стр. 225), обладают одной плоскостью скольжения (0001) и тремя направлениями скольжения по диагоналям шестиугольного сечения гексаго-

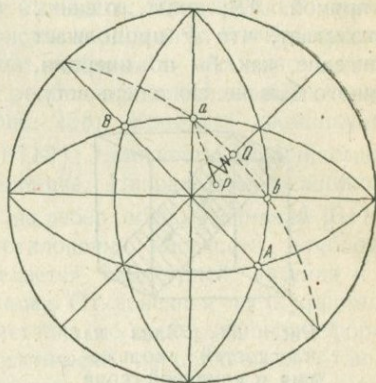


Рис. 255. К теории скольжения в кристаллах гранецентрированной структуры.

нальной призмы:  $[2\bar{1}\bar{1}0]$ ,  $[1\bar{1}\bar{2}0]$ ,  $[\bar{1}2\bar{1}0]$ . Круглый цилиндр, изготовленный из этих кристаллов, при растягивании вдоль его геометрической оси превращается в цилиндр с эллиптическим поперечным сечением (ленту), если плоскость скольжения занимает косое положение по отношению к геометрической оси цилиндра. Как показано на рис. 254, скольжение происходит в том из трех возможных направлений, отмеченном стрелкой, которое образует с геометрической осью цилиндра наименьший угол. В процессе деформации этот угол уменьшается: направление скольжения стремится к совпадению с осью цилиндра. Образовавшаяся лента в ширину имеет несколько больший размер, чем диаметр исходного цилиндра. В процессе деформации происходит поворачивание кристаллической решетки вокруг оси цилиндра.

**Скольжение в металлах кубической гранецентрированной структуры.** Кристаллы меди, серебра, золота и других металлов гранецентрированной кубической структуры имеют четыре плоскости скольжения, параллельные граням октаэдра  $\{111\}$ , и шесть направлений скольжения вдоль осей второго порядка  $[110]$ . Каждая плоскость скольжения имеет три направления скольжения. При растяжении однокристалльного цилиндра в действие вступают те элементы скольжения, т. е. та плоскость и то направление скольжения, которые удовлетворяют условию, чтобы

направление оси цилиндра делило прямой угол между нормалью к плоскости скольжения и направлением скольжения приблизительно пополам. Пусть  $P$  есть направление растяжения (рис. 255); оно делит приблизительно пополам прямой угол между нормалью  $A$  к грани октаэдра и принадлежащему ей направлению скольжения  $a$ . Поэтому в разбираемом примере в действие вступают именно эти элементы скольжения. В процессе деформации направления растяжения и скольжения стремятся расположиться параллельно друг другу: точка  $P$  движется к точке  $a$ . Казалось бы, что движение должно остановиться, когда  $P$  окажется в проекции на нормали к прямой  $AB$ ; опыт, однако, показывает, что  $P$  продолжает движение, как бы по инерции, немного дальше. Но теперь всту-

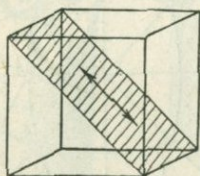


Рис. 256. Одна из плоскостей скольжения в каменной соли и направление скольжения.

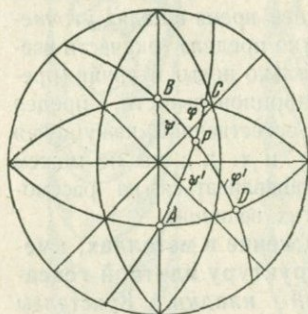


Рис. 257. К теории скольжения в каменной соли.

пают в действие элементы  $B$  и  $b$ , так как  $P$  теперь уже точнее делит пополам прямой угол между  $B$  и  $b$ , чем угол между  $A$  и  $a$ ; движение точки  $P$  пойдет теперь в сторону  $b$ . Итак, процесс скольжения протекает зигзагами; точка  $P$  при этом стремится к окончательному положению  $Q$ , т. е. направление оси цилиндра стремится к совпадению с нормалью ближайшей грани  $\{112\}$ .

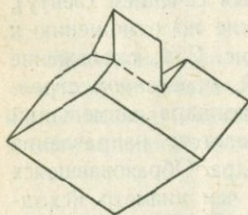


Рис. 258. Механический двойник кальцита.

**Скольжение в каменной соли.** Скольжение в ионных кристаллах типа каменной соли происходит по шести плоскостям  $\{110\}$  в шести направлениях  $[110]$  (рис. 256). Можно показать на основании закона касательного напряжения, что скольжение в каменной соли должно происходить одновременно по меньшей мере по двум плоскостям. Пусть  $P$  есть направление оси растягиваемого цилиндра (рис. 257),  $A$  — нормаль к плоскости скольжения,  $B$  — направление скольжения. Проведя дуги  $AC$  и  $BD$ , будем иметь по закону касательного напряжения:

$$\tau = Z \sin \varphi \cos \psi,$$

где  $\varphi = PC$ ;  $\psi = PB$  (ср. рис. 253). Пусть теперь  $B$  есть нормаль к плоскости скольжения, а  $A$  — направление скольжения. Для этой пары

элементов скольжения будем иметь:

$$\tau' = Z \sin \varphi' \cos \psi'$$

где  $\varphi' = PD$ ;  $\psi' = PA$ . Так как  $AC = BD = 90^\circ$ , то

$$\varphi + \psi' = \varphi' + \psi = 90^\circ \text{ и } \sin \varphi = \cos \psi'; \cos \psi = \sin \varphi';$$

отсюда

$$\tau = \tau',$$

т. е. обе пары элементов скольжения имеют одинаковую возможность вступить в действие.

**Механическое двойникование в кальците.** Классический пример механического двойникования дают кристаллы кальцита. В очень простой и наглядной форме это явление можно наблюдать, медленно вдвигая лезвие ножа в одно из шести ребер ромбоэдра кальцита, образующих между собой тупые плоские углы (рис. 258). Кристалл двойникуется по одной из плоскостей формы  $\{01\bar{1}2\}$ ; плоскость двойникования становится плоскостью симметрии двойника. Направление двойникования совпадает с направлением одного из ребер общего символа  $[0\bar{1}11]$ . Само собой разумеется, что угол отклонения плоскости ромбоэдра при внедрении лезвия ножа определяется симметрией явления и не имеет ничего общего с углом заточки ножа. Отклоненная часть кристалла оптически не отличается от части кристалла, не претерпевшей деформации, что дает право считать ее практически однородной в отличие от пластической деформации скольжением, которая может быть однородной лишь при соблюдении специальных условий.

Обозначим круговые сечения эллипсоида двойникования буквами  $K_1$  и  $K_2$ , а соответствующие им направления двойникования —  $n_1$  и  $n_2$ . Если  $K_1$  и  $n_2$  рациональны, то говорят о механическом двойниковании первого рода, при условии, что  $K_1$  является плоскостью симметрии двойника. Элементами  $K_1$  и  $n_2$  вполне определяется закон механического двойникования.

Если рациональны  $n_1$  и  $K_2$ , то говорят о двойниковании второго рода. В этом случае  $n_1$  является осью второго порядка двойника. В кристаллах высокой симметрии оба рода двойникования сочетаются в едином законе. Для кальцита:  $K_1 = (01\bar{1}2)$ ;  $K_2 = (0\bar{1}11)$ ;  $n_1 = [0\bar{1}11]$ ;  $n_2 = [01\bar{1}2]$ .

**Механическое двойникование кварца.** Кварц долгое время считался абсолютно упругим и хрупким телом, неспособным к пластической деформации. Полагали, что после растяжения или сжатия кварц полностью восстанавливает свою форму, а если растяжение или сжатие приводит к разрушению кристалла, то в осколках кварца не обнаруживали никаких следов пластической деформации. Отрицательный результат поисков механического двойникования в кварце объясняется тем, что оно не сопровождается видимым изменением внешней формы кристалла, и тем, что в обеих частях кварца, образующих двойник, оптические оси параллельны; последнее обстоятельство не позволяет обнаружить двойник наблюдением препарата кристалла в поляризованном свете.

Механические двойники кварца образуются при медленном нажиме на кварцевую пластинку стальным шариком с силой в 50 кг и больше. В этих условиях возникновению механических двойников сопутствует

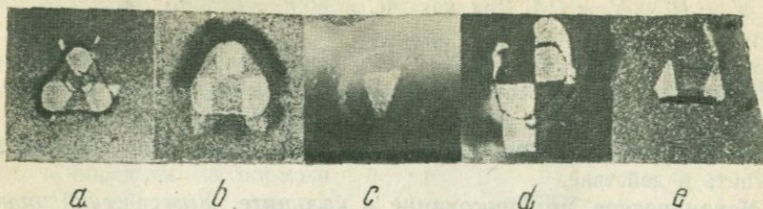


Рис. 259. Механические двойники кварца на гранях (0001) *a*, (10 $\bar{1}$ 0) *b*, (1 $\bar{1}$ 01) *c*, (1 $\bar{2}$ 10) *d*, (10 $\bar{1}$ 1) *e*.

образование фигур разрушения. Механические двойники отчетливо обнаруживаются на поверхности пластинки в местах нажима стальным шариком, если с поверхности сначала снять шлифовкой слой толщиной около 0,5 мм и затем потравить ее в течение получаса крепкой

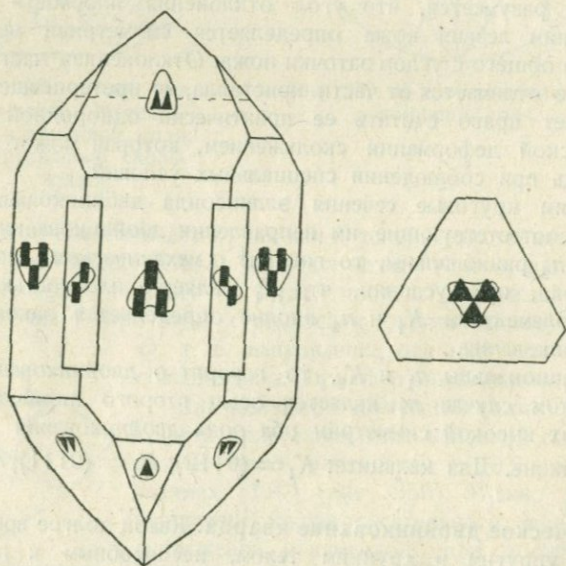


Рис. 260. Расположение фигур механических двойников на различных гранях кварца.

плавиковой кислотой. Фигуры механических двойников имеют различную форму на различных гранях кварца и обнаруживают симметрию, характерную для механических явлений в кристаллах вообще (рис. 259 и 260). Группу симметрии ( $\bar{6} \cdot m$ ) этих явлений в кварце получаем добавлением центра симметрии к группе минимальной симметрии кварца ( $3:2$ ).

Механические двойники кварца образуются по дофинеиному закону, т. е. решетка одной части двойника выводится из другой поворотом на  $180^\circ$  (или на  $60^\circ$ ) около оптической оси (рис. 261). Процесс двойникования может быть истолкован только молекулярной перегруппировкой структурных единиц решетки кварца без параллельного перемещения слоев решетки, с которым мы встречались в явлении

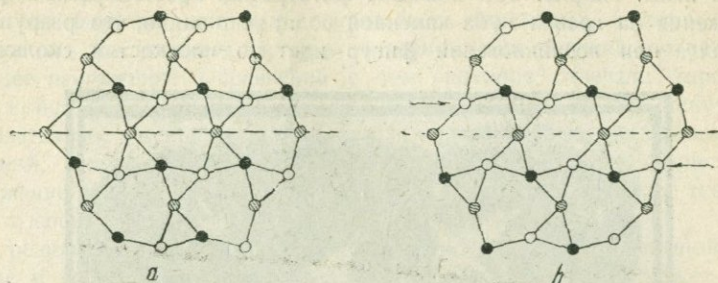


Рис. 261. Структура одиночного кристалла кварца *a* и дофинеи-ского двойника кварца *b*.

Кружками обозначены атомы силиция. Серые кружки — атомы силиция в плоскости чертежа; черные — под плоскостью чертежа; белые — над нею.

скольжения каменной соли и других кристаллов и в явлении механического двойникования кальцита. Следовательно, в пластичности кварца мы имеем дело с таким особым родом однородной деформации, в результате которой одна часть воображаемого шара кристалла, расположенная по одну сторону от плоскости двойникования (для кварца  $10\bar{1}0$ ), остается без изменения, а другая переводится не в эллипсоид, а в шар же, но с иной ориентировкой структурных единиц. Характерным элементом симметрии таких двойников является ось симметрии второго порядка, лежащая в плоскости двойникования и перпендикулярная к плоскости чертежа.

**Неоднородная пластическая деформация.** Пластическая деформация, вызываемая скольжением, редко бывает однородной, так как величина перемещения слоев решетки на практике оказывается непропорциональной расстояниям слоев от неподвижной плоскости скольжения. Явление усложняется изгибом скользящих слоев (рис. 262), в результате которого нарушается симметрия строения кристалла. Наличие многих плоскостей скольжения и способность их подвергаться изгибу приводят к тому, что некоторые кристаллы в известных условиях могут принимать самые разнообразные формы под влиянием внешних сил, не нарушая при этом своей целости. Например, тонкие стерженьки каменной соли в пламени спиртовой лампы или под водой, лучше горячей, можно изгибать и скручивать любым образом благодаря тому, что при повышении температуры вступает в действие новый вид скольжения по граням куба;

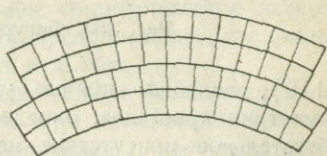


Рис. 262. Неоднородная деформация со скольжением.

растворение же кристалла в воде приводит к удалению поверхностных трещин, способствующих преждевременному разрушению кристалла (эффект Иоффе).

Неоднородное скольжение весьма эффектно выявляется в фигурах скольжения, образующихся на гранях кристалла при внедрении в них острия иглы. На рис. 263 показана фотография крестообразных фигур скольжения на гранях куба каменной соли; ясно видно, что разрушение кристалла при возникновении фигур идет по плоскостям скольжения

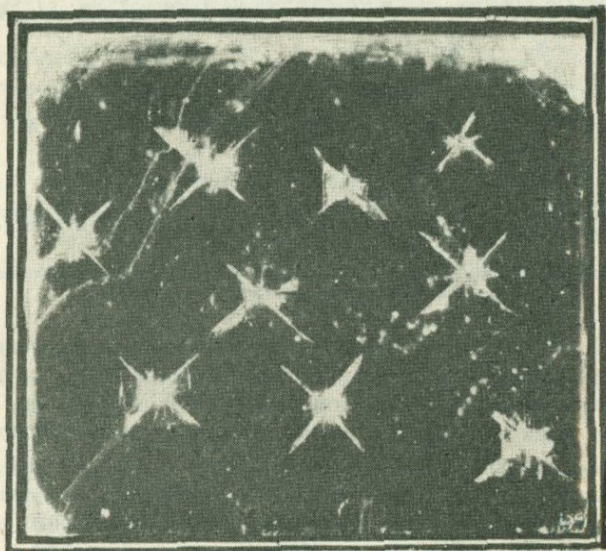


Рис. 263. Фигуры скольжения каменной соли.

$\{110\}$ , делящим прямые углы между гранями куба пополам. Для симметрии кристалла, определяемой по фигурам скольжения, характерно обязательное присутствие центра симметрии. Это правило относится ко всем механическим явлениям в кристаллах.

**Упрочнение и отдых кристаллов.** Если цилиндрический кристалл подвергается действию растягивающего напряжения  $Z$ , по величине превышающего напряжение предела текучести, то в кристалле, как мы знаем, будет происходить пластическая деформация. Через некоторое время, однако, процесс прекращается вследствие *упрочнения* кристалла. Чтобы „течение“ кристалла возобновилось, необходимо несколько повысить напряжение  $Z$ ; но и в этом случае деформация прекращается спустя определенное время. Следующим повышением растягивающего напряжения можно вновь вызвать пластическую деформацию и т. д. до разрыва кристалла.

Упрочнение объясняется двумя причинами. Первая заключается в том, что при растяжении кристаллического цилиндра изменяется ориентировка элементов скольжения, что может привести к уменьшению

действующего касательного напряжения. Эта чисто геометрическая причина очевидно не связана с изменением свойств кристалла. Вторую причину упрочнения следует искать в молекулярных процессах, увеличивающих трение между скользящими слоями дефектов решетки, искривление плоскостей и т. д.

Если упрочненный растяжением кристалл оставить на некоторое время без нагрузки или, как говорят, дать ему отдых, а затем снова подвергнуть растяжению, то для возобновления течения потребуется меньшее напряжение в сравнении с тем, которое отвечало упрочненному кристаллу до отдыха. В результате отдыха предел текучести, следовательно, уменьшается, но, как показывает опыт, не доходит до значений, соответствующих первоначальному состоянию кристалла. Понижение предела текучести есть функция времени отдыха, температуры и специфических особенностей вещества кристалла.

В результате поверхностного растворения стерженьков каменной соли в воде и упрочнения прочность на разрыв каменной соли может быть повышена в 25 и более раз.

*Разупрочнение* кристалла достигается не только отдыхом, но и обратной деформацией (эффект Баушингера), т. е. в упрочненном растяжением кристалле можно понизить предел текучести обратным сжатием, в изогнутом кристалле — выпрямлением и т. д.

С упрочнением и отдыхом кристаллов, по видимому, связано явление периодического скольжения в каменной соли, открытое М. В. Класен-Неклюдовой. Это явление наблюдается в интервале температур от 230 до 500° при растягивающем напряжении порядка  $1000 \frac{\text{г}}{\text{мм}^2}$  и состоит в том, что удлинение образца кристалла происходит примерно одинаковыми скачками за одинаковые промежутки времени, тем меньшие, чем выше температура. Каждый скачок сопровождается звуком, напоминающим тикание часов. Было высказано предположение, что скачки вызываются чередующимися упрочнением и отдыхом.

**Энергией пластической деформации кристаллов** называется минимальная работа, которую нужно затратить при постоянной температуре для однородной пластической деформации 1 см<sup>3</sup> кристалла. В первом приближении она равна произведению касательного напряжения  $\tau$ , действующего вдоль плоскости скольжения (двойникования), на величину деформации:

$$A_2 = \tau \cdot s.$$

Эта энергия сохраняется в деформированном кристалле в форме внутренней энергии, постепенно расходуемой кристаллом на процессы, связанные с отдыхом (разупрочнение).

В практике механической обработки металлов (ковка, прокат, волочение и т. д.), связанной в основном с явлениями пластической деформации, затрачивается энергия, значительно большая, чем  $A_2$ ; только несколько процентов этой общей затраты энергии переходит в  $A_2$ . Важнейшей задачей техники пластической обработки металлов

является максимальное уменьшение этих затрат энергии и приближение их к теоретическому пределу.

Большую роль в механической обработке металлов играет величина *твердости по Бринелю*, т. е. величина отношения нагрузки (в килограммах) на стальной шарик, вдавливаемый в исследуемый металл, к величине поверхности (в квадратных миллиметрах) получаемого при этом отпечатка. Применяются также другие методы определения твердости металлов: метод Роквелла, Герберта и др. В основе всех этих методов лежит явление пластичности кристаллов, характеризуемой важной для техники величиной  $A_c$ . Поэтому было бы важно так изменить

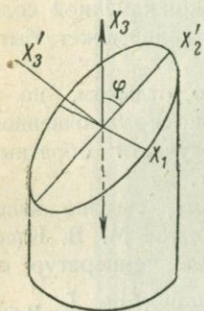


Рис. 264. К рассмотрению закона критического нормального напряжения.

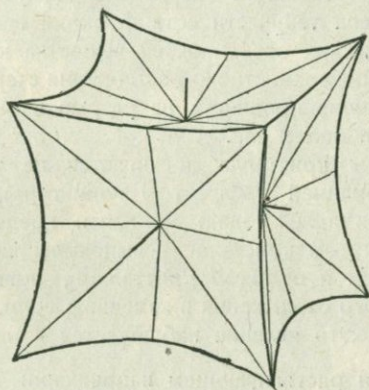


Рис. 265. Модель прочности на разрыв NaCl.



Рис. 266. К вопросу о хрупком разрыве.

методы определения твердости металлов, чтобы эти методы давали возможность непосредственно измерять энергию  $A_c$ , которую и следовало бы считать за истинную величину твердости при пластической деформации.

**Закон критического нормального напряжения.** Хрупкостью называется способность тел разрушаться или разделяться на части под влиянием внешних воздействий. В кристаллах раскалывание часто происходит с особенной легкостью по определенным рациональным плоскостям, называемым *плоскостями спайности*. Кристаллы каменной соли, например, при ударе по ним молотком, раскалываются по плоскостям куба  $\{100\}$ , кристаллы кальцита — по граням ромбоэдра  $\{10\bar{1}1\}$ , слюда расщепляется по базису  $(001)$  и т. д.

Для любой плоскости кристалла существует особое *критическое нормальное напряжение*, т. е. минимальное перпендикулярно направленное и отнесенное к единице площади растягивающее усилие, при котором кристалл разрывается по этой плоскости (закон Зонке).

Пусть цилиндрический кристалл (рис. 264) разорвался по плоскости  $X_1X'_2$  под действием напряжения  $Z = t_{33}$ , направленного по оси цилиндра.

Пользуясь формулами преобразования компонент тензора (часть IV, ф-ла 14), получаем для нормального напряжения  $t'_{33} = \rho$ , направленного по оси  $X'_3$ , выражение

$$t'_{33} = c_{33}^2 t_{33}$$

или

$$\rho = Z \sin^2 \varphi. \quad (30)$$

Если под  $\rho$  и  $Z$  подразумеваются минимальные напряжения, при которых наступает разрушение кристалла по плоскости  $X_1 X'_2$ , то последним уравнением закон Зонке выражается в количественной форме.

Пользуясь законом критического нормального напряжения, можно для любой заданной плоскости спайности кристалла теоретически построить поверхность прочности на разрыв по этой плоскости, откладывая по различным направлениям величины, пропорциональные  $Z$ , вычисленные по формуле (30) по известному  $\rho$ . По внешнему виду эти поверхности напоминают двуполые гиперболоиды. Пересекаясь между собой, они образуют фигуру, называемую *моделью прочности на разрыв* данного кристалла. На рис. 265 показана теоретическая модель прочности на разрыв для кристаллов, имеющих спайность по граням куба. Симметрия таких моделей отвечает симметрии механических свойств кристаллов и исчерпывается одиннадцатью группами, содержащими центр симметрии.

**Хрупкость, пластичность и упругость кристаллов.** Один и тот же кристалл может вести себя как тело хрупкое, пластичное или упругое, т. е. будет разрушаться, деформироваться, пластически или упруго, в зависимости от ряда условий. Главнейшими условиями, определяющими поведение кристалла под влиянием механических воздействий, являются: величина и направление действующего напряжения, скорость деформации и скорость нарастания напряжений, предварительная механическая обработка кристалла, температура.

Пусть на цилиндрический кристалл (рис. 266) действует растягивающее напряжение  $Z$ . Допустим, что  $a$  есть единственная из бесчисленного множества плоскостей скольжения, для которой вычисленное по формуле

$$\tau_a = Z \sin \varphi \cos \psi$$

касательное напряжение больше критического, и  $b$  — единственная плоскость, для которой нормальное напряжение, вычисленное по формуле

$$\rho_b = Z \sin^2 \varphi,$$

больше критического. При этих условиях кристалл будет вести себя как тело хрупкое; он будет разорван по плоскости  $b$  раньше, чем теоретически возможная пластическая деформация, требующая для своего осуществления известного времени, успеет проявиться. Отсюда следует, что во всех случаях, когда в кристалле есть хотя бы одна плоскость  $b$ , на которой действует нормальное напряжение больше критического, он будет телом хрупким. Заметим, что плоскость  $b$  не обязательно должна быть плоскостью спайности; но при наличии в кри-

сталле нескольких плоскостей совершенной спайности вероятность того, что одна из них удовлетворит условиям, предполагаемым для плоскости  $b$ , достаточно велика.

Если по плоскости  $a$  действует касательное напряжение больше критического, а нормальное напряжение на плоскости  $b$  немного меньше критического, то кристалл будет сначала деформироваться пластически, что приведет к упрочнению по плоскости  $a$ . Нормальное напряжение на плоскости  $b$  при этом может увеличиться вследствие утончения кристалла и соответствующего повышения напряжения  $Z$  при постоянном растягивающем усилии и вследствие изменения ориентировки плоскости  $b$ . В результате может произойти разрыв по плоскости  $b$ . Итак, в предполагаемых условиях кристалл сначала будет пластичным, а по истечении известного времени — хрупким.

В том случае, когда при растягивающем напряжении  $Z$  в кристалле не находится таких граней, вычисленные касательное и нормальное напряжения которых больше критического, он должен вести себя как тело упругое.

Если величина  $Z$  возрастает, то поведение кристалла может быть различным в зависимости от скорости возрастания  $Z$ . При быстром возрастании  $Z$  предел текучести увеличивается: так называемые пластичные вещества ведут себя в этих условиях как упругие, а при переходе  $Z$  через предел прочности — как хрупкие.

Предварительной механической обработкой кристалла можно совершенно изменить последовательность критических напряжений различных плоскостей в кристалле (упрочнение, отдых, эффект Баушингера) и тем самым в известных пределах сделать по желанию кристалл хрупким, пластичным или упругим.

При нагревании кристалла критические касательные напряжения плоскостей скольжения, как правило, повышаются. После нагревания и отдыха упрочнение плоскостей скольжения частично или полностью пропадает.

На механические свойства кристаллов оказывают сильнейшее влияние дефекты кристалла, вызванные условиями его образования, а также ничтожные примеси. По существу нам еще неизвестны механические свойства совершенно чистых кристаллов. Замечено, что химические примеси, не вызывающие появления видимых дефектов кристалла, повышают критические касательные напряжения. Вообще критические касательные и нормальные напряжения являются величинами „структурно-чувствительными“, сильно меняющимися от образца кристалла к образцу. Обращают на себя внимание чрезвычайно низкие значения критических касательных напряжений, искусственно выращенных из весьма чистых веществ кристаллов каменной соли и других соединений. Такие кристаллы способны пластически деформироваться уже под влиянием собственного веса. Это обстоятельство дает некоторое основание утверждать, что идеальные кристаллы, вопреки мнению многих исследователей, не являются „истинно-твердыми“ телами, а наоборот, уподобляются так называемым жидким кристаллам.

**Соотношение между спайностью и структурой кристаллов.** Соотношение между спайностью и структурой выражается рядом эмпи-

рических правил. Известно, например, что плоскости спайности в ионных кристаллах никогда не разделяют радикалов, а в гомополярных кристаллах — молекулярные комплексы. С этими ограничениями остается верным правило Бравэ, утверждающее, что спайность проходит по плоскостям с наибольшей ретикулярной плотностью, т. е. по плоскостям, которые наиболее удалены друг от друга, или, как говорят, — по плоскостям с наибольшим  $d_{(p_1, p_2, p_3)}$ . В ионных кристаллах, не имеющих радикалов, спайностью разделяются плоскости, сплошь покрытые анионами, если такие плоскости содержатся в структуре кристалла.

Приведем несколько примеров, иллюстрирующих высказанные выше правила. В кристаллах NaCl и CsCl (стр. 206) спайность проходит по плоскостям куба  $\{100\}$ , хотя плоскости с наибольшим  $d$  у NaCl и у CsCl различны:  $\{100\}$  и  $\{110\}$ . В кристаллах CaF<sub>2</sub> (стр. 207) плоскости спайности  $\{111\}$  могут быть проведены таким образом, что ими будут разделены поверхности, усеянные только анионами. В гомополярных кристаллах алмаза (стр. 205) спайность проходит по граням октаэдра  $\{111\}$ , имеющим наибольшее  $d$ . В цинковой обманке ZnS (стр. 206), имеющей ту же структуру, спайность проходит не по октаэдру, а по ромбическому додекаэдру  $\{110\}$ ; это можно объяснить тем, что плоскости октаэдра  $\{111\}$  по одну сторону имеют только атомы Zn, а по другую — только атомы S. Следовательно, при раскалывании цинковой обманки по граням  $\{111\}$  пришлось бы разъединять различно заряженные плоскости друг от друга, что сопряжено со значительной затратой энергии, тогда как плоскости  $\{110\}$ , содержащие в себе равное количество атомов Zn и S, требуют для своего разъединения меньшей энергии. В соединениях, содержащих радикалы типа SO<sub>4</sub>, SiO<sub>4</sub>, спайность проходит по плоскостям разъединяющим, но не рассекающим радикалы. В кристаллах слоистой структуры спайность проходит всегда параллельно слоям, например в графите по плоскости (0001). В кристаллах волокнистой структуры, селене, киновари и др. спайность параллельна направлению структурных цепочек.

**Энергия хрупкого разрыва кристаллов.** Минимальная работа, затрачиваемая для разрывания кристалла по плоскости спайности в 1 см<sup>2</sup>, называется энергией хрупкого разрыва кристалла по данной плоскости. Эта энергия  $A_p$  может быть оценена следующим образом. Чтобы разделить кристалл на две части по двум соседним параллельным плоскостям пространственной решетки, необходимо увеличить их расстояние друг от друга на критическую величину  $\delta l$ . Предположим, что сила растяжения, отнесенная к единице поверхности разрыва, т. е. нормальное напряжение, растет пропорционально деформации. Если критическое напряжение разрыва равно  $\rho$ , а начальное напряжение равно нулю, то среднее напряжение на пути  $\delta l$  равно  $\rho/2$ . Прозведение из этой средней силы на путь  $\delta l$  и есть энергия разрыва,

$$A_p = \frac{1}{2} \rho \delta l.$$

В. Д. Кузнецов высказал предположение, что вся эта энергия преобразуется в поверхностную энергию 2 см<sup>2</sup> поверхности раскола ( $\sigma$  —

поверхностная энергия плоскости спайности):

$$\frac{1}{2} \rho \delta l = 2\sigma.$$

Измерения работы раскалывания каменной соли, слюды и других кристаллов, а также и теоретические расчеты показывают, что величина  $A_p$  лежит в пределах от нескольких сотен до нескольких тысяч дин на  $1 \text{ см}^2$ .

В технике шлифовки камня и металлов, связанной в основном с явлением хрупкого разрыва кристаллов, затрачивается несравненно большее количество энергии, чем это требуется на самый процесс разрыва. Большая часть общей затраты энергии бесполезно расходуется на трение и на ненужное измельчение уже отделённых частиц обрабатываемого материала. Уменьшение общей затраты энергии до теоретического предела является одной из важнейших задач техники.

**Хрупкая твердость кристаллов.** В минералогии и в технике шлифовки стекла, камня и металлов большую роль играют величины *твердости по Моосу, склерометрической твердости, твердости по Розивалю* и др. В основе методов определения этих величин лежит явление хрупкого разрыва, характеризуемого величиной  $A_p$ . Было бы поэтому желательно так видоизменить эти методы, чтобы они давали возможность судить именно о величине  $A_p$ , которую и следовало бы принять за меру истинной *хрупкой твердости кристаллов*.

Твердость по Моосу определяется сравнением исследуемого кристалла с минералами десятиступенчатой *шкалы твердости*, в которую входят в порядке повышения твердости следующие минералы:

- |             |              |            |
|-------------|--------------|------------|
| 1. Тальк,   | 5. Апатит,   | 8. Топаз,  |
| 2. Гипс,    | 6. Ортоклаз, | 9. Корунд, |
| 3. Кальцит, | 7. Кварц,    | 10. Алмаз. |
| 4. Флюорит, |              |            |

Для определения твердости пробуют получить царапину на исследуемом кристалле с помощью острых концов минералов шкалы и,

обратно, на минералах шкалы острыми концами исследуемого кристалла. Тот кристалл, который производит царапину, тверже того, на котором образуется царапина. Например, если исследуемый кристалл царапает ортоклаз, но царапается кварцем, то определяемая твердость лежит между шестью и семью.

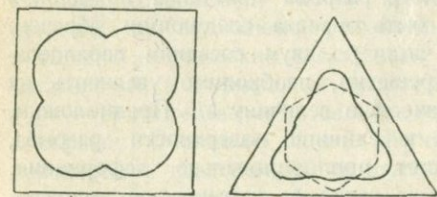


Рис. 267. Розетки склерометрической твердости на гранях куба и октаэдра каменной соли (В. Д. Кузнецов).

Склерометрическая твердость определяется грузом, который,

надавливая на алмазное острие, производит на грани исследуемого кристалла при перемещении ее под острием царапину определенной ширины, например в  $0.01 \text{ мм}$ . Исследование склерометрической твердости на

различных гранях каменной соли, кальцита и других кристаллов показало, что эта величина зависит от направления царапины и, в кристаллах, принадлежащих к определенным группам симметрии, может быть различной для противоположных направлений движения грани относительно алмазного острья. На рис. 267 приведены примеры *розеток твердости* на гранях  $\{100\}$  и  $\{111\}$  каменной соли.

По Розивалю, твердость характеризуется обратной величиной уменьшения объема исследуемого тела при шлифовке его на стеклянном или металлическом диске определенной порцией порошка карборунда до полного его истирания. Приводим сравнительные величины хрупкой твердости, определенной различными методами для минералов шкалы Мооса (табл. 25).

Таблица 25

Сравнительные величины хрупкой твердости для минералов шкалы Мооса

Название минерала	Твердость		
	по Моосу	по Пешлю (склерометрическая)	по Розивалю
Тальк . . . . .	1	2.3	0.03
Гипс . . . . .	2	9.5	1.25
Кальцит . . . . .	3	22.5	4.5
Флюорит . . . . .	4	75.5	5
Апатит . . . . .	5	55	6.5
Ортоклаз . . . . .	6	108	37
Кварц . . . . .	7	300	120
Топаз . . . . .	8	450	175
Корунд . . . . .	9	1 000	1 000
Алмаз . . . . .	10	—	140 000

**Фигуры удара.** От описанных выше фигур скольжения, которые в известных случаях могут получаться и при ударе, следует отличать типичные фигуры удара, получаемые на гранях кристалла при резком ударе по ним стальным шариком. Фигуры удара образованы поверхностями хрупкого разрыва в отличие от фигур скольжения с поверхностями разрушения, совпадающими с плоскостями скольжения.

В аморфных телах, например в стекле, поверхность трещины фигур удара напоминает по форме параболоид, вершина которого совпадает с точкой удара. В кристаллах фигуры удара представляют собой по форме нечто среднее между параболоидом и фигурой, образованной плоскостями спайности, касательными или почти касательными к поверхности параболоида. В кварце, например, спайность (весьма несовершенная) проходит по плоскостям основного ромбоэдра. Если бы при ударе шариком по плоскостям  $\{0001\}$  кварца разрушение шло точно по плоскостям указанного ромбоэдра, то фигуры удара имели бы вид трехгранных пирамидок, образованных тремя гранями ромбоэдра; вершины пирамидок совпадали бы с точками удара. В действительности,

эти фигуры удара имеют форму трехгранных пирамид с закругленными гранями и вершиной, т. е. напоминают собой и пирамиду и параболоид. О пространственной форме фигур удара можно судить по их сечениям, которые получают шлифовкой граней после того, как на них получены фигуры удара. Фотографии сечений фигур удара на

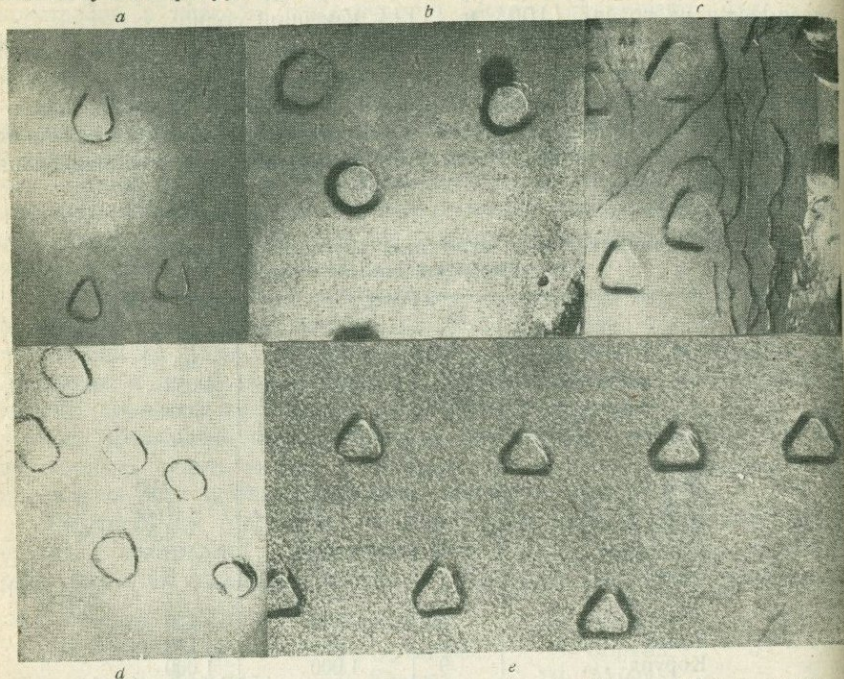


Рис. 268. Фигуры удара на гранях  $(10\bar{1}1)$  *a*,  $(1\bar{1}01)$  *b*,  $(10\bar{1}0)$  *c*,  $(1\bar{2}10)$  *d*,  $(0001)$  *e*.

различных гранях кварца показаны на рис. 268. О симметрии фигур удара можно сказать то же, что говорилось о симметрии фигур скольжения.

### ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ПЕРЫВНЫЕ ГРУППЫ СИММЕТРИИ

**Основные определения.** *Точечные группы* симметрии, как мы знаем, состоят только из таких симметрических преобразований, которые оставляют на месте по меньшей мере одну точку. Эти точки мы назвали особенными. Особенности точки не имеют себе равных в данной фигуре.

*Линейная группа* состоит только из операций, оставляющих на месте по меньшей мере одну прямую, и одновременно не является точечной группой. Эта прямая называется *особенной*. В фигуре, обладающей симметрией линейной группы, нет особенных точек; особенные прямые не имеют себе равных; равные части фигуры располагаются вдоль особенной прямой, число их бесконечно велико. Примером фи-

группы, имеющей симметрию линейной группы, может служить ряд узлов пространственной решетки.

Аналогично, *плоская группа* имеет только операции, оставляющие на месте по меньшей мере одну, *особенную плоскость*, и одновременно не является ни точечной, ни линейной группой. В фигуре, имеющей симметрию плоской группы, нет особенных точек и особенных прямых; особенные плоскости не имеют себе равных плоскостей; равные части фигуры располагаются вдоль особенной плоскости; число равных частей бесконечно велико. Примером таких фигур могут служить плоские сетки решеток.

*Пространственная группа* образована операциями, оставляющими на месте пространство, и одновременно не является ни точечной, ни линейной, ни плоской группой. В фигурах, имеющих симметрию пространственной группы, нет особенных точек, прямых, плоскостей; число равных частей фигуры бесконечно велико. Примером таких фигур может служить пространственная решетка, которая, однако, является частным случаем этих фигур.

Как и всякая математическая группа, пространственная группа обладает тем свойством, что „произведение“ двух ее элементов равно одному определенному элементу группы; в нашем случае это означает, что результат двух последовательно произведенных симметрических операций  $A$  и  $B$  должен быть равен результату одной определенной операции  $C$ , входящей в группу. Это можно записать условным равенством:

$$AB = C. \quad (31)$$

Другим важным свойством всякой группы является так называемая ассоциативность, выражаемая равенством:

$$(AB)C = A(BC), \quad (32)$$

указывающим на то, что произведение, составленное из результата первых двух операций на третью, равно произведению из первой операции на результат двух последних.

Для симметрических преобразований очевидно соблюдаются еще два правила:

$$AE = EA = A, \quad (33)$$

$$AA^{-1} = E, \quad (34)$$

где  $E$  — операция идентичности, оставляющая фигуру в исходном положении, а  $A^{-1}$  — операция, обратная  $A$ ; например, если  $A$  есть поворот на  $90^\circ$  по часовой стрелке, то  $A^{-1}$  — такой же поворот против часовой стрелки.

Указанными четырьмя условиями определяется всякая математическая группа, в частности и точечные группы.

Пространственные группы могут быть *прерывными* и *непрерывными*. В первые входят бесконечно малые движения; поэтому соответст-

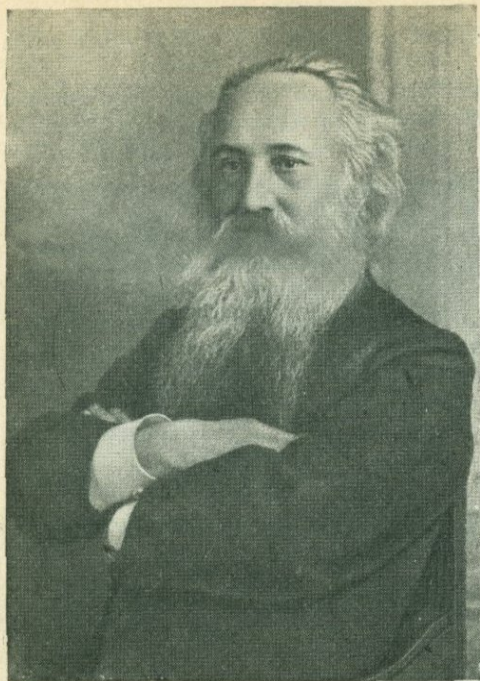


Рис. 269. Е. С. Федоров.

вующие фигуры могут иметь оси бесконечного порядка и оси непрерывных переносов. Прерывные пространственные группы не содержат в себе бесконечно малых движений.

Пространственные прерывные группы симметрии были выведены (1890 — 1894 гг.) независимо друг от друга Е. С. Федоровым (рис. 269) и А. Шенфлисом (рис. 270). Общее число их равно 230; среди них имеется 11 пар изоморфных групп; если считать каждую такую пару за одну группу, то общее число групп будет равно 219 (Делоне).

**Элементы симметрии прерывных пространственных групп.** Элементами симметрии прерывных пространственных групп служат все известные нам элементы симметрии точечных групп, возможные для кристаллических

многогранников; кроме того прерывные пространственные группы могут иметь оси конечных переносов, плоскости скользящего отражения и винтовые оси 1-го, 2-го, 3-го, 4-го и 6-го порядка. Относительно винтовых осей здесь следует сделать дополнительно несколько замечаний.

Винтовая ось первого порядка, очевидно, эквивалентна оси переносов, так как симметрическое преобразование, связанное с существованием винтовой оси первого порядка, состоит из последовательно произведенных: поворота на  $360^\circ$ , оставляющего фигуру на месте, и переноса; эта сложная операция равносильна одному переносу. Обозначая винтовые оси числом, указывающим порядок оси, и точкой, поставленной сверху этого числа, мы можем выразить указанное свойство винтовой оси первого порядка условным равенством:

$$\dot{1} = a,$$

где  $a$  — ось переносов (и одновременно величина элементарного переноса).

Винтовые оси вообще бывают правыми и левыми, в зависимости от того, по правому или левому винту располагаются вокруг оси равные части фигуры. Правые винтовые оси будем обозначать плю-

сом, левые — минусом. Нетрудно убедиться из непосредственного рассмотрения какой-либо фигуры, имеющей винтовую ось второго порядка, например фигуры, показанной на рис. 228, что правая и левая винтовые оси эквивалентны друг другу:

$$+\dot{2} = -\dot{2}.$$

С винтовой осью часто может совпадать простая ось симметрии. В фигурах некристаллографических порядки обеих осей могут быть совершенно произвольными; например, можно представить себе фигуру, обладающую винтовой осью бесконечного порядка, которая одновременно есть простая ось, скажем, третьего порядка; обыкновенный трехходовый винт, который может быть получен закручиванием правильной трехгранной призмы, является примером такого рода фигур. В прерывных пространственных группах порядок осей ограничен, поэтому ограничено и число таких комбинированных осей (в интернациональных таблицах называемых просто винтовыми осями).

Полное число независимых винтовых и комбинированных осей прерывных пространственных групп равно одиннадцати. Приводим их список в наших ( $\mathbb{Z}$  левых частях равенств) и в интернациональных обозначениях:

$$\begin{aligned} \pm \dot{2} = 2_1; \quad + \dot{3} = 3_1; \quad - \dot{3} = 3_2; \quad + \dot{4} = 4_1; \quad - \dot{4} = 4_3; \quad + \dot{6} = 6_1; \\ - \dot{6} = 6_3; \quad \dot{2} \cdot 3 = 6_3; \quad + \dot{3} \cdot 2 = 6_4; \\ - \dot{3} \cdot 2 = 6_2; \quad \pm \dot{4} \cdot 2 = 4_2. \end{aligned}$$

**Группа переносов.** Пространственная группа, в состав симметрических операций которой входят только переносы, называется группой переносов; группа переносов не имеет никаких иных элементов симметрии, кроме осей переносов (оси первого порядка в расчет не идут). Существует бесконечное множество прерывных групп переносов, отличающихся друг от друга по величине и направлению элементарных переносов. Однако в теории симметрии все эти группы считаются за одну, так как различными группами мы называем такие группы, которые отличаются друг от друга элементами симметрии, чего в данном случае нет.

Группа переносов задается тремя элементарными переносами  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и тремя углами между ними  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ . Это иногда дает повод отожд-



Рис. 270. А. Шенфлис.

дествлять группы переносов с пространственными решетками; следует, однако, помнить, что решетки не являются группами операций, а представляют собой фигуры, получаемые из одной заданной точки с помощью только одних переносов. Если переносам подвергается не точка, а любая асимметричная фигура, то независимо от размеров осевых единиц  $a, b, c$  и углов  $\alpha, \beta, \gamma$  между ними мы всегда получим бесконечную фигуру, лишенную иных элементов симметрии, кроме осей переносов.

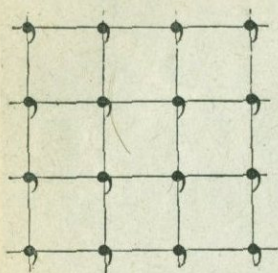


Рис. 271. Пример бесконечной фигуры, выводимой с помощью только одних переносов.

Это свойство является общим для всех прерывных пространственных групп; каждая из них всегда содержит в себе в качестве подгруппы прерывную группу переносов. Поэтому пространственная решетка всегда может служить упрощенной схемой любой структуры кристаллов. К этому же утверждению мы пришли и ранее, исходя из других соображений.

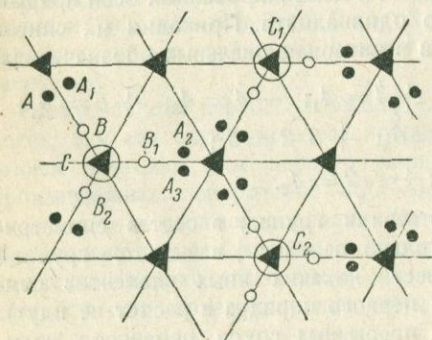


Рис. 272. Пример пространственной группы и симметричных совокупностей точек.

Возьмем где-либо внутри треугольника, сторонами которого служат следы пересечения плоскостей симметрии с плоскостью чертежа, произвольную точку  $A$ . Путем симметрических операций из этой точки выведем равные точки  $A_1, A_2, \dots$

Положение изменяется, если переносам подвергается симметричная фигура, в частности, точка. Четырнадцать решеток Бравэ потому именно и имеют различную симметрию, что они образованы переносом точек, т. е. фигур симметричных. Группы симметрии решеток Бравэ, следовательно, не являются группами переносов, а представляют собой вообще более сложные пространственные группы, содержащие в себе группы переносов в качестве подчиненных групп, подгрупп.

Положение изменяется, если переносам подвергается симметричная фигура, в частности, точка. Четырнадцать решеток Бравэ потому именно и имеют различную симметрию, что они образованы переносом точек, т. е. фигур симметричных. Группы симметрии решеток Бравэ, следовательно, не являются группами переносов, а представляют собой вообще более сложные пространственные группы, содержащие в себе группы переносов в качестве подчиненных групп, подгрупп.

**Симметричные совокупности точек.** Рассмотрим для примера одну из несложных пространственных групп, образованную подгруппой переносов, осями симметрии третьего порядка и пересекающимися по ним плоскостями симметрии (рис. 272).

Все эти точки, которые мы будем называть также точками одного сорта, образуют *простую симметричную совокупность точек*. Из какой-либо другой точки будет выведена другая простая совокупность точек другого сорта. Несколько простых совокупностей образуют *сложную совокупность*.

Если мы мысленно приведем в движение точку  $A$ , то придут в движение и все точки данной совокупности, так как все они связаны между собой симметрическими преобразованиями. Пусть точка  $A$  движется к точке  $B$ , расположенной на плоскости симметрии; точка  $A_1$ , которая является зеркальным изображением точки  $A$ , очевидно тоже будет двигаться к точке  $B$ , и в тот момент, когда точка  $A$  совместится с точкой  $B$ , с той же точкой совместится и точка  $A_1$ . Это дает нам право рассматривать точку  $B$  и все равные ей точки  $B_1, B_2, \dots$  как точки двойные. Аналогично точки  $C, C_1, C_2$ , расположенные на осях третьего порядка, можно рассматривать как точки шестерные.

Вообще *многократными* будут те точки, которые в пространственных группах расположены на элементах симметрии (простых и зеркальных осях, плоскостях симметрии и в центрах симметрии), так как только в этом случае возможно слияние нескольких движущихся асимметричных точек в одну. *Кратность* точек очевидно равна порядку той точечной группы, которая входит в пространственную группу и которая определяется элементами симметрии, пересекающимися в данной точке.

Среди точек различной кратности в данной пространственной группе следует различать точки минимальной кратности, т. е. точки однократные или асимметричные и *точки максимальной кратности*. В нашем примере асимметричными точками будут точки  $A$ , а точками максимальной кратности — точки  $C$ .

Из рассуждения о движущихся и сливающихся точках следует, что относительные числа точек различной кратности, входящих в данную структуру, должны быть пропорциональны обратным величинам соответственных кратностей:

$$n_1 : n_2 : n_3 : \dots = \frac{1}{s_1} : \frac{1}{s_2} : \frac{1}{s_3} : \dots$$

Следовательно, произведение из относительного числа точек данной совокупности на их кратность есть величина постоянная:

$$n_i s_i = \text{const.} \quad (35)$$

Так как все числа  $s_i$  являются делителями величины  $s$  максимальной кратности, то искомая постоянная равна  $s$ ; отсюда:

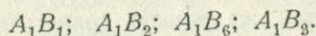
$$n_i s_i = s, \quad (36)$$

т. е. произведение из относительного числа точек данного сорта на их кратность есть величина постоянная для данной пространственной группы.

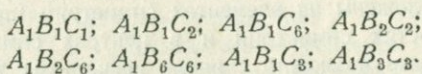
Точки различных сортов и различной кратности изображают в кристаллической среде те или иные структурные единицы: атомы,

ионы, молекулы и т. д. Следовательно, мы можем рассматривать кристалл в общем случае как сложную симметричную совокупность точек.

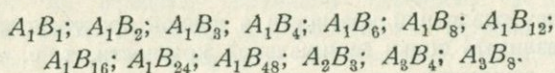
Указанная закономерность, связывающая относительные числа структурных единиц с их кратностью и свойствами пространственной группы, позволяет установить вид всех химических формул веществ, способных кристаллизоваться в данной группе. В нашем примере могут быть, как мы видели, только точки с кратностью 1, 2 и 6. Комбинируя между собой эти числа по два и сокращая их, где это возможно, на общего наибольшего делителя, приходим к следующим возможным химическим формулам бинарных соединений, кристаллизующихся в данной группе:



Только такие (и никакие другие) бинарные соединения могут кристаллизоваться в данной пространственной группе. Для тройных соединений получим следующие возможные формулы:



Пересматривая все 230 прерывных пространственных групп, можно получить вообще все химические формулы бинарных соединений в кристаллическом состоянии; таких формул существует только 13:



Других формул для бинарных кристаллических веществ быть не может. Аналогично могут быть получены формулы и для тройных, четверных и т. д. соединений. Мы видим, что законы симметрии вносят известное ограничение в выбор целых чисел в химических формулах, служащих самым общим выражением закона Дальтона.

**Сходственность точечных и пространственных групп.** Два элемента симметрии называются *сходственными*, если один получается из другого присоединением переноса. Следовательно, каждая простая ось симметрии сходственна с винтовой осью того же порядка; каждая плоскость симметрии сходственна с плоскостью скользящего отражения и т. д.

Понятие сходственности распространяется и на группы. Важнейшим свойством всякой прерывной пространственной группы, которое может быть положено в определение понятия пространственной группы, является именно то, что она сходственна с одной из 32 точечных групп.

Так как присоединение переносов к осям и плоскостям симметрии может быть осуществлено вообще различными способами, то одна точечная группа может иметь несколько сходственных пространственных. На рис. 273 для примера показано девять пространственных групп, сходственных с точечной группой 2:2. Простые двойные оси изображены толстыми сплошными линиями, двойные винтовые оси — пунктиром; тонкие сплошные линии играют вспомогательную роль.

**Элементарная ячейка структуры.** Как бы ни была сложна структура кристалла, она всегда может быть описана с помощью одного параллелепипеда, содержащего определенный ассортимент атомов или ионов; полная структура получается параллельными переносами этого параллелепипеда вдоль его ребер на расстояния, равные длинам ребер. Такой параллелепипед вместе с находящимися в нем атомами или ионами называется *элементарной ячейкой структуры*.

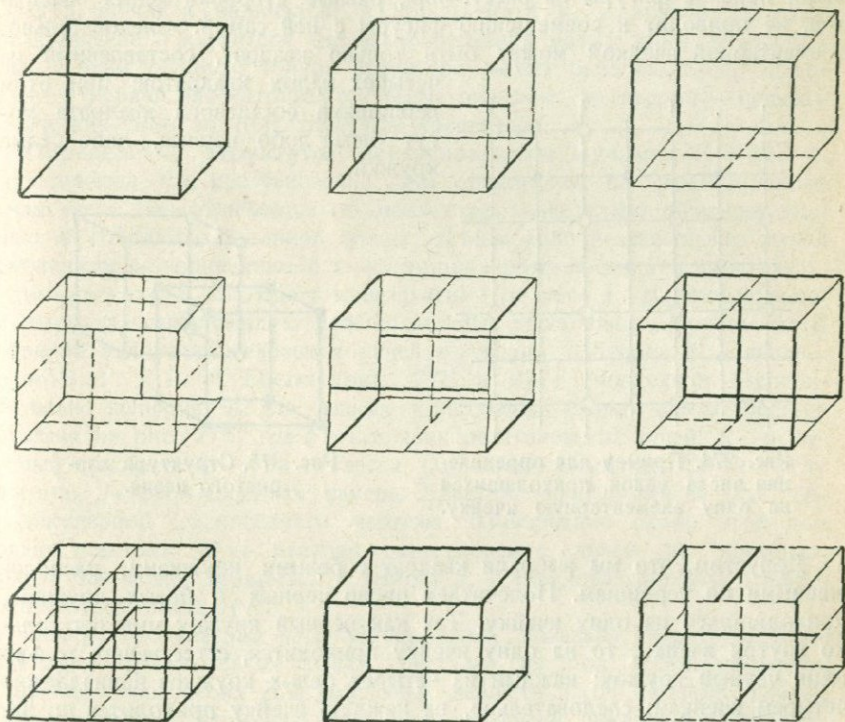


Рис. 273. Девять пространственных групп, сходственных с точечной группой 2:2.

При изучении структуры кристаллов большую роль играет вопрос о числе атомов или ионов, приходящихся на одну элементарную ячейку. Если атом находится в вершине параллелепипеда, то он принадлежит одновременно восьми смежным параллелепипедам, следовательно, на долю каждого приходится только  $\frac{1}{8}$  атома. Если атом расположен на ребре параллелепипеда, то он принадлежит одновременно четырем соседним параллелепипедам, поэтому на долю каждого приходится  $\frac{1}{4}$  атома. Атом, находящийся на грани параллелепипеда, принадлежит двум соседним параллелепипедам; на долю каждого приходится

по  $\frac{1}{2}$  атома. Только те атомы или ионы, которые находятся внутри параллелепипеда, принадлежат ему целиком.

Для примера рассмотрим плоскую структуру, состоящую из двух сортов атомов, изображенных на рис. 274 черными и белыми кружками. Структура приходит в совмещение сама с собой в результате переносов вдоль ребер квадратов на расстояния, равные расстояниям между двумя ближайшими друг к другу белыми или черными кружками; перенос фигуры на расстояния, равные сторонам малых квадратов, не приводит к совмещению фигуры с ней самой. Следовательно, элементарной ячейкой может быть только квадрат, составленный из

четырех малых квадратов; при этом вершинами составного квадрата могут быть либо черные, либо белые кружки.

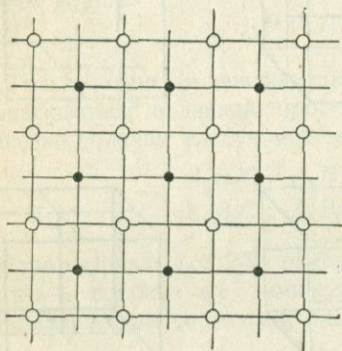


Рис. 274. Пример для определения числа узлов, приходящихся на одну элементарную ячейку.

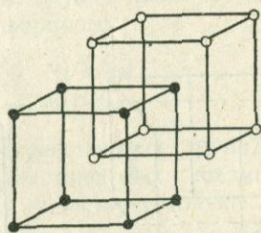


Рис. 275. Структура хлористого цезия.

Допустим, что мы выбрали квадрат с белыми кружками, расположенными по вершинам. Подсчитаем число черных и белых кружков, приходящихся на одну ячейку. Так как черный кружок имеется только внутри ячейки, то на одну ячейку приходится, естественно, только один черный кружок; каждый из четырех белых кружков принадлежит четверем ячейкам; следовательно, на каждую ячейку приходится по четыре четверти белых кружков, т. е. один белый кружок. Итак, на одну ячейку приходится по одному черному и одному белому кружку.

Мы рассмотрели для простоты плоскую структуру; нахождение числа атомов, приходящихся на одну ячейку пространственной структуры, производится аналогичным путем.

**Кристаллическая структура, как система пространственных решеток.** Мы видели, что всякую кристаллическую структуру можно рассматривать как сложную симметричную совокупность точек. Математическое исследование таких совокупностей приводит к заключению, что их можно разложить на совокупности узлов пространственных решеток, вставленных друг в друга в параллельном положении. Следовательно, всякую кристаллическую структуру можно трактовать как систему пространственных решеток. Все эти решетки одинаковы по форме и величине ячеек, но могут отличаться друг от

друга качеством своих узлов. На рис. 275 приведен пример строения  $\text{CsCl}$ , которое можно трактовать как систему двух параллельно расположенных простых кубических решеток.

## ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ ТИПЫ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ

Понятие тонкой структуры объединяет в себе, с одной стороны, представление о взаимном расположении структурных единиц (атомов, молекул, ионов и радикалов) в пространстве и, с другой стороны, представление о характере сил взаимодействия между ними. В соответствии с этим учение о тонкой структуре может быть разделено на две части: в первой рассматриваются геометрические, во второй — физико-химические типы тонкой структуры кристаллов.

**Определение структуры рентгеновскими лучами.** В 1912 г. Лауэ доказал, что рентгеновские лучи аналогичны по своей природе лучам света, но отличаются от последних значительно меньшей (порядка в 10 000 раз) длиной волны. Длины волн рентгеновских лучей приблизительно одинаковы с межатомными расстояниями в кристаллах. В том же году В. Л. Брегг и независимо от него Г. В. Вульф вывели формулу, связывающую межплоскостные расстояния в кристаллах  $d$  с длиной волны рентгеновских лучей и углами отблеска  $\theta$ . Одновременно В. Г. и В. Л. Брегги (рис. 276 и 277) определили экспериментально величины  $d$  для разных кристаллов. Схема опыта Бреггов показана на рис. 278, где  $S$ —источник рентгеновских лучей,  $K$ —испытываемый кристалл,  $\theta$ —угол отблеска (дополнительный до  $90^\circ$  к углу падения),  $J$ —ионизационная камера. Кристалл смонтирован на оси перпендикулярной к плоскости чертежа. Поворотами около этой оси можно изменять углы падения рентгеновских лучей на кристалл. Вокруг оси может вращаться и камера  $J$ , с помощью которой улавливается отраженный луч.

Опыты, проделанные на этой установке, показали, что рентгеновские лучи отражаются от граней кристалла не под всеми углами, а лишь под некоторыми. Для различных веществ и для разных граней кристалла одного вещества углы, под которыми происходит отражение рентгеновских лучей, вообще различны. Анализ полученных измерений привел к следующему объяснению (рис. 279). Кристалл можно себе представить как серию плоских сеток, отстоящих друг от друга на одинаковом расстоянии. Обозначим это расстояние через  $d$ . Плоскость чертежа перпендикулярна к плоскостям сеток;  $S_1, S_2, S_3 \dots$ —параллельный пучок рентгеновских лучей;  $AC = BC = \Delta$  есть разность хода двух лучей, идущих после отражения в соседних плоскостях в одном направлении  $AT$ . Из прямоугольных треугольников  $ABC$  и  $ACD$  получаем:

$$\left. \begin{aligned} \Delta &= AC(1 - \cos 2\theta) = 2AC \sin^2 \theta, \\ AC &= \frac{d}{\sin \theta}, \\ \Delta &= 2d \sin \theta. \end{aligned} \right\} \quad (37)$$

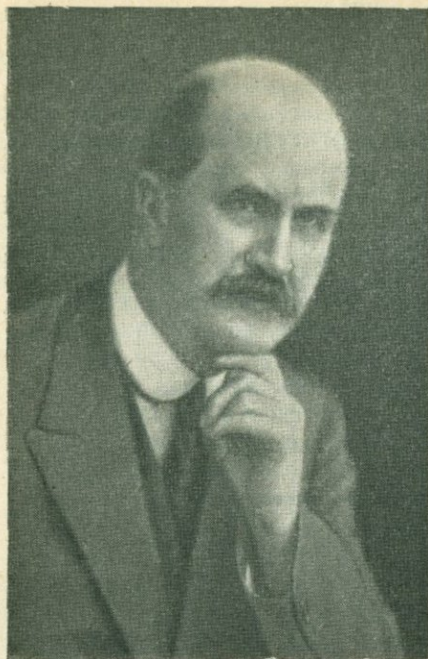


Рис. 276. В. Г. Брегг.

Если  $\Delta$  равна целому числу волн  $n$ , то отраженные лучи в результате интерференции будут максимально усиливать друг друга, и их можно будет обнаружить с помощью ионизационной камеры. Для этого случая уравнение (37) примет вид:

$$\Delta = n\lambda = 2d \sin \theta. \quad (38)$$

Если угол падения не будет удовлетворять уравнению (38), то отражения не произойдет.

Уравнение (38) указывает на возможность определения межплоскостных расстояний в кристаллах, если известны длины волн рентгеновских лучей  $\lambda$ , порядок отражения  $n$  и углы отблеска  $\theta$ . Для первого отражения:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_1}$$

После открытия Лауэ и вывода основной формулы рентгеновского анализа Бреггами и Вульфом последовало чрезвычайно быстрое развитие структурного анализа. С помощью рентгеновских лучей В. Г. и В. Л. Бреггам удалось определить межатомные расстояния в кристаллах и взаимное расположение атомов для целого ряда веществ, т. е. определить их кристаллическую структуру. Одной из первых была определена структура меди.

Кристаллы меди принадлежат к кубической сингонии. Для определения структуры кубического кристалла необходимо найти расстояния  $d$  между плоскими сетками куба  $\{100\}$ , ромбического додекаэдра  $\{110\}$  и октаэдра  $\{111\}$ . Этих трех величин вполне достаточно, чтобы однозначно определить тип решетки Бравэ.

На рис. 280 показаны межплоскостные расстояния для простой кубической решетки. Через  $a$  обозначена длина ребра куба, т. е. межплоскостное расстояние  $d_{100}$ .

Отношение межплоскостных расстояний для простой кубической решетки равно:

$$d_{100} : d_{110} : d_{111} = a : \frac{a\sqrt{2}}{2} : \frac{a\sqrt{3}}{3} = 1 : 0.71 : 0.58;$$

для гранцентрированной кубической решетки:

$$d_{100} : d_{110} : d_{111} = \frac{a}{2} : \frac{a\sqrt{2}}{4} : \frac{a\sqrt{3}}{3} = 1 : 0.71 : 1.15;$$

для центрированной кубической решетки:

$$\begin{aligned} d_{100}:d_{110}:d_{111} &= \\ &= \frac{a}{2} : \frac{a\sqrt{2}}{2} : \frac{a\sqrt{3}}{6} = \\ &= 1:1.41:0.58. \end{aligned}$$

Из рентгенограммы для кристаллов меди получают такие величины:

$$\begin{aligned} d_{100}:d_{110}:d_{111} &= \\ &= 1.80 \text{ \AA} : 1.28 \text{ \AA} : 2.07 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Эти отношения удовлетворяют гранецентрированной решетке с длиной ребра куба  $a=3.60 \text{ \AA}$  (рис. 281).

После определения типа и размеров ячейки Бравэ необходимо подсчитать число атомов (или молекул для сложных веществ), входящих в эту ячейку. Для этого надо воспользоваться плотностью вещества. Число атомов  $n$  в ячейке определится по формуле:

$$n = \frac{V_p}{1.66 \cdot 10^{-24} \cdot M},$$

где  $\rho$  — плотность вещества,  $M$  — его молекулярный (атомный) вес,  $V$  — объем ячейки Бравэ. Число  $1.66 \cdot 10^{-24}$  есть вес атома водорода в граммах.

Подставив в эту формулу значения для меди, получим

$$n = \frac{(3.60)^3 \cdot 10^{-24} \cdot 8.96}{1.66 \cdot 10^{-24} \cdot 63.6} = 3.96.$$

Число атомов в ячейке должно быть обязательно целым. Из приведенного расчета видно, что число для структуры меди равно 4. На одну гранецентрированную ячейку, как легко убедиться, приходится 4 узла. Поэтому единственно возможным распределением атомов меди в гранецентрированной ячейке является распределение их по узлам решетки.

Каждый узел решетки (рис. 281) занят одним атомом меди. В сложных структурах с одним узлом решетки часто бывает связана целая группа атомов (см. ниже).

**Простейшие кристаллические структуры элементов.** Структуру гранецентрированного куба имеют, кроме меди, золото ( $a=4.07 \text{ \AA}$ ), серебро ( $a=4.08 \text{ \AA}$ ),  $\gamma$ -железо ( $a=3.63 \text{ \AA}$ ), Со ( $a=3.55 \text{ \AA}$ ) и многие

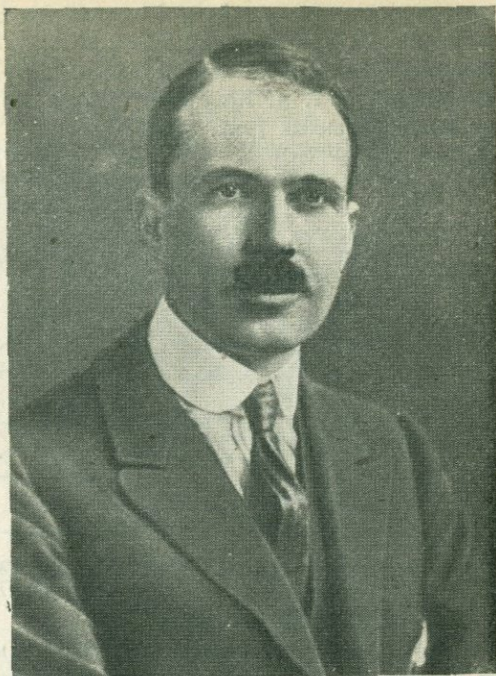


Рис. 277. В. Л. Брегг.

другие элементы;  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\delta$ -железо имеют структуру центрированного куба (рис. 282) со стороной  $a = 2.80 \text{ \AA}$ ,  $2.90 \text{ \AA}$  и  $2.93 \text{ \AA}$ . Та же структура характерна для щелочных металлов: для натрия  $a = 4.30 \text{ \AA}$ , для калия  $a = 5.20 \text{ \AA}$  и т. д. Кристаллы алмаза по своей структуре отличаются от вышеописанных (рис. 283).

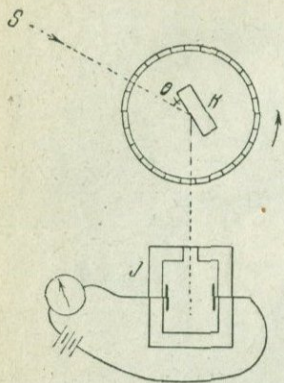


Рис. 278. Схема опытов Бреггов.

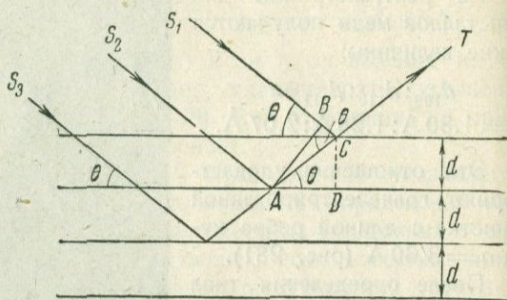


Рис. 279. Отражение рентгеновских лучей от серии плоских сеток кристалла.

Ячейку гранецентрированной кубической решетки можно разбить на восемь малых кубов. Атомы углерода располагаются в узлах решетки и в центрах половинного числа малых кубов. Таким образом малые кубы, имеющие в центре дополнительный атом, чередуются с пустыми, как это показано на рис. 283.

Гексагональная модификация кристаллического углерода — графит — представлена на рис. 284. Атомы в графите располагаются слоями.

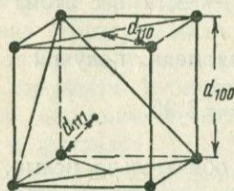


Рис. 280. Межплоскостные расстояния  $d_{100}$ ,  $d_{110}$  и  $d_{111}$  для простой кубической решетки.

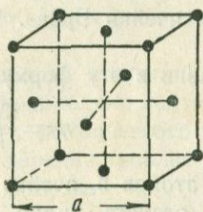


Рис. 281. Структура меди.

На примере алмаза мы впервые встречаемся со случаем, когда с каждым узлом решетки связано два атома. На одну гранецентрированную ячейку приходится поэтому восемь атомов.

С первого взгляда может показаться, что в структуре алмаза мы имеем дело со сложной симметричной совокупностью двух сортов

атомов углерода, так как одни атомы находятся в вершинах кубов, а другие — в их серединах. В действительности все атомы углерода образуют одну простую совокупность точек, в чем нетрудно убедиться, устранив в модели структуры все вспомогательные линии и оставив только точки, отвечающие атомам углерода. Эти точки можно совместить друг с другом с помощью элементов симметрии. (В данном случае, например, такими элементами симметрии будут четверные винтовые оси, параллельные ребрам куба.)

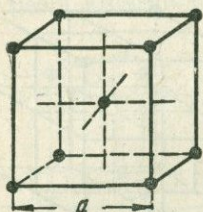


Рис. 282. Структура  $\alpha$ -железа.

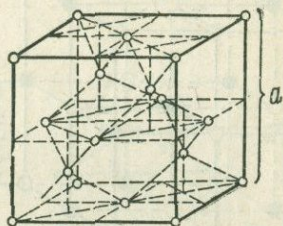


Рис. 283. Структура алмаза.

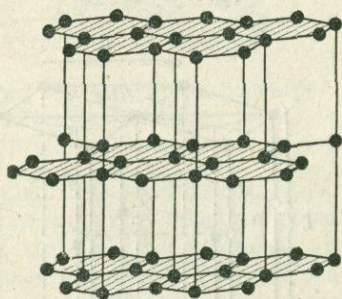


Рис. 284. Структура графита.

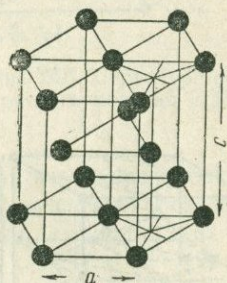


Рис. 285. Структура металлического магния.

Здесь следует отметить, что в литературе часто смешивают совокупность узлов пространственной решетки с симметричной совокупностью точек вообще, объединяя оба понятия термином „кристаллическая решетка“. В частности, говоря об алмазной решетке, составляют ее, например, с гранецентрированной или центрированной кубической решеткой. Такое смешение может повлечь за собой совершенно неправильное представление о структуре кристаллов.

Случай, аналогичный алмазу, но в кристаллах гексагональной сингонии мы имеем для металлического магния. Структура его изображена на рис. 285. Атомы располагаются в узлах гексагональной решетки и в центрах трех тригональных призм. Гексагональную ячейку можно разбить на шесть таких призм.

Размеры ячейки для магния таковы:  $a=3.20$ ;  $c=5.20 \text{ \AA}$ . Ту же структуру имеют: Zn —  $a=2.65$ ,  $c=4.93$ ; Cd —  $a=2.97$ ,  $c=5.61$ ; Ti —  $a=2.95$ ,  $c=4.69$ ;  $\beta$ -Co —  $a=2.51$ ,  $c=4.11$  и др.

**Простейшие структуры бинарных соединений.** В основе структуры NaCl лежит кубическая гранецентрированная решетка Бравэ. Na и Cl располагаются в вершинах малых кубов ячейки решетки, чередуясь друг с другом (рис. 286).

Атомы в этой структуре ионизированы; натрий заряжен положительно, хлор — отрицательно. Аналогичную структуру имеют и другие бинарные соединения, например NaF, KF, KBr, MgO и т. д.

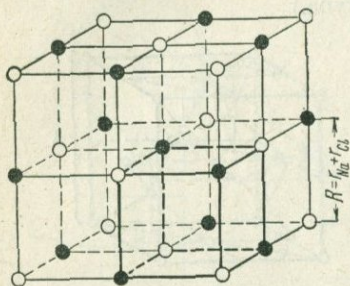


Рис. 286. Структура NaCl.

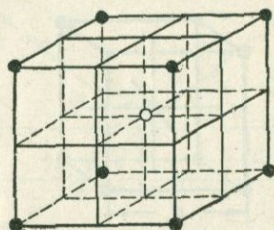


Рис. 287. Структура хлористого цезия, CsCl.

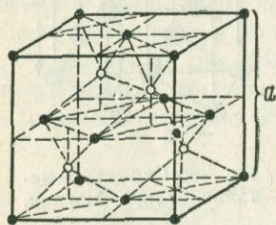


Рис. 288. Структура цинковой обманки, ZnS.

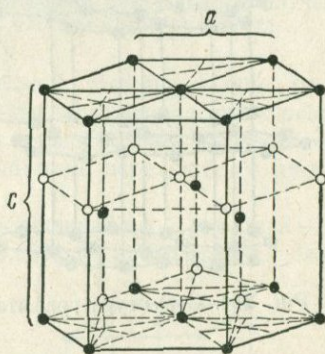


Рис. 289. Структура вуртцита, ZnS.

Структура хлористого цезия CsCl (рис. 287) характеризуется тем, что места по вершинам и в центрах кубов заняты разными атомами (ионами). Несмотря на то, что эта структура напоминает центрированный куб, в основе ее лежит простая кубическая решетка. Убедиться в этом можно путем переносов решетки по пространственной диагонали куба. Структура совместится сама с собой после переноса ее на длину всей диагонали, а не на длину половины диагонали, как того требует структура центрированного куба.

Структура цинковой обманки, ZnS, очень похожа на структуру алмаза. Она представлена на рис. 288. При описании алмаза указывалось на кажущееся различие двух сортов атома. В структуре цинковой

обманки это различие действительно имеет место. Если атомы серы мы будем считать находящимися в вершинах и центрах граней большого куба, то атомы цинка будут располагаться в центрах половинного числа малых кубов (рис. 288).

Структура гексагональной модификации вуртцита,  $ZnS$ , представлена на рис. 289.

Структура борнитрида,  $BN$ , изображена на рис. 290. Она весьма близка к структуре графита. Атомы также располагаются слоями. В слое каждый атом бора окружен тремя атомами азота и каждый атом азота — тремя атомами бора.

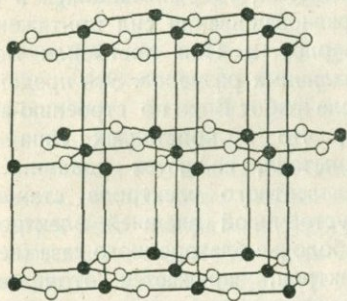


Рис. 290. Структура борнитрида,  $BN$ .

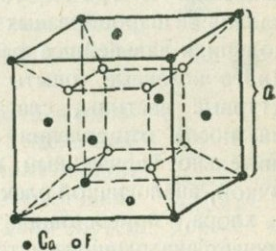


Рис. 291. Структура фтористого кальция,  $CaF_2$ .

На рис. 291 изображена структура фтористого кальция,  $CaF_2$ . Она похожа на структуру цинковой обманки. Это — гранецентрированный куб, в узлах которого расположены атомы кальция, а центры всех малых кубов заняты атомами фтора.

**Координационное число.** Координационным числом данного атома называется число ближайших соседних атомов. Если речь идет о координационном числе иона, то подразумевается всегда число ближайших, окружающих ионов противоположного знака.

Легко подсчитать на модели цинковой обманки (см. рис. 288), что число ближайших соседних атомов будет 4. Каждый атом цинка окружен четырьмя атомами серы и каждый атом серы — четырьмя атомами цинка. Структура алмаза также будет характеризоваться координационным числом 4. В обеих структурах соседние атомы будут располагаться по вершинам тетраэдра, описанного вокруг данного, как около центра.

В структуре  $NaCl$  мы встречаемся с координационным числом 6 (см. рис. 286). Каждый ион  $Na$  окружен шестью ионами хлора, расположенными по вершинам октаэдра. То же окружение характерно и для ионов хлора в отношении ионов натрия.

Структура  $CsCl$  характеризуется координационным числом 8. Ионы противоположного знака, окружающие данный ион, располагаются по вершинам куба. То же координационное число имеют структуры щелочных металлов.

Металлы, кристаллизующиеся в гранецентрированной решетке, например Cu, Au, Ag, имеют координационное число 12. Координационным числом 12 характеризуются также и гексагональные структуры металлов Mg, Zn и др.

Структура борнитрида и графита может служить примером структур с координационным числом 3.

В структуре фтористого кальция координационное число кальция — 8, фтора — 4.

**Эффективные радиусы ионов.** Еще в 1813 г. Волластон предложил заменить представление о многогранных молекулах Гаюи представлением о соприкасающихся шарообразных молекулах, удерживающихся в определенных положениях в результате уравнивания сил притяжения и отталкивания. В 1906—1907 гг. Барлоу и Поп построили модели кристаллов из шарообразных атомов различных размеров. Эти представления получили дальнейшее развитие после работ Бора по строению атома.

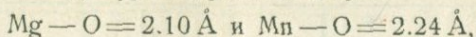
Многочисленные опыты показали, что в кристаллах типа NaCl структурные частицы, слагающие кристалл, являются ионами. Атом натрия, после отщепления от него валентного электрона, становится положительно заряженным ионом с устойчивой внешней электронной оболочкой, аналогичной электронной оболочке благородного газа (неона). Атом хлора, присоединяя один электрон, заряжается отрицательно и получает аналогичную устойчивую конфигурацию внешних электронов. Положение равновесия между ионами натрия и хлора наступает в результате уравнивания сил притяжения (ионы различных знаков) и сил отталкивания, возникающих между отрицательно заряженными электронными оболочками обоих ионов. При симметричном окружении каждого иона в кристалле ионами противоположного знака можно с большой степенью точности считать эти ионы несжимаемыми шарами и размер их характеризовать величиной радиуса. Не надо, однако, смешивать этот *эффективный радиус* с расстоянием наружной электронной оболочки атома (иона) от его ядра.

**Определение атомных и ионных радиусов.** С помощью рентгеновского анализа нельзя определить размеры ионов в кристаллических решетках. Измеряя межплоскостные расстояния, можно получить сумму радиусов катиона ( $r_a$ ) и аниона ( $r_x$ ). Так, например, расстояние Na—Cl = 2.79 Å. Какая часть из этого расстояния приходится на долю  $r_{Na}$ , какая на долю  $r_{Cl}$ , сказать нельзя.

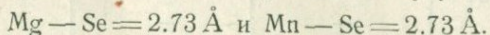
Заранее можно предполагать, что размер анионов будет в общем больше размера катионов, так как анионы имеют в сравнении с нейтральными атомами лишние электроны, в то время как катионы имеют меньшее число электронов, чем нейтральные атомы. Кроме того очевидно, что при переходе от одного элемента к другому внутри одной группы периодической системы элементов будет иметь место увеличение размеров ионов с возрастанием атомного номера. Об этом можно судить по кривым атомных объемов.

В 1920 г. Ланде предложил определять размеры радиусов анионов следующим способом. Если взять вещества с малыми катионами и большими анионами, то можно ожидать, что межплоскостные расстояния кри-

стала будут обусловлены только размерами анионов. Маленькие же катионы будут располагаться в пустотах между анионами. Этот случай будет иметь место тогда, когда анионы будут касаться друг друга (рис. 292). Сравнивая межатомные расстояния двух соединений, кристаллизующихся в структуре хлористого натрия

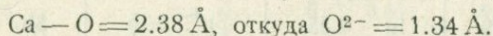
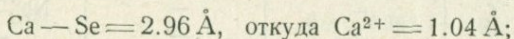


можно сделать вывод, что ион марганца больше, чем ион магния. Возьмем анион большего размера, чем кислород, например селен. Тогда соответствующие межатомные расстояния будут:



Очевидно, что в этих структурах межатомные расстояния обусловлены только размерами иона селена. Отсюда можно вычислить радиус иона двувалентного селена. Он равен  $2.73 \cdot (\sqrt{2}:2) = 1.92 \text{ \AA}$ .

Зная же размеры радиуса иона хотя бы для одного аниона, можно уже определить радиус катионов. Для этого надо выбрать структуры, в которые входит этот известный анион и у которых межатомные расстояния обусловлены суммой радиусов  $r_a + r_x$ . Таким путем можно определить радиусы всех ионов. Так, например:



Эта работа была проделана для большинства химических элементов В. М. Гольдшмидтом (рис. 293) в 1926 г. Он воспользовался не радиусом селена  $\text{Se}^{2-} = 1.92 \text{ \AA}$ , определенным Ланде, но радиусами ионов фтора и кислорода:  $\text{F}^{1-} = 1.33 \text{ \AA}$  и  $\text{O}^{2-} = 1.32 \text{ \AA}$ , полученными в 1928 г. Вазашер-на из рефрактометрических данных.

Оба метода дают хорошо совпадающие между собою результаты. Так, например, Гольдшмидтом получены значения радиусов ионов: для  $\text{Se}^{2-} = 1.91 \text{ \AA}$ , для  $\text{Ca}^{2+} = 1.06 \text{ \AA}$ .

Еще до Ланде и Гольдшмидта, Брегг сделал попытку определить радиусы частиц, слагающих кристалл. Радиус атомов меди, натрия, калия и др. он получил из измерения расстояний в металлических кристаллах этих веществ. Затем, вычитая полученный радиус (допустим, натрия) из суммы радиусов натрия и хлора кристаллов поваренной соли, он пытался найти радиус хлора. Этот метод не дал никакого результата. Все время получались противоречия. В последнее время выяснились причины этих противоречий. Оказалось, что размеры частиц (радиусы) зависят от состояния атома. Радиус металлического натрия много больше радиуса иона натрия.

Ниже приведена таблица Гольдшмидта (1926 г.) атомных и ионных радиусов для большинства химических элементов периодической системы Менделеева (табл. 26).

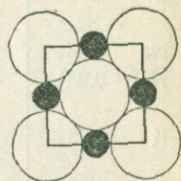


Рис. 292. Случай, когда размеры решетки определяются только величиной анионов. (Анионы касаются друг друга; катионы располагаются в промежутках между анионами.)

I	II	III	IV	V
H- 1.27	—	—	—	—
(H- 1.54)	—	—	—	—
Li 1.56	Be 1.05	—	C 0.77	N 0.71
Li <sup>1+</sup> 0.78	Be <sup>2+</sup> 0.34	—	—	—
—	—	—	—	—
Na 1.86	Mg 1.62	Al 1.43	Si <sup>4-</sup> 1.98	—
Na <sup>1+</sup> 0.98	Mg <sup>2+</sup> 0.78	Al <sup>3+</sup> 0.57	Si 1.33	—
—	—	—	Si <sup>4+</sup> 0.39	—
K 2.23	Ca 2.21	Sc 1.51	Ti 1.49	V 1.32
—	—	—	(Ti <sup>3+</sup> 0.69)	(V <sup>3+</sup> 0.65)
K <sup>1+</sup> 1.33	Ca <sup>2+</sup> 1.06	Sc <sup>3+</sup> 0.83	(Ti <sup>4+</sup> 0.64)	V <sup>4+</sup> 0.61
Cu 1.27	Zn 1.33	Ga 1.33	Ge 1.22	As 1.16
—	Zn <sup>2+</sup> 0.83	Ga <sup>3+</sup> 0.62	Ge <sup>4+</sup> 0.44	As <sup>3+</sup> 0.69
—	—	—	—	—
Rb <sup>1+</sup> 1.49	Sr <sup>2+</sup> 1.27	Y <sup>3</sup> 1.06	Zr 1.62	Nb 1.43
—	—	—	Zr <sup>4+</sup> 0.87	Nb <sup>4+</sup> 0.69
—	—	—	—	Nb <sup>5+</sup> 0.69
—	—	—	—	—
Ag 1.44	Cd 1.49	In 1.45	Sn <sup>4-</sup> 2.15	Sb 1.34
—	—	—	—	—
Ag <sup>1+</sup> 1.13	Cd <sup>2+</sup> 1.03	In <sup>3+</sup> 0.92	Sn 1.40	Sb <sup>3+</sup> 0.90
—	—	—	Sn <sup>4+</sup> 0.74	—
—	—	—	—	—
Cs <sup>1+</sup> 1.65	Ba <sup>2+</sup> 1.43	—	Hf 1.66	Ta 1.42
—	—	—	—	—
Au 1.44	Hg 1.49	Tl 1.99	Pb <sup>4-</sup> 2.15	Bi 1.46
—	Hg <sup>2+</sup> 1.12	Tl <sup>1+</sup> 1.49	Pb 1.74	—
—	—	Tl <sup>3+</sup> 1.05	Pb <sup>2+</sup> 1.32	—
—	—	—	Pb <sup>4+</sup> 0.84	—
—	—	—	Th 1.82	—
—	—	—	Th <sup>4+</sup> 1.10	—
La <sup>3+</sup> 1.22	Ce 1.83	Pr <sup>3+</sup> 1.16	—	—
—	Ce <sup>3+</sup> 1.18	Pr <sup>4+</sup> 1.00	Nd <sup>3+</sup> 1.15	—
—	Ce <sup>4+</sup> 1.02	—	—	—
Gd <sup>3+</sup> 1.11	Tb <sup>3+</sup> 1.09	—	—	—
—	Tb <sup>4+</sup> 0.89	Dy <sup>3+</sup> 1.07	Ho <sup>3+</sup> 1.05	Er <sup>3+</sup> 1.04

Цифры в скобках — позднейшие исправления В. М. Гольдшмидта; циф

## ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

VI	VII	VIII		
—	—	—	—	—
—	—	—	—	—
O 0.60	F <sup>1-</sup> 1.33	—	—	—
O <sup>2-</sup> 1.32	—	—	—	—
S <sup>2-</sup> 1.74	—	—	—	—
S 1.04	Cl <sup>1-</sup> 1.81	—	—	—
S <sup>6+</sup> 0.34	Cl 1.07	—	—	—
—	—	—	—	—
Cr 1.25	Mn 1.29	Fe 1.26	Co 1.26	Ni 1.24
Cr <sup>3+</sup> 0.65	Mn <sup>2+</sup> 0.91	Fe <sup>2+</sup> 0.83	Co <sup>2+</sup> 0.82	Ni <sup>2+</sup> 0.78
(0.64)	(Mn <sup>3+</sup> 0.70)	—	—	—
Cr <sup>6+</sup> 0.3—0.4	Mn <sup>4+</sup> 0.52	Fe <sup>3+</sup> 0.67	—	—
Se <sup>2-</sup> 1.91	Br <sup>1-</sup> 1.96	—	—	—
Se 1.13	Br 1.19	—	—	—
Se <sup>6+</sup> 0.3—0.4	—	—	—	—
Mo 1.36	—	—	—	—
Mo <sup>4+</sup> 0.68	—	Ru 1.30	Rh 1.34	Pd 1.37
—	—	Ru <sup>4+</sup> 0.65	Rh <sup>3+</sup> 0.69	—
Te <sup>2-</sup> 2.03	J <sup>1-</sup> 2.20	—	(Rh <sup>3+</sup> 0.68)	—
(Te <sup>2-</sup> 2.11)	—	—	—	—
Te 1.33	J 1.36	—	—	—
Te <sup>4+</sup> 0.89	J <sup>5+</sup> 0.94	—	—	—
W 1.37	—	—	—	—
W <sup>4+</sup> 0.68	—	Os 1.31	Ir 1.35	Pt 1.38
—	—	Os <sup>4+</sup> 0.67	Ir <sup>4+</sup> 0.66	—
—	—	—	—	—
—	—	—	—	—
—	—	—	—	—
—	—	—	—	—
U <sup>4+</sup> 1.05	—	—	—	—
—	—	—	—	—
—	—	—	—	—
Sm <sup>3+</sup> 1.13	Eu <sup>3+</sup> 1.13	—	—	—
—	—	—	—	—
—	—	—	—	—
Tu <sup>3+</sup> 1.04	Yb <sup>3+</sup> 1.00	Lu <sup>3+</sup> 0.99	—	—

ры для Н<sup>-</sup> — взяты из работы Цинтля по щелочным гидридам.

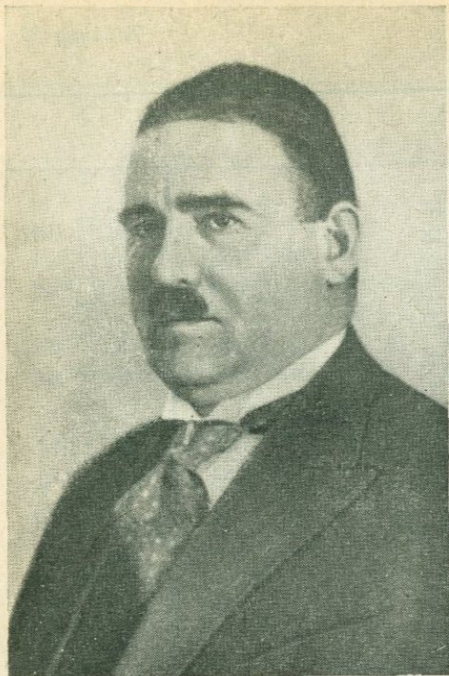


Рис. 293. В. М. Гольдшмидт.

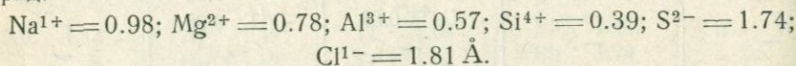
Из табл. 26 видно, что размеры атомов и ионов следуют периодичности кривой атомных объемов Л. Мейера. Радиусы ионов редкоземельных элементов равномерно уменьшаются от  $\text{La}^{3+} = 1.22 \text{ \AA}$  до  $\text{Lu}^{3+} = 0.99 \text{ \AA}$ . Это явление Гольдшмидт назвал „лантанидным сжатием“. Оно находит себе объяснение в строении атомов редкоземельных элементов.

Во всех группах периодической системы радиусы одинаково построенных ионов возрастают с увеличением атомного номера элемента, но за счет лантанидного сжатия радиусы элементов 3-го большого периода оказываются равными радиусам элементов 2-го большого периода, например:  $r_{\text{Ag}} = r_{\text{Au}}$ ,  $r_{\text{Zr}} = r_{\text{Hf}}$ ,  $r_{\text{Nb}} = r_{\text{Ta}}$ .

Внутри одного ряда периодической системы размеры катионов уменьшаются при переходе к следующему по номеру

элементу, имеющему больший положительный заряд.

Размер аниона увеличивается при переходе от элемента VI группы к соседнему элементу VII группы, имеющему меньший отрицательный заряд:



**Геометрические пределы устойчивости структур с различными координационными числами.** Координационное число зависит от относительных размеров центрального иона и соседних с ним. Устойчивой структура кристаллов будет тогда, когда каждый ион соприкасается только с ионами противоположного знака. Если размер центрального иона (допустим, катиона) будет уменьшаться, то в момент, когда окружающие его анионы станут друг с другом соприкасаться, структура станет менее устойчивой (рис. 292). Если теперь заменить катион на другой, еще меньшего размера, то последний приобретает возможность свободно перемещаться в промежутке между анионами. Такое положение создает неустойчивость структуры и может повлечь за собой перемену координационного числа, т. е. полную перегруппировку ионов.

Пределы устойчивости различных координационных чисел были вычислены Магнусом. Рассмотрим предел устойчивости для координационного

числа 6. Шесть анионов, окружающих катион, располагаются по вершинам октаэдра. Сечение октаэдра через центры четырех анионов показано на рис. 292. Диагональ квадрата ( $2r_x + 2r_x$ ) равна стороне ( $2r_a + 2r_x$ ), помноженной на  $\sqrt{2}$ , откуда:

$$2r_a + 2r_x = 2r_x\sqrt{2}; \quad r_a:r_x = \sqrt{2} - 1 = 0.41.$$

Это отношение будет нижним пределом устойчивости структур с координационным числом 6. Если радиус аниона будет меньше размера катиона, то предел  $r_a:r_x$  будет обратной величиной только что найденного значения, т. е. будет равен  $2.41 = \frac{1}{0.41}$ . Одновременно это отношение будет верхним пределом устойчивости структур с координационным числом 6.

Однако в интервале отношений  $r_a:r_x$  от 0.41 до 2.41 будут находиться пределы устойчивости структур с координационным числом 8. Нижний предел определяется из уравнения  $2r_a + 2r_x = 2r_x\sqrt{3}$  (см. рис. 294). Он равен 0.73. Верхний предел устойчивости структур с координационным числом 8 определяется обратной величиной  $1:0.73 = 1.37$ .

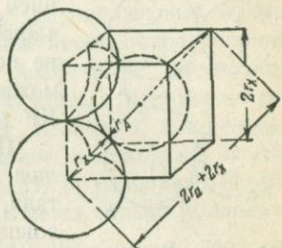


Рис. 294. К определению предела устойчивости структур с координационным числом 8.

В табл. 27 собраны пределы отношений радиусов ионов для различных координационных чисел. Приводятся два предела отношений  $r_a:r_x$ , когда катион меньше аниона и для обратного отношения. Во всем интервале отношений (например, для координационного числа 4 — от 0.22 до 4.44) не будет касания ионов одинакового знака, поэтому структура будет устойчивой, но внутри этого интервала будут лежать пределы для следующего (большого) координационного числа.

Таблица 27

Предельные значения отношений радиусов ионов для различных координационных чисел

Координационное число	Форма окружения	Отношение
2	Гантель . . . . .	От 0 до 0.15 и от 6.45 до ∞
3	Треугольник . . . . .	" 0.15 " 0.22 " " 4.45 " 6.45
4	Тетраэдр . . . . .	" 0.22 " 0.41 " " 2.41 " 4.45
6	Октаэдр . . . . .	" 0.41 " 0.73 " " 1.37 " 2.41
8	Куб . . . . .	" 0.73 " 1.37
12	Кубооктаэдр . . . . .	1

Посмотрим на примере галоидных солей щелочных металлов, насколько оправдываются эти геометрические пределы:

Вещество . . .	LiJ	LiBr	LiCl	NaJ	NaBr	NaCl	LiF	KJ
$r_a:r_x$ . . . . .	0.35	0.40	0.43	0.45	0.50	0.54	0.59	0.60
Вещество . . .	KBr	RbJ	KCl	(CsCl)	RbBr	RbCl	(CsBr)	(CsCl)
$r_a:r_x$ . . . . .	0.68	0.68	0.73	0.75	0.76	0.82	0.84	0.91
Вещество . . .	KF	RbF	CsF					
$r_a:r_x$ . . . . .	1.00	1.12	1.24					

Большинство соединений, приведенных в таблице, кристаллизуется в структуре NaCl (координационное число 6). Исключение составляют три соединения, имеющие структуру с координационным числом 8. Они заключены в скобки. Для всех этих соединений

$r_a:r_x$  выше предела 0.73, что является подтверждением правила геометрических пределов. Из этой же таблицы можно также сделать вывод, что вещества не всегда имеют структуру с максимальным из возможных окружений (см., например, RbBr, RbCl, KF и др.).

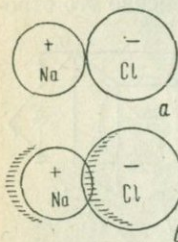


Рис. 295. Взаимодействие двух ионов:

*a* — без учета поляризации и *b* — с учетом поляризации.

**Поляризация ионов.** До сих пор мы представляли себе ионы как несжимаемые шары, причем считали, что центр тяжести отрицательных зарядов совпадает с центром тяжести положительного заряда атомного ядра. В действительности, такое представление справедливо лишь в первом приближении. Если ион будет находиться в электрическом поле, то центры тяжести противоположных электрических зарядов разойдутся, образуя диполь. Форма иона, следовательно, отклонится от шаровой. Дипольный

момент измеряется произведением сдвигаемого заряда  $Ze$  на дипольное расстояние  $d$  между центрами зарядов. Он пропорционален напряженности поля:

$$Zed = \alpha E.$$

Коэффициент пропорциональности  $\alpha$  называется *коэффициентом деформируемости иона* или *поляризуемостью*. По Борну и Гейзенбергу, его величина приблизительно постоянна для данного иона. Ниже приведены значения  $\alpha \cdot 10^{24}$ :

	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>
$\alpha \cdot 10^{24}$ . . . . .	0.075	0.21	0.87	1.81	2.79
	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Si <sup>4+</sup>	
$\alpha \cdot 10^{24}$ . . . . .	0.21	0.12	0.065	0.043	

В кристаллах каждый ион всегда находится в электрическом поле других ионов. Взаимодействие двух ионов разных знаков схематически показано на рис. 295.

Положительно заряженный ион меньшего размера будет отталкивать ядро аниона и индуцировать больше отрицательных зарядов на ближайшей к нему стороне отрицательного иона. Вследствие этого плотность собственного электронного облака с этой стороны у него будет меньше. В результате одностороннего действия поляризации шаровая форма иона будет нарушена. Расстояние между центрами ионов будет уменьшенным по сравнению с суммой радиусов ионов  $r_a + r_x$ .

Чем больше радиус иона и чем меньше его заряд, тем легче он будет поляризоваться. Из табл. 26 ионных радиусов видно, что этим условиям хорошо удовлетворяют анионы. Катионы же, напротив, характеризуются меньшими размерами и часто большими зарядами. В силу этого они поляризуются значительно слабее, но способность поляризовать соседние ионы у них тем сильнее, чем они меньше и чем больше их заряд. Катионы с конфигурацией наружной электронной оболочки, отвечающей благородному газу, например  $\text{Na}^{1+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и т. п., поляризуют соседние ионы слабее, чем катионы с 18-электронной внешней оболочкой, например  $\text{Cu}^{1+}$ ,  $\text{Ag}^{1+}$  и др.

В кристаллической решетке необходимо считаться с одновременным действием на один ион нескольких симметрично расположенных ионов. В изолированной молекуле рис. 295 это действие имеет односторонний характер и вызывает образование диполя и укорочение расстояния между центрами ионов. В кристалле образование диполя необязательно, но обязательно сокращение расстояний между ионами и часто также уменьшение координационного числа. Сокращение расстояний между ионами, вследствие поляризации, можно проследить на галоидных соединениях серебра (Гольдшмидт). Ион серебра является сильно поляризующим ионом. Ионы же галоидов легко поляризуются.

Таблица 28

Поляризация ионов в галоидных соединениях серебра

Соединения	Наблюденное расстояние Ag — X	Сумма радиусов ионов
AgF . . . . .	2.46 Å	2.46 Å
AgCl . . . . .	2.77 Å	2.94 Å
AgBr . . . . .	2.88 Å	3.09 Å
AgI . . . . .	2.99 Å	3.33 Å

**Зависимость радиусов ионов от координационных чисел.** При изложении вопроса о поляризации мы указывали, что представление об ионах, как о несжимаемых шарах, справедливо лишь в первом приближении. В действительности, явление поляризации имеет место во всех кристаллах. Также мы указывали, что поляризация проявляется особенно сильно для отдельных молекул. В этом случае мы формально можем считать для обоих ионов А и Х координационное число равным 1. С увеличением координационного числа одностороннее уменьшение расстояния А — Х затрудняется, и мы априори должны ожидать увеличения этого расстояния с увеличением числа ближайших соседних ионов противоположного знака.

Изменение расстояния А—Х с изменением координационного числа удобнее всего исследовать на двух модификациях вещества, отличающихся координационными числами. Возможны также аналогичные изменения расстояний между соответственными ионами в двух веществах, различающихся по химическому составу. В качестве примера приведем расстояние между  $\text{NH}_4$  и  $\text{Cl}$  в двух модификациях хлористого аммония (табл. 29).

Таблица 29

Зависимость поляризации ионов от координационного числа

Вещество	Структура	Координационное число	Расстояние А—Х
$\text{NH}_4\text{Cl}$ . . . . .	Типа $\text{NaCl}$	6	3.27 Å
$\text{NH}_4\text{Cl}$ . . . . .	• $\text{CsCl}$	8	3.35 Å

В. М. Гольдшмидт в результате анализа ряда структур дает следующую таблицу зависимости межатомных расстояний от координационного числа (табл. 30).

Таблица 30

Зависимость межатомных расстояний от координационного числа

Координационное число	Расстояние между частицами А и Х
12	112
8	103
6	100
4	94

В табл. 30 расстояние А—Х для координационного числа 6 принято за 100.

**Структуры АХ.** С основными типами структур АХ мы уже ознакомились. Максимальное координационное число для структур типа АХ равно 8 (как у хлористого цезия, см. рис. 287). Эту же структуру имеют также бромистый и иодистый цезий,  $\text{TlCl}$ ,  $\text{TlBr}$ ,  $\text{TlI}$ ,  $\beta$ -модификации  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$  и  $\text{NH}_4\text{J}$ . Той же структурой обладает

также ряд интерметаллических соединений:  $\text{CuZn}$ ,  $\text{AgCd}$ ,  $\text{AlNi}$  и др.

Структура типа хлористого натрия (координационное число 6) наиболее распространена среди бинарных соединений. К этому типу принадлежит большинство галоидных солей щелочных металлов, окислов щелочноземельных металлов, ряд сульфидов, теллуридов, арсенидов и др. В структурах с координационными числами 8 и 6 с поляризацией ионов обычно можно почти не считаться.

В структуре цинковой обманки,  $\text{ZnS}$ , оба компонента имеют координационное число 4 (см. рис. 288). Роль поляризации для структур этого типа значительно возрастает. Для того, чтобы вещество имело структуру этого типа, недостаточно только определенного отношения радиусов ионов ( $r_a:r_x$  от 0.22 до 0.41); необходимо еще также, чтобы

катион мог сильно поляризовать анион. Для этого более подходящими являются катионы с 18-электронной оболочкой. Структуру этого типа имеют  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuBr}$ ,  $\text{CuI}$ ,  $\text{ZnSe}$ ,  $\beta\text{-AgI}$ ,  $\text{CdTe}$ ,  $\text{AlAs}$  и др.

Возрастание поляризации ионов ведет к изменению характера связи от ионной к гомополярной (атомной). Это можно проследить на примере соединений кристаллизующихся в структуре типа цинковой обманки. По ряду свойств (в частности, по оптическим свойствам) приходится относить некоторые вещества, кристаллизующиеся в этом структурном типе, к соединениям с гомополярными связями, так как некоторые свойства этих соединений сходны со свойствами алмаза, где гомополярная связь не вызывает сомнений.

Разобранные структуры типов  $\text{CsCl}$ ,  $\text{NaCl}$  и  $\text{ZnS}$  (цинковой обманки) принадлежали к кубической сингонии. Структуры с координационными числами 6 и 4 имеются также в гексагональной сингонии: тип  $\text{NiAs}$  и тип  $\text{ZnS}$ . К гексагональной же сингонии относятся структуры борнитрида, имеющие координационное число 3.

Структура типа мышьяковистого никеля,  $\text{NiAs}$ , может быть получена из структуры металлического магния (см. рис. 285). Для этого необходимо половину шаров оставить без изменения, считая их, например, атомами мышьяка, а вторую половину заменить другим элементом (никелем).

На рис. 296 атомы никеля помещаются в узлах гексагональной ячейки. Ячейка разбита на шесть тригональных призм. Половина из них занята атомами мышьяка, располагающимися в их центрах. Координационное число для  $\text{Ni}$  и  $\text{As}$  равно 6.

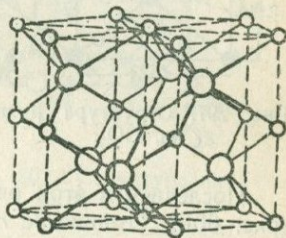
В этом структурном типе кристаллизуются многие сульфиды, селениды, теллуриды, антимониды железа, кобальта, никеля, марганца, а также  $\text{AuSn}$ ,  $\text{PtSn}$  и др. Большинство из этих соединений обладает рядом металлических свойств.

Гексагональную структуру с координационным числом 4 имеет вторая модификация  $\text{ZnS}$ -вуртцит (см. рис. 289). В этой структуре кристаллизуются некоторые окислы, сульфиды, теллуриды, а также и другие соединения. Примеры структуры вуртцита мы находим у  $\text{BeO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{MgTe}$  и др.

Решетка с координационным числом 3 получается при отношении  $r_a:r_x$  от 0.15 до 0.22. Типичным представителем этой структуры является борнитрид,  $\text{BN}$ ; для него  $r_a:r_x=0.15$ . Решетку борнитрида легко можно себе представить, если заменить половину атомов в структуре графита на  $\text{N}$ , а вторую половину — на  $\text{B}$  (см. рис. 290).

Структура  $\text{BN}$  имеет слоистый характер. Атомы в одном слое расположены друг к другу гораздо ближе, чем слои друг от друга.

**Структуры  $\text{AX}_2$  и  $\text{A}_2\text{X}$ .** В структурах  $\text{AX}_2$  или  $\text{A}_2\text{X}$  нужно различать два координационных числа: координационное число  $\text{A}$  в отно-



○ Ni ○ As

Рис. 296. Структура мышьяковистого никеля,  $\text{NiAs}$ .

шении X и координационное число X в отношении A. С наибольшими координационными числами мы встречаемся в структурах типа флюорита,  $\text{CaF}_2$ :  $r_a:r_x$  равно от 0.73 до 1.37. Для кальция координационное число равно 8, для фтора 4 (см. рис. 291). В этом структурном типе кристаллизуются также  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{CdF}_2$ ,  $\text{ThF}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Sn}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Pb}$  и др.

Структуры  $A_2X$  ( $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$  и др.) отличаются от структур  $AX_2$  тем, что места, занятые в решетке  $AX_2$  анионами, занимаются в решетке  $A_2X$  катионами и наоборот (антизоморфия).

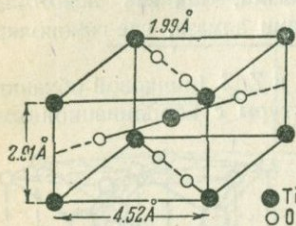


Рис. 297. Структура рутила,  $\text{TiO}_2$ .

Структура рутила  $\text{TiO}_2$ <sup>1</sup> (рис. 297) характеризуется координационными числами 6 и 3. Этот тип структуры будет устойчивым при отношении  $r_a:r_x$  от 0.41 до 0.73. Из других веществ, кристаллизующихся так же, упомянем  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{FeF}_2$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$  и др.

Координационные числа 4 и 2 характерны для структуры куприта  $\text{Cu}_2\text{O}$  (рис. 298) и для целого ряда модификаций  $\text{SiO}_2$ . Одна из них изображена на рис. 299.

Последней в этом ряду будет структура типа уголекислоты  $\text{CO}_2$  (рис. 300). Отношение  $r_a:r_x$  равно 0 — 0.22. Координационное число углерода равно 2, кислорода 1.

На примере этого ряда структур легко можно проследить, как с изменением (уменьшением) координационного числа мы переходим от типичных ионных координационных решеток ( $\text{CaF}_2$ ) к типичным молекулярным решеткам  $\text{CO}_2$ . В последней решетке каждый углерод

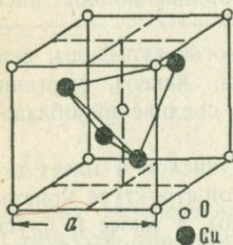


Рис. 298. Структура куприта,  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

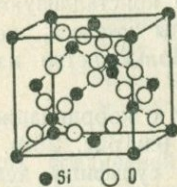


Рис. 299. Структура  $\text{SiO}_2$  (кristобалит).

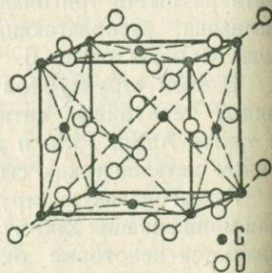


Рис. 300. Структура  $\text{CO}_2$ .

связан только с двумя атомами кислорода и образует с ними определенную молекулу. О молекуле же  $\text{CaF}_2$  в структуре плавикового шпата не приходится говорить.

**Слоистые решетки и решетки типа пирита.** Если анион легко поляризуется, а катион обладает сильными поляризующими свойствами,

<sup>1</sup>  $\text{TiO}_2$  имеет еще две модификации.

то среди соединений  $AX_2$  появляются структуры совершенно специфического характера.

Это так называемые слоистые структуры. Представителями таких структур являются  $CdCl_2$ ,  $CaJ_2$  и  $MoS_2$ .

Остановимся несколько подробнее на  $CaJ_2$  (рис. 301). Решетка характеризуется координационными числами 6 и 3. Слой из атомов кадмия располагается между двумя слоями из атомов иода, в результате чего образуются тройные слои. Силы связи внутри тройных слоев

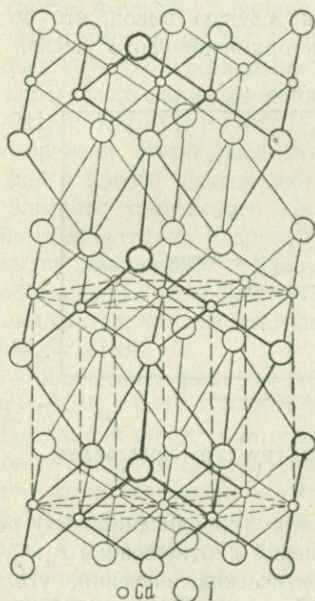


Рис. 301. Структура  $CdI_2$ .

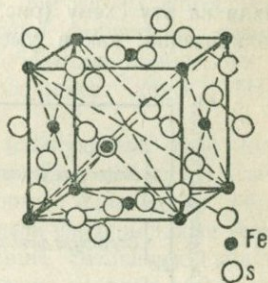


Рис. 302. Структура пирита,  $FeS_2$ .

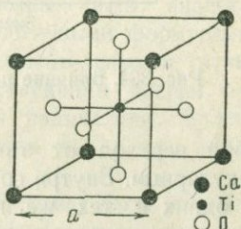


Рис. 303. Структура  $CaTiO_3$ .

значительно больше, чем между двумя тройными слоями, вследствие этого у  $CdJ_2$  наблюдается совершенная спайность, параллельная базису. Такую структуру имеют  $TiS_2$ ,  $SnS_2$ ,  $TiSe_2$ ,  $PbJ_2$ ,  $Mg(OH)_2$ ,  $Mn(OH)_2$  и др. В несколько отличной структуре  $MoS_2$  поляризация больше, чем у  $CdJ_2$ .

Если поляризация становится еще больше, чем у  $MoS_2$ , то мы приходим к структуре пирита  $FeS_2$  (рис. 302), в котором два атома серы тесно сближаются с образованием молекулярного иона  $S_2^{2-}$ .

**Более сложные структуры.** Из более сложных структур остановимся на соединениях  $ABX_3$ . Структуры этих соединений приближаются к структурам типа  $A_2X_3$ , если размеры A и B близки. Для корунда,  $Al_2O_3$ , координационные числа равны 4 и 6. Структура не изменится, если места алюминия будут заняты поочередно  $Fe^{2+}$  и  $Ti^{4+}$  (ильменит,  $FeTiO_3$ ):  $F^{2+} = 0.83 \text{ \AA}$  и  $Ti^{4+} = 0.64 \text{ \AA}$ .

Если разница в размерах A и B велика, то возникают структуры типа  $CaTiO_3$  (рис. 303):  $Ca^{2+} = 1.06 \text{ \AA}$  и  $Ti^{4+} = 0.64 \text{ \AA}$ .

В этом структурном типе кристаллизуются:  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{KJO}_3$ ,  $\text{CaZrO}_3$ ,  $\text{NaNbO}_3$ ,  $\text{KMgF}_3$  и др.

Если размеры ионов А и В разнятся еще сильнее, то появляются новые структурные типы. Число и разнообразие структур  $\text{ABX}_3$  весьма велико.

**Влияние поляризации на структуру кристаллов.** Разбирая типы структур различных соединений, мы касались вопроса о влиянии поляризации на структуру кристаллов лишь попутно. Более детально это влияние можно проследить на схеме соединений  $\text{AX}_2$  В. М. Гольдшмидта.

Глядя на эту схему (рис. 304), легко сделать вывод, что возрастание поляризации, как и уменьшение координационного числа, влечет

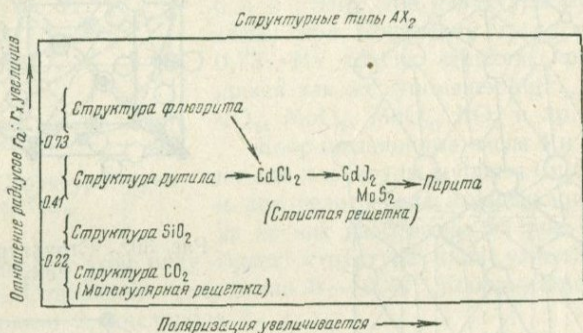


Рис. 304. Влияние поляризации на структуру кристаллов.

за собой переход от типичных ионных (координационных) решеток к молекулярным. Внутри группы соединений с отношением  $r_a:r_c$ , лежащим в одних и тех же пределах критических значений, увеличение поляризации ведет к появлению слоистых структур  $\text{CdCl}_2 \rightarrow \text{CdJ}_2 \rightarrow \text{MoS}_2$  и структур типа пирита.

Влияние поляризации выражается также в уменьшении координационных чисел. Это особенно наглядно можно проследить на  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Радиус  $\text{Ca}^{2+} = 1.06 \text{ \AA}$ , радиус  $(\text{OH})^- = 1.4 \text{ \AA}$ . Отношению  $r_a:r_c = 0.75$  должна бы соответствовать решетка флюорита (8,4), но благодаря наличию постоянного диполя, получается слоистая решетка типа  $\text{CdJ}_2$  с координационными числами (6 и 3). Поляризация приводит также, как говорилось выше, к образованию диполей, следовательно наличие постоянного диполя, например, у радикала  $(\text{OH})^-$  равнозначно сильной поляризации.

**Закон Гольдшмидта.** Выше мы разобрали причины образования той или иной структуры. По Гольдшмидту, строение кристалла определяется числом его структурных единиц, соотношением их размеров и их поляризационными свойствами. Под структурной единицей здесь нужно понимать атом или ион, а иногда также и группу атомов: молекулу или же комплексный ион. В ионных соединениях атомный номер и валентность не влияют на образование той или иной структуры.

**Изоморфизм.** В I части мы уже говорили о явлении изоморфизма, открытом Митчерлихом в 1819 г. на примере  $\text{KН}_2\text{PO}_4$  и  $\text{KН}_2\text{AsO}_4$ , о смешанных кристаллах изоморфных веществ, выпадающих из водного раствора  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - \text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , и о работах Вант-Гоффа по твердым растворам.

Явление изоморфизма получило свое объяснение после изучения ряда структур изоморфных веществ. Работы в этом направлении связаны, главным образом, с именами Гримма (1922 г.), Гольдшмидта (1926 г.) и Веггарда (1927 г.). Большую роль для понимания изоморфизма сыграли также работы Фаянса по поляризации ионов. Митчерлих считал способность некоторых веществ давать с другими веществами смешанные кристаллы свойством возможным лишь при большом химическом сходстве кристаллизующихся компонентов, например:  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{KН}_2\text{PO}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ .

Со времени Митчерлиха по вопросу изоморфизма было получено очень много нового фактического материала. Был найден ряд веществ очень близкого химического состава, которые, однако, не образуют смешанных кристаллов. С другой стороны, были найдены также вещества, далекие по химическому составу, но дающие смешанные кристаллы, т. е. обладающие способностью к образованию твердых растворов.

Гримм считал, что для проявления изоморфизма необходимо соблюдение трех условий:

1. Химические формулы веществ должны быть аналогичными ( $\text{BaSO}_4 - \text{KBF}_4$ ;  $\text{CaTiO}_3 - \text{KMgF}_3$ ). Под аналогичными формулами здесь подразумеваются такие, в которых числа положительных и отрицательных ионов одного вещества равны соответствующим числам другого; при этом атомы или ионы могут замещаться радикалами. Валентности замещающих друг друга атомов или радикалов могут при этом и не совпадать друг с другом.

2. Элементарные ячейки обоих веществ должны быть сходными по своей симметрии и содержать одинаковое число атомов или радикалов, могущих замещать друг друга.

3. Размеры элементарных ячеек компонентов должны быть близкими.

В настоящее время Гольдшмидт так определяет условия, необходимые для изоморфизма: „Изоморфизм двух веществ имеет место тогда, когда они имеют аналогичную химическую формулу и когда у соответственных ионов обоих веществ заряды одинаковы по знаку, а размеры и степень поляризации не выходят за известные пределы, т. е. равны с известной степенью точности“. Гольдшмидт показал, что образование смешанных кристаллов возможно тогда, когда замещающие друг друга частицы производят в кристаллах одинаковое физическое действие, так как только при этом условии возможна устойчивость всего кристалла. Внешняя форма есть одно из физических свойств кристаллов данного соединения. Поэтому, если некоторые составные части структуры (ионы) будут заменены другими, сходными с ними по физическому действию, то получающаяся при такой замене форма кристаллов по своим геометрическим константам будет весьма близка к формам кристаллов исходного вещества.

Как показали рентгеновские исследования, замещающие друг друга атомы (ионы) А и В располагаются в структуре твердых растворов  $(A, B)X_2$  статистически. Это значит, что в данном объеме на  $n$  частиц А приходится  $m$  частиц В, причем частицы обоих сортов занимают одинаковые места в структуре. Любое количество частиц А может быть заменено частицами В. Твердые растворы состава  $50\% AX_2 + 50\% BX_2$  отличаются от химического соединения  $ABX_4$ . В соединении  $ABX_4$  атомы А и В закономерно чередуются между собой во всей структуре, тогда как в твердом растворе  $(A, B)X_2$  каждое из положений (А, В) может быть замещено как А, так и В по закону вероятности, т. е. в этом случае вероятность того, что положение (А, В) будет замещено ионом А или В равна 0.5; при  $30\% AX_2$  и  $70\% BX_2$  соответствующие вероятности будут 0.3 и 0.7.

По третьему условию Гримма размеры элементарных ячеек для изоморфных веществ должны быть близкими. Ион натрия, например, не может заменить в простейших структурах ион лития, так как разница в размерах радиусов ( $Na^{1+} = 0.98$ ,  $Li^{1+} = 0.78$ ) этих ионов сильно сказывается на размерах элементарных ячеек:  $a$  для  $NaCl$  равно  $5.63 \text{ \AA}$ , для  $LiCl$  —  $5.14 \text{ \AA}$ . Но те же ионы могут заменить друг друга в сложных соединениях  $LiMnPO_4$  и  $NaMnPO_4$ , так как относительная разница в размерах элементарных ячеек в этом случае будет значительно меньшей.

Второе условие Гримма о сходстве форм решеток, их симметрии и числе структурных единиц справедливо для большинства изоморфных веществ, однако в некоторых случаях его приходится значительно расширить, чтобы согласовать с экспериментальными данными.

Вещества, образующие друг с другом твердые фазы переменного состава, обычно кристаллизуются в одном классе симметрии и имеют сходные решетки с близкими параметрами. Но самое понятие сходства, близости и т. п. не может быть определено точно. Так, например, если вещество А кристаллизуется в кубической гранецентрированной решетке, а вещество В — в ромбоэдрической с острым углом ромбоэдра  $60^\circ 25'$ , то, казалось бы, по второму условию Гримма между ними не может существовать твердых растворов, так как слишком велико различие по симметрии этих решеток. Однако известны случаи образования твердых растворов таких соединений. Объяснить это можно очень легко, если вспомнить (стр. 162), что всякая гранецентрированная кубическая решетка будет иметь примитивный параллелепипед в форме острого ромбоэдра с плоским углом в  $60^\circ$ . Поэтому, если размеры такого ромбоэдра вещества А близки к размерам ромбоэдра вещества В, то твердые растворы состава (А, В) могут наблюдаться, несмотря на кажущееся столь резким различие по симметрии. Сходство решеток надо понимать в федоровском смысле (стр. 169), т. е. гораздо шире, чем понимал это Гримм.

Требование Гримма об одинаковом числе структурных единиц, замещающих друг друга, справедливо также для большинства веществ, но имеет и исключения. Например,  $CaF_2$  образует твердые растворы с  $YF_3$  (см. ниже).

**Изовалентный и гетеровалентный изоморфизм.** Первоначальные исследователи изоморфизма придавали большое значение валентности замещающих друг друга компонентов в изоморфной смеси. Равенство их валентностей считалось обязательным условием. Например, в изоморфных соединениях  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  как фосфор, так и мышьяк пятивалентны, в соединениях  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  двувалентный цинк замещается двувалентным же железом.

Позднейшие работы однако, показали, как было указано выше, что валентность не играет роли в образовании изоморфных веществ и что весьма часто заменяющие друг друга ионы имеют различную валентность. Случаев такого гетеровалентного изоморфизма очень много, например  $\text{FeCO}_3$  —  $\text{ScBO}_3$ . Двувалентное железо замещается трехвалентным скандием, четырехвалентный углерод — трехвалентным бором. Замещающие друг друга ионы имеют близкие размеры, и этого оказывается достаточно для образования смешанных кристаллов.

В полевых шпатах  $\text{Na}^{1+} \text{Si}^{4+}$  замещаются на  $\text{Ca}^{2+} \text{Al}^{3+}$  с образованием непрерывного ряда твердых растворов  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  —  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ .

В разобранных примерах сумма валентностей замещающих элементов одинакова, это тоже не обязательно. Изоморфные смеси образуют, например,  $\text{CaTiO}_3$  с  $\text{KMgF}_3$ ,  $\text{BaSO}_4$  с  $\text{KBF}_4$  и др.

Во всех этих случаях изоморфизм обусловлен близостью размеров замещающих друг друга компонентов.

Одинаковой „потребностью в объеме“ (Гольдшмидт) объясняется также замещение некоторых элементов друг другом в природных минералах; эти элементы располагаются по диагонали в периодической системе Менделеева (закон диагональных рядов А. Е. Ферсмана). Так, литиевые минералы часто содержат примесь магния, магниевые — скандия, кальциевые — иттрия и т. д.

**Влияние поляризации на изоморфизм.** В формулировке условия образования изоморфных смесей Гольдшмидтом учтено также влияние поляризации. Поляризационные свойства замещающих друг друга компонентов должны быть близкими. Это совершенно необходимо. Ион меди ( $\text{Cu}^{1+} = 0.96 \text{ \AA}$ ) очень близок по размеру к иону натрия ( $\text{Na}^{1+} = 0.98 \text{ \AA}$ ); однако, в силу резкого различия их поляризационных свойств никогда не наблюдается изоморфных смесей натровых и медных солей.

**Морфотропия и полиморфизм.** Изоморфизм является следствием строения молекулы, а не ее химического состава. Изоморфное замещение у химически аналогичных тел возможно только при условии, если размеры замещающих друг друга частиц и величины их поляризуемости не выходят за известные пределы. Если эти пределы перейдены, то изоморфизм не проявляется.

Гольдшмидтом установлена серия рядов, подтверждающих сказанное. Возьмем, например,  $\text{CaTiO}_3$ . При замене в нем  $\text{Ca}$  ( $\text{Ca}^{2+} = 1.06 \text{ \AA}$ ) на  $\text{Sr}$  ( $\text{Sr}^{2+} = 1.27 \text{ \AA}$ ) или  $\text{Ba}$  ( $\text{Ba}^{2+} = 1.43 \text{ \AA}$ ), а также  $\text{Ti}$  ( $\text{Ti}^{4+} = 0.64 \text{ \AA}$ ) на  $\text{Zr}$  ( $\text{Zr}^{4+} = 0.87 \text{ \AA}$ ) или  $\text{Sn}$  ( $\text{Sn}^{4+} = 0.74 \text{ \AA}$ ) структура сохраняется. Однако, если заменить кальций на магний ( $\text{Mg}^{2+} = 0.78 \text{ \AA}$ ), то изменение радиусов будет уже настолько велико, что предел возможности изоморфного замещения будет перейден, и мы получим веще-

ство новой структуры (морфотропия). Под морфотропией вообще понимается резкое, но закономерное изменение кристаллической формы и структуры в зависимости от закономерного изменения химического состава. Гольдшмидт рассматривает полиморфизм также как частный вид морфотропии. В данном случае сравниваются между собою две структуры одного и того же вещества в двух состояниях, отвечающих различным термодинамическим условиям. До тех пор, пока изменения условий невелики и не переходят известных границ, тело остается изоморфным самому себе в первоначальном состоянии, но как только граница

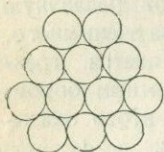


Рис. 305. Слой шаров, плотнейшим образом прилегающих друг к другу.

разрешенных деформаций перейдена, происходит полиморфное превращение (автоморфотропия). Приведенное рассуждение Гольдшмидта показывает, что явления полиморфизма, изоморфизма и морфотропии тесно связаны друг с другом и являются следствием общих причин.

**Плотнейшая укладка шаров.** Геометрическая задача о максимальном заполнении пространства шарами имеет бесконечное множество решений. Из них два решения, о которых далее только и будет идти речь имеют для кристаллографии наибольшее значение. Плоский слой шаров, плотнейшим образом прилегающих друг к другу, представлен на рис. 305. Чтобы наложить плотнейшим образом на первый слой второй, каждый шар второго слоя следует поместить на три шара первого слоя. Это показано схематически на рис. 306 (*a* и *b*), где изображены только центры шаров. Цифра 1 обозначает — шар в первом слое, цифра 2 — во втором.

В обоих вариантах укладки первые два слоя имеют одинаковое взаимное расположение. Различие выявляется только в третьем слое.

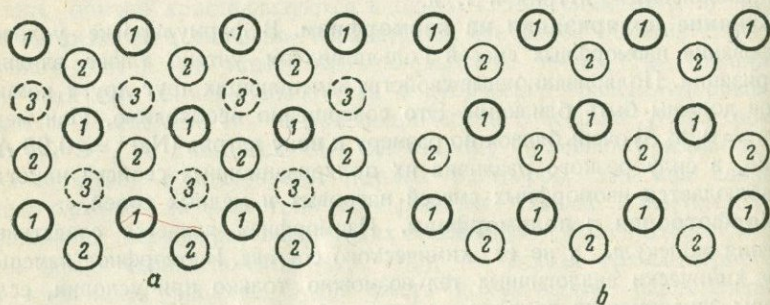


Рис. 306. Два основных способа плотнейших упаковок шаров.

В варианте *a* каждый шар третьего слоя лежит на трех шарах второго и при том так, что под шаром третьего слоя нет шара в первом слое. В варианте *b* каждый шар третьего слоя также лежит на трех шарах второго слоя, но на этот раз под каждым шаром третьего слоя оказывается шар в первом слое.

Цифры 3 для случая *b*, не поставлены, так как они совпали бы на рисунке с цифрами 1.

Плотность заполнения пространства шарами в обоих случаях, конечно, одинакова, но симметрия в расположении шаров различна.

Вариант *a* (рис. 307) отвечает кубической сингонии (гранецентрированной решетке Бравэ), а случай *b* — гексагональной сингонии.

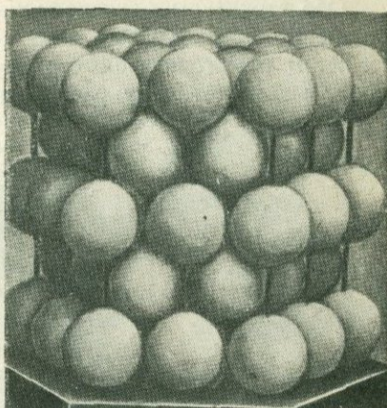
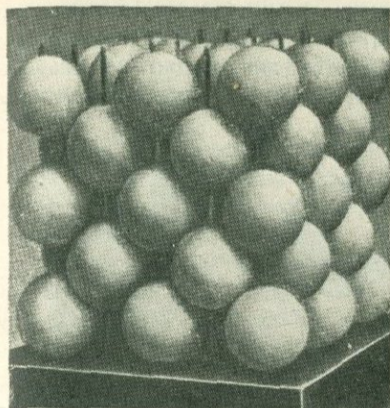


Рис. 307. Плотнейшие кубическая и гексагональная кладки шаров.

Процент занятого шарами пространства для обоих вариантов равен 74.05. Промежутки составляют немного более одной четвертой общего объема.

Не занятое пространство образовано пустотами двух родов. Одни окружены четырьмя шарами и имеют, следовательно, координационное число 4, другие располагаются между шестью шарами, т. е. имеют координационное число 6 (рис. 308).

Центры четырех шаров, между которыми образуется пустота первого рода, располагаются по вершинам тетраэдра, поэтому пустоты с координационным числом 4 носят название *тетраэдрических пустот*. Шесть шаров, замыкающих пустоту второго рода, образуют октаэдр, поэтому пустоты, имеющие координационное число 6, называются *октаэдрическими*.

Размеры этих пустот обусловлены нижними критическими значениями отношений радиусов для координационных чисел 4 и 6. Если радиус шаров, образующих указанные промежутки, принять за единицу, то радиусы других шаров, которые могут быть помещены в тетраэдрические и октаэдрические промежутки, будут выражаться числами 0.22 и 0.41. На  $n$  шаров, уложенных плотнейшим образом, приходится  $n$  октаэдрических пустот и  $2n$  — тетраэдрических. Это относится как к кубической, так и гексагональной кладкам. Обе структуры отличаются друг от друга не числом и размерами пустот, а их расположением.

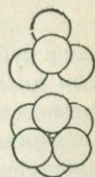


Рис. 308. Тетраэдрический и октаэдрический промежутки между шарами при плотнейших укладках.

На рис. 309, *a* показан один шар из структуры плотнейшей кубической кладки и окружающие его 6 октаэдрических и 8 тетраэдрических пустот в виде шариков, которые могут быть помещены в эти пустоты. Рис. 309, *b* изображает шар из структуры плотнейшей гексагональной кладки в аналогичном окружении.

Обе структуры одинаковы по величине процента заполнения пространства, однако между ними существует и практически важное различие. В гексагональной структуре имеется лишь одно направление, нормально к которому расположены плотнейшие плоские слои, тогда

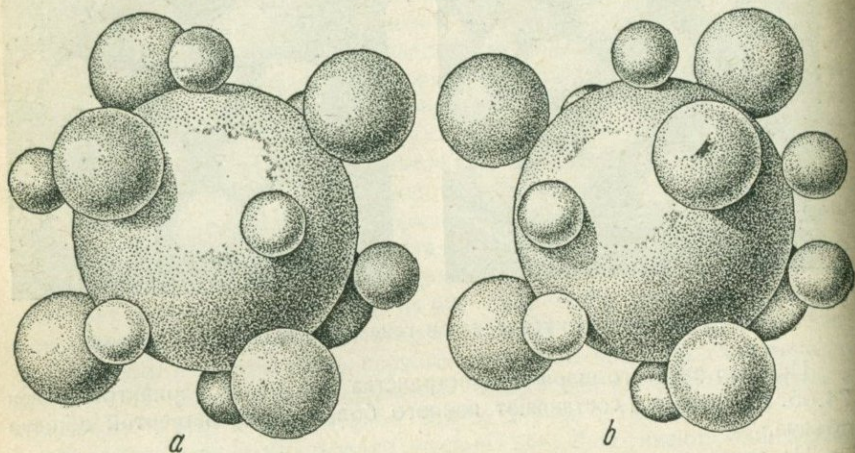


Рис. 309. Шар из структуры плотнейшей кубической (*a*) или гексагональной (*b*) кладок, окруженный малыми шарами из тетраэдрических и средними из октаэдрических пустот.

как в кубической таких направлений 4 — соответственно четырем объемным диагоналям куба. Это обстоятельство приводит к существенным физическим различиям, например, между металлами обеих структур.

**Принцип плотнейшей укладки в кристаллохимии.** При изучении простейших структур мы уже встретились с тем явлением, что кристаллы многих элементов построены по принципу плотнейшей кладки. Плотнейшая кубическая кладка характерна для кристаллов: Cu, Ag, Au, Ca, Al, Th, Pb, Nb,  $\gamma$ -Fe,  $\alpha$ -Co, Ni, Rh, Pd, Ir, Pt. Плотнейшую гексагональную укладку имеют: Be, Mg, Zn, Cd,  $\beta$ -Ce, Tl, Ti, Zr, Hf,  $\beta$ -Cr,  $\beta$ -Co, Ru, Os.

Это правило остается справедливым также и для ионных химических соединений, но оно здесь осложняется тем, что размеры анионов, как правило, значительно больше размеров катионов.

В. Л. Брегг впервые обратил внимание на то, что в ионных решетках анионы располагаются по одному из законов плотнейшей кладки, катионы же располагаются в промежутках между анионами, в пустотах. Этим объясняется, почему самыми распространенными координационными числами для катионов являются 4 и 6.

Катионы обычно не заполняют всех пустот между анионами. Идея плотнейшей анионной укладки оказалась очень удобной при описании известных структур и при определении новых. Так, например, структура NaCl образована плотнейшей кубической кладкой ионов хлора с заполнением всех октаэдрических пустот ионами натрия. Тетраэдрические пустоты остаются свободными. Структура NiAs характеризуется плотнейшей гексагональной укладкой ионов мышьяка с заполнением всех октаэдрических пустот ионами никеля. В структуре цинковой обманки мы имеем плотнейшую кубическую кладку из ионов серы; половина тетраэдрических пустот занята цинком.

Вторая модификация ZnS, вуртцит характеризуется плотнейшей гексагональной укладкой ионов серы с заполнением половины тетраэдрических пустот — цинком.

Структуры  $AХ_2$  могут быть получены из плотнейшей анионной кладки с заполнением половины октаэдрических пустот. Причем это заполнение может происходить различными способами. Например, пустоты могут быть заполнены рядами через один, через два и т. д. или слоями через один слой или зигзагообразно и т. п.

Структуры  $A_2X$  могут быть получены плотнейшей укладкой анионов и заполнением всех тетраэдрических пустот катионами.

Структуры соединений  $A_2X_3$  могут получаться плотнейшей укладкой анионов и заполнением, например,  $\frac{2}{3}$  октаэдрических пустот катионами (рис. 310).

Самые сложные структуры силикатов могут быть интерпретированы с помощью плотнейшей кислородной кладки и заполнением катионами промежуточных пустот (пироксены, амфиболы).

Принцип плотнейшей укладки получил полное подтверждение на гетерополярных соединениях. Он остается справедливым также и для веществ с другим типом связи, в частности даже для молекулярных органических соединений, хотя в этом случае применение его значительно осложняется.

Принцип плотнейшей укладки Брегга и Паулинга подтвердил также правильность предложенного Федоровым разделения кристаллов на два типа: кубический и гексагональный.

**Изоморфизм с заполнением пространства.** Выше мы говорили, что анионы в ионных кристаллах всегда занимают места шаров при плотнейшей их укладке. Однако для таких структур, как NaCl, мы формально можем считать, что эти места заняты с равным правом либо ионами натрия, либо ионами хлора.

В структуре  $CaF_2$  формально места шаров плотнейшей кладки занимают уже катионы кальция, а анионы фтора располагаются в тетраэдрических пустотах. Так как на  $n$  шаров приходится  $n$  октаэдрических пустот и  $2n$  тетраэдрических, то в структуре  $CaF_2$  заняты все тетраэдрические пустоты, октаэдрические же остаются свободными. Этим объясняется странный, на первый взгляд, факт образования изоморфных смесей между  $CaF_2$  и  $YF_3$ .

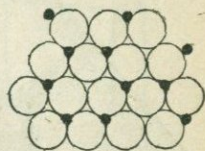


Рис. 310. Структура корунда  $Al_2O_3$ .

Ионы иттрия одинаковы по размерам с ионами кальция ( $Y^{3+} = 1.06$ ;  $Ca^{2+} = 1.06\text{Å}$ ), поэтому в смешанных кристаллах ионы обоих элементов могут замещать друг друга. При распределении ионов  $YF_3$  в структуре  $CaF_2$ , иттрий замещает положение ионов кальция; две трети ионов

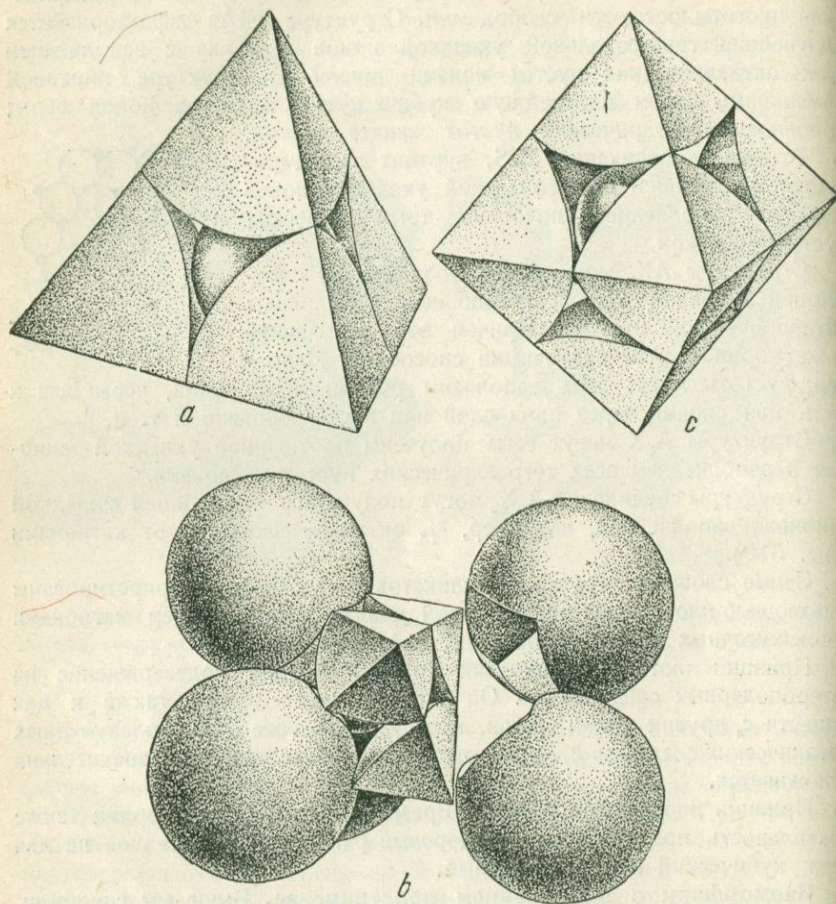


Рис. 311. Типы катионных многогранников — тетраэдр (а) и октаэдр (b) и (c). Шары являются анионами плотнейшей укладки.

фтора заполняют все тетраэдрические пустоты, а одна треть их располагается в оставшихся до этого пустыми, октаэдрических пустотах.

Этот случай изоморфизма Гольдшмидт назвал изоморфизмом с заполнением пространства.

**Метод изображения структур по Паулингу.** Поскольку расположение анионов определяется одним из двух вариантов плотнейшей укладки шаров, то нет необходимости показывать это на модели. Достаточно указать только на тип кладки. Положение же катионов, занимающих

пустоты между шарами, а также координационные числа катионов необходимо особенно подчеркнуть, чтобы показать разницу между теми или иными структурами. Паулинг достигает этого тем, что центры анионов, окружающих катион, он соединяет линиями. В результате получается многогранник, число вершин которого дает координационное число катиона, а пространственное распределение многогранников наглядно показывает взаимное расположение катионов.

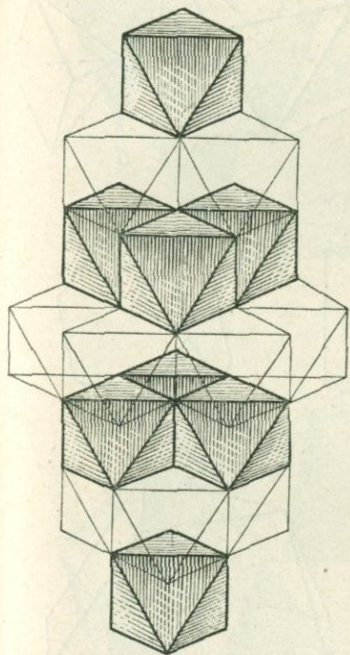


Рис. 312. Структура  $\text{CdCl}_2$ , изображенная по методу Паулинга.

Белые октаэдры не заполнены.

На рис. 311 показаны катионы с координационными числами 4 и 6 — тетраэдр и октаэдр. Шары являются анионами плотнейшей кладки. На рис. 312 изображена структура  $\text{CdCl}_2$ , выполненная по методу Паулинга. Этот метод изображения нашел широкое применение при изучении структур силикатов.

**Структуры со сложными координационными числами.** Н. В. Белову удалось распространить принцип плотнейшей укладки на весьма сложные соединения. Для этого ему пришлось определить формы катионных многогранников с редко встречающимися координационными числами. На рис. 313 представлены многогранники Н. В. Белова.

1. В структуре  $\text{MoS}_2$  в силу особенности электронной оболочки молибдена координационному числу 6 отвечает тригональная призма



Рис. 314. Структура  $\text{MoS}_2$ , по Белову.

(рис. 313, *a*), а не октаэдр. Структура представляет чередование слоев тригональных призм, заполненных ионами молибдена и пустых слоев из октаэдров (рис. 314).

2. Ионы циркония в структуре циркона  $ZrSiO_4$ , ионы Ca в структуре шеелита,  $CaWO_4$  и ангидрита,  $CaSO_4$  помещаются в многогранниках

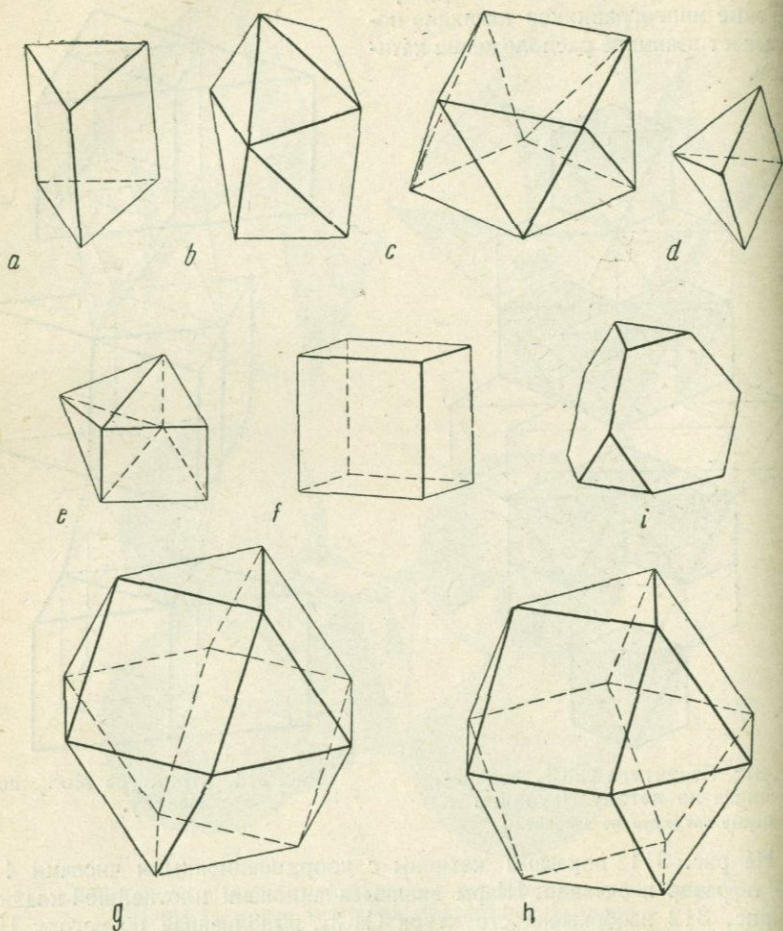


Рис. 313. Типы сложных катионных многогранников (*a—i*).

(рис. 313, *b*) с координационным числом, равным 8. Вторые катионы располагаются в тетраэдрах.

3. Атомы меди в структуре  $CuAl_2$  или K в структуре  $KHF_2$  помещаются в многограннике, имеющем форму томсоновского куба с углом поворота верхней квадратной грани относительно нижней на  $30^\circ$  (рис. 313, *c*).

4. Атомы никеля в структуре природного миллерита  $NiS$  располагаются в центре многогранника, имеющего форму, похожую на поло-

вну октаэдра. (Координационное число 5) (рис. 313, *d*). Вершина смещена от центра квадрата.

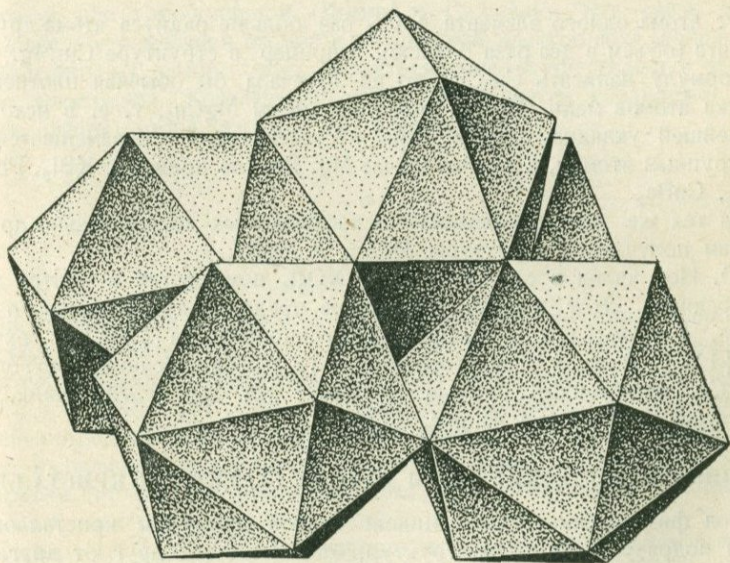
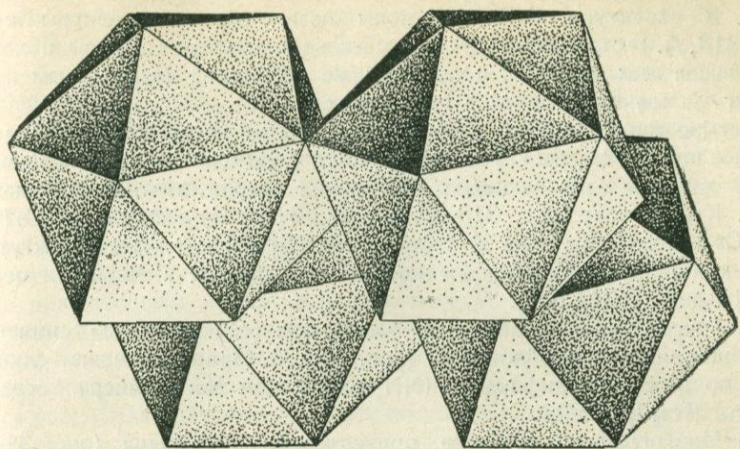


Рис. 315. Структура  $K_3Co(NO_2)_6$ , по Белову.

5. Многогранник, отвечающий координационному числу 7, представляет собою комбинацию тригональной призмы с половиной октаэдра (рис. 313, *e*). Структуры этого типа тесно связаны со структурами, имеющими координационное число 5. В зависимости от того, где находится центральный атом, ближе к центру призмы, или к центру пирамиды

(половина октаэдра), получают структуры с координационным числом 7 или 5. Примером структуры с координационным числом 7 является структура антимонита,  $Sb_2S_3$ .

6. В структуре  $CsCl$  все ионы цезия занимают центры кубов (рис. 313, *f*). В структуре  $CaF_2$  ионы кальция занимают центры половины числа всех кубов. С подобными же кубами из кислородных ионов вокруг  $Ca$  мы встречаемся в скаполитах.

Четыре многогранника характеризуют катионы, имеющие координационное число 12. Эти случаи встречаются у катионов большого размера. Такие катионы сами занимают положения шаров плотнейшей кладки.

7. Кубооктаэдр (рис. 313, *g*) характерен для  $Ca$  в структуре  $CaTiO_3$ ; для  $Cs$  в  $Cs_3Ti_2Cl_9$ ; для  $K$  в структуре  $K_2PtCl_6$ . В этом структурном типе кристаллизуется большое количество веществ, в частности первая модификация  $(NH_4)_2SiF_6$ .

8. Гексагональный аналог кубооктаэдра (с плоскостью симметрии перпендикулярной тройной оси) (рис. 313, *h*). Примером может служить  $NH_4$ , во второй модификации  $(NH_4)_2SiF_6$  или  $Na$  в минерале сведенборгите ( $Na_2Be_{11}SbO_7$ ).

9. Многогранник в форме притупленного тетраэдра (рис. 313, *i*) встречается в металлических структурах таких соединений, в которых радиус атома одного элемента в  $\sqrt[3]{2}$  раз больше радиуса атома другого элемента (объем в два раза больше), например в структуре  $Cu_2Mg$ . Если бы формулу написать  $Cu_2Cu_2$ , то ей отвечала бы обычная плотнейшая укладка атомов меди. Вместо этого мы имеем  $MgCu_2$ , т. е. в исходной плотнейшей укладке каждая пара отсутствующих  $Cu$  замещается одним крупным атомом, в данном случае  $Mg$ . Другие примеры:  $KBi_2$ ,  $PbAu_2$ ,  $BiAu_2$ ,  $CuBe_2$ .

Из тех же многогранников, но наслаиваемых по несколько другим законам получают структуры  $MgZn_2$  и  $MgNi_2$ .

10. Ион калия в структуре  $K_3Co(NO_2)_6$  помещается в центре двадцатигранника. Этот двадцатигранник не представляет правильного икосаэдра, а является комбинацией пентагондодекаэдра  $\{201\}$  с октаэдром  $\{111\}$ . В нем 8 равносторонних и 12 равнобедренных треугольников.  $Co$ , окруженный шестью  $N$ , имеет тот же многогранник. Вся структура представлена на рис. 315.

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ТИПЫ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ

Под физико-химическими типами тонкой структуры кристаллов мы будем подразумевать типы структур, отличающиеся друг от друга характером связей, удерживающих структурные единицы в равновесии. Существует четыре основных типа связей: гетерополярная, гомополярная, металлическая связь и ван-дер-ваальсовская.

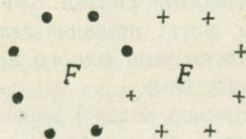
**Силы связи в кристаллах.** В период, предшествовавший рентгеноструктурному анализу, господствовало мнение о принципиальном различии „химических“ сил, под влиянием которых различные атомы, соединяясь, образуют молекулы, и „физических“ сил, которые действуют между молекулами в кристаллах. Первые работы по структуре

кристаллов показали для галоидных солей щелочных металлов, для многих окислов и других соединений, что в ионных кристаллах невозможно выделить отдельные молекулы. Характер связи между отдельными атомами (ионами) в молекуле (например, NaCl) не отличается от связи ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  в кристалле. Теория атома Бора позволила Косселю (1916 г.) объяснить характер этой ионной или гетерополярной связи.

Нейтральные атомы, стремясь к той устойчивой конфигурации внешней восьмиэлектронной оболочки, которая характерна для атомов благородных газов, легко теряют свои наружные (валентные) электроны, переходя в ионизированное состояние, в результате чего получается положительно заряженный ион.

Атомы других химических элементов, у которых до устойчивой восьмиэлектронной конфигурации не хватает нескольких электронов, легко присоединяют к себе эти недостающие электроны, превращаясь при этом в отрицательно заряженные ионы. Положительные и отрицательные ионы, притягиваясь друг к другу электростатическими силами, образуют молекулы или кристаллы. Положение равновесия устанавливается между такими ионами в результате возникающих сил отталкивания между отрицательно заряженными электронными оболочками обоих ионов.

Несколько позднее был объяснен второй тип связи, связи ковалентной или гомополярной (Льюис и Сиджвик). Эта связь также обусловлена стремлением атомов к устойчивой электронной конфигурации благородных газов. Здесь это стремление осуществляется за счет общих электронов. Ковалентной связью объясняется соединение двух атомов, фтора, хлора, азота и др. в молекулу:



Электроны одного атома фтора обозначены точками, второго — крестиками. Ковалентная связь может осуществляться одной, двумя или тремя парами общих электронов. Этот тип связи характерен для  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$  и др., а также для большинства органических соединений. Соединения с ковалентной связью называются *гомополярными*, в отличие от соединений с ионной связью — *гетерополярных*.

Третий тип связи — *металлическая связь* — обусловлен общностью валентных электронов для всех атомов.

Друде (1902 г.) создал теорию свободных электронов в металлах; она хорошо объяснила термические (в первую очередь, теплопроводность) и электрические (электропроводность) свойства металлов. Электроны в металле передвигаются свободно, и их поведение во многом напоминает газ. Этот «электронный газ», в частности, подчиняется законам идеальных газов. Силы связи в металлических кристаллах обусловлены, повидимому, электростатическим притяжением между положительно заряженными остовами атомов и совокупностью «металлических» электронов.

Четвертым типом связи в кристаллах является *остаточная* или ван-дер-ваальсовская *связь*; структурные единицы в кристалле соединены друг с другом только силами Ван-дер-Ваальса. В 1912 г. Кезом сделана попытка объяснить эту связь наличием постоянных диполей в электрически нейтральных молекулах. Притяжением этих диполей обусловлена устойчивость кристаллов. Эта теория была значительно дополнена Дебаем, Лондоном и др., но и в настоящее время природа ван-дер-ваальсовской связи не может считаться полностью выясненной. Остаточные силы связи значительно слабее всех выше рассмотренных; в чистом виде она проявляется лишь в кристаллах благородных газов. Низкие температуры плавления этих веществ свидетельствуют о слабости остаточной связи. От характера связи зависят многие свойства кристаллов.

Не всегда можно провести резкие границы между отдельными типами связи. Есть ряд веществ, некоторые свойства которых хорошо объясняются одним типом связи, другие же свойства — другим типом. Эти вещества представляют собой промежуточные звенья между веществами с определенными типами связи. Так, например, кристаллы NiAs представляют собой вещество, свойства которого частично могут быть объяснены ионной связью, частично — металлической. ZnS является веществом промежуточным между типичными ионными и гомополярными веществами.

В одном и том же кристалле (между структурными частицами) могут одновременно существовать различные по типу связи. Так, например, в молекулярных решетках кристаллов органических веществ связь между атомами в молекуле обычно ковалентная, молекулы же между собой связываются ван-дер-ваальсовскими силами. Кристаллы, в которых имеются связи различного типа, носят название *гетеродесмических*, в отличие от *гомодесмических* со связями одного характера (например, ионные или металлические кристаллы).

Некоторые авторы (например, Эванс) характер связи кладут в основу классификации кристаллов. Это оправдывается наличием близких физико-химических свойств у группы веществ, обладающих связями одного типа.

**Структуры кристаллов чистых металлов.** Выше было сказано, что большинство металлов кристаллизуется в структурах трех наиболее распространенных типов: в центрированной кубической решетке, в кубической гранецентрированной решетке, т. е. в структуре плотнейшей кубической и в структуре плотнейшей гексагональной кладки шаров. Некоторые металлы имеют по несколько модификаций.

В идеальном случае плотнейшей гексагональной кладки отношение осей  $c:a=1.633$ . Металлы, имеющие гексагональную структуру, нередко показывают отклонение от этой величины; например, для  $\beta$ -Co значение  $c:a=1.624$ , для  $\alpha$ -Ni  $=1.64$ , для Ca  $=1.638$ , для Mg  $=1.624$ . Наибольшее отклонение от идеальной формы наблюдается у Zn —  $c:a=1.856$ . Некоторые металлы имеют тетрагональные структуры, весьма близкие к кубическим; например, металлический индий имеет тетрагональную решетку очень близкую к гранецентрированной кубической:  $c:a=1.08$ .

Реже встречается в металлах алмазная структура; ее имеют серое олово и германий.

**Твердые растворы в металлах.** Образование твердых фаз переменного состава у металлов значительно более распространено, чем у ионных, гомополярных или молекулярных соединений. Многие металлы, например Ag и Au, смешиваются друг с другом во всех пропорциях, образуя непрерывный ряд твердых растворов. Оба компонента кристаллизуются в гранцентрированной кубической решетке. Длина ребра элементарной ячейки кристаллов серебра равна  $4.077 \text{ \AA}$ , у кристаллов золота —  $4.069 \text{ \AA}$ . В смешанных кристаллах атомы серебра замещают статистически атомы золота, никакого правильного чередования их между собой нет. Кроме указанных твердых растворов, которые носят название твердых растворов первого рода, в металлах наблюдаются еще твердые растворы второго рода; в них второй компонент внедряется в решетку первого компонента, не замещая атомы последнего, а располагаясь в промежутках между ними. Этот тип твердых растворов встречается в том случае, когда размеры атомов обоих компонентов резко отличаются друг от друга. Особенно характерными являются растворы металлоида в металле. Металлоиды В, С и N вследствие небольших атомных размеров ( $0.97$ ;  $0.77$  и  $0.71$ ) часто внедряются в структуры металлов, образуя бориды, карбиды и нитриды.

Если атомы металлоида заполняют все пустоты октаэдрического типа в структуре плотнейшей укладки атомов какого-либо металла, то отношение числа атомов металла и металлоида будет  $1:1$ , в результате получается структура типа NaCl. Примером могут служить TiN, TiC и др.

**Интерметаллические соединения.** Для многих интерметаллических соединений установление стехиометрических формул было весьма затруднительно из-за склонности этих соединений к образованию твердых растворов со своими компонентами. Каждая твердая металлическая фаза на диаграмме состояний имеет, как правило, определенную область гомогенности. Стехиометрические отношения компонентов в интерметаллических соединениях осуществляются точно лишь в идеальном случае. Анализ этих случаев показал, что среди простейших интерметаллических соединений часто встречаются уже известные нам структуры.

Распространенной является структура типа CsCl; ее имеют: AlNi, CuPd, AgZn и др. Структура типа NaCl характерна для SnSb и многих нитридов и карбидов, обладающих металлическими свойствами.

Среди интерметаллических структур встречаются своеобразные структуры, аналогов которым нет в ионных решетках (см., например, структуру типа NaTi) (рис. 316). В ней кристаллизуются также LiZn, LiCd и др.

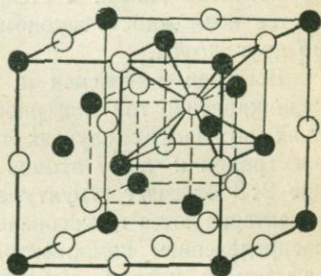


Рис. 316. Структура NaTi.

У интерметаллических соединений переменного состава часто наблюдается склонность к некоторой упорядоченности расположения атомов (сверхструктура). Например, в центрированной решетке  $\alpha$ -железа часть атомов (до 50% и выше) может быть замещена атомами алюминия, причем оказывается, что при таком замещении атомы алюминия преимущественно задерживаются в центрах кубов, по вершинам которых расположены атомы железа. На рентгенограмме твердых растворов (Fe, Al) появляются дополнительные слабые „сверхструктурные“ линии структуры CsCl.

Сверхструктуры наблюдаются в том случае, когда количества обоих компонентов близки к стехиометрическим, так как в этом случае появляется возможность закономерного размещения компонентов относительно друг друга.

Вестгрен и Фрагмен и, в особенности, Юм-Розери показали, что возникновение той или иной структуры в интерметаллических соединениях во многих случаях определяется отношением числа валентных электронов к числу атомов (электронная концентрация). Так, отношение 2:3 отвечает структуре типа CsCl; соединения с отношением 7:4 характеризуются гексагональной плотнейшей укладкой со статистическим распределением компонентов; соединения с отношением 21:13 — так называемые  $\gamma$ -фазы имеют очень сложную кубическую структуру с 52 атомами в ячейке.

Таблица 31

Интерметаллические соединения, кристаллизующиеся в структуре гексагональной плотнейшей укладки

Состав соединения	Количество валентных электронов	Отношение числа электронов к числу атомов
CuZn <sub>3</sub> . . . . .	1.1 + 2.3	7 : 4
CuCd <sub>3</sub> . . . . .	1.1 + 2.3	7 : 4
Cu <sub>3</sub> Sn . . . . .	1.3 + 4.1	7 : 4
Cu <sub>3</sub> Si . . . . .	1.3 + 4.1	7 : 4
AgCd <sub>3</sub> . . . . .	1.1 + 2.3	7 : 4
Ag <sub>3</sub> Al <sub>3</sub> . . . . .	1.5 + 3.3	14 : 8 = 7 : 4
Au <sub>3</sub> Sn . . . . .	1.3 + 4.1	7 : 4

**Физико-химические свойства металлических кристаллов.** Замечено, что металлы, обладающие структурами с координационными числами 12 (плотнейшей укладки) более ковкие, чем металлы, имеющие структуры с координационным числом 8 (например, щелочные металлы);  $\gamma$ -фазы, вследствие сложности ячейки, являются всегда чрезвычайно хрупкими. На диаграмме состояния они имеют очень узкий интервал гомогенности.

Этим же структурными особенностями объясняется разница в коэффициентах сжимаемости металла. Для щелочных металлов коэффи-

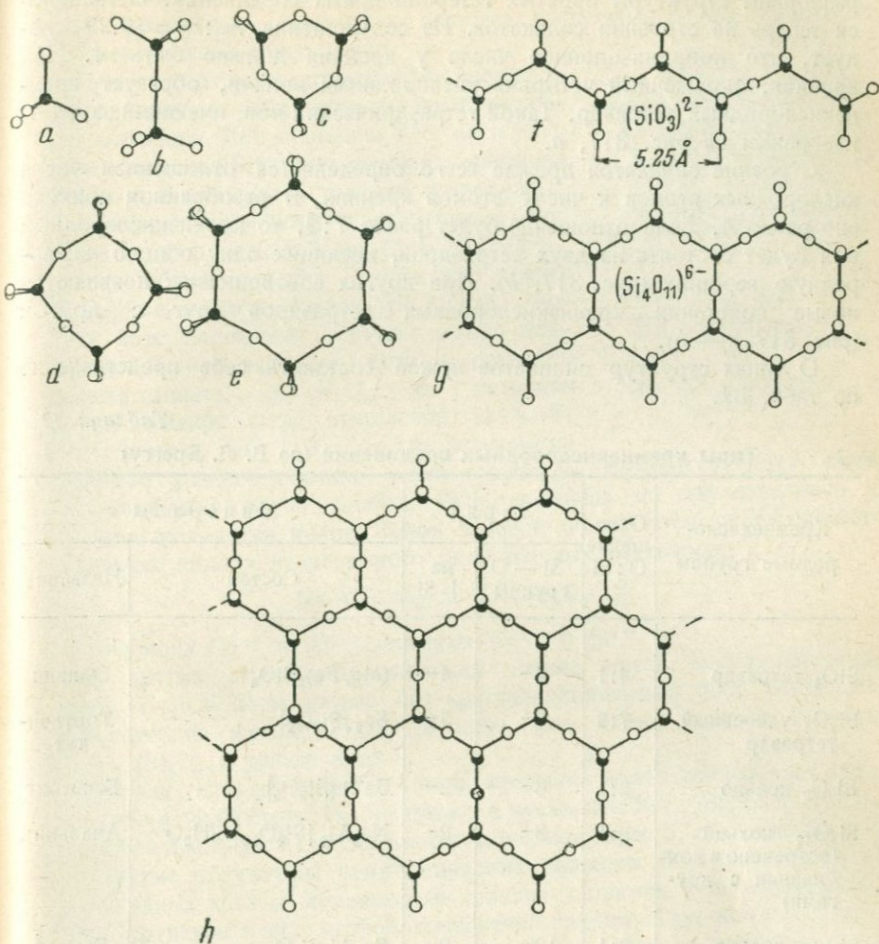


Рис. 317. Типы кремнекислородных соединений.

циенты колеблются от 9 до  $61 \cdot 10^{-6} \frac{\text{см}^2}{\text{кг}}$ . Для металлов со структурами плотнейших упаковок они значительно ниже — от 0.3 до  $4.5 \cdot 10^{-6}$ .

Высокая теплопроводность и электропроводность хорошо объясняются наличием свободных электронов. Разница в термических коэффициентах объемного расширения у различных металлов также зависит от их структурных особенностей. Коэффициенты объемного расшире-

ния щелочных металлов лежат в пределах  $18 - 25 \cdot 10^{-4}$ , других металлов — в пределах  $2 - 13 \cdot 10^{-4}$ .

**Гетерополярные кристаллы. Строение силикатов.** Выше были разобраны структуры простых гетерополярных соединений. Остановимся теперь на строении силикатов. Из соотношения  $r_{Si}:r_O = 0.29$  следует, что координационное число у кремния должно быть 4. Ион кремния, окруженный четырьмя кислородными ионами, образует кремнекислородный тетраэдр. Такой тетраэдрический ион, имеющий заряд 4, изображен на рис. 317, а.

Строение силикатов прежде всего определяется отношением числа кислородных атомов к числу атомов кремния. В разобранном примере оно равно 4. Если отношение будет равно 7:2, то кремнекислородный ион будет состоять из двух тетраэдров, имеющих одну общую кислородную вершину (рис. 317, б). При других соотношениях появляются новые сочетания кремнекислородных тетраэдров друг с другом (рис. 317, с — h).

О типах структур силикатов можно составить себе представление по табл. 32.

Таблица 32

Типы кремнекислородных соединений (по В. Л. Бреггу)

Кремнекислородные группы	Отношение O:Si	Заряд		Минералы	
		Si — O группы	на 1 Si	Состав	Название
SiO <sub>4</sub> тетраэдр	4:1	4-	4-	(Mg, Fe) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Оливин
Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> удвоенный тетраэдр	7:2	6-	3-	Sc <sub>2</sub> [Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ]	Тортвейтит
Si <sub>3</sub> O <sub>9</sub> кольцо	3:1	6-	2-	BaTi [Si <sub>3</sub> O <sub>9</sub> ]	Бенитоит
Si <sub>4</sub> O <sub>12</sub> кольцо (встречено в комбинации с другими)	3:1	8-	2-	Na <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> [Si <sub>4</sub> O <sub>12</sub> ] · 2H <sub>2</sub> O	Анальцим
Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub> кольцо	3:1	12-	2-	Be <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>	Берилл
Si <sub>n</sub> O <sub>3n</sub> цепочка	3:1	n2-	2-	(Mg, Fe) [SiO <sub>3</sub> ]	Пироксены
Si <sub>4n</sub> O <sub>11n</sub> пояс	11:4	n6-	1.5-	Ca Mg [Si <sub>4</sub> O <sub>11</sub> ] <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	Амфиболы
Si <sub>2n</sub> O <sub>5n</sub> лист	5:2	n2-	1-	KAl <sub>2</sub> [Si <sub>3</sub> AlO <sub>10</sub> ] (OH) <sub>2</sub>	Слюды
Si <sub>n</sub> O <sub>2n</sub> пространственная сеть	2:1	0	0	SiO <sub>2</sub> , K [AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ]	Кварц Полевой шпат

Особый интерес представляют соединения с бесконечно протяженными ионами.

Химия силикатов является одним из наиболее сложных разделов неорганической химии. Известно, какое количество гипотетических кремневых кислот было предложено, чтобы объяснить своеобразный химизм этих соединений. Трудности здесь объясняются как раз наличием бесконечно протяженных радикалов, которые разрушаются при попытках выделить их химическим путем.

При рассмотрении строения алюмосиликатов обращает на себя внимание двойственная роль алюминия. Ион алюминия  $Al^{3+}$  несколько больше чем, ион  $Si^{4+}$ , тем не менее алюминий иногда может замещать силиций в кремнекислородном тетраэдре комплексного аниона. Так, например, в флогопите  $KMg_3 [AlSi_3O_{10}](OH)_2$ , вместо обычного для силикатов мотива  $[Si_2O_5]$  получается мотив  $[Si_3AlO_{10}]$ . Четверть всех положений кремния занята алюминием. Точно так же, если в натровом полево шпате,  $NaAlSi_3O_8$ , по условиям состава жидкой фазы отношение  $Al$  к  $Si$  будет больше, чем 1:3, то для электростатического уравнивания такой структуры соответствующая часть одновалентных ионов должна быть заменена на двухвалентные с близкими радиусами ионов. Такой заменой объясняется существование в полевых шпатах непрерывного ряда твердых растворов.

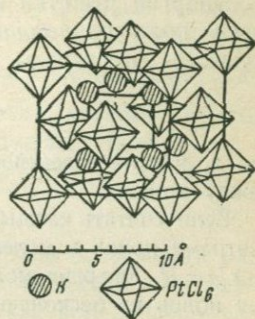
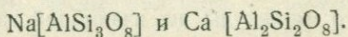


Рис. 318. структура  $K_2PtCl_6$ .



Два иона  $Ca^{2+}$  и  $Al^{3+}$  заменяют  $Na^{1+}$  и  $Si^{4+}$ .

В других структурах алюминий может иметь координационное число 6, и в этом случае его кристаллохимическая роль аналогична роли катионов железа, магния и проч. Это имеет место в берилле,  $Be_3Al_2 [Si_6O_{18}]$ , топазе и др.

Иногда такая двойственная роль алюминия может наблюдаться одновременно в одной структуре, например в мусковите:  $KAl_2 [Si_3AlO_{10}](OH)_2$ , в котором две трети  $Al$  имеют координационное число 6, а одна треть — 4.

**Другие структуры неорганических веществ.** В структурах солей кислородных кислот комплексные анионы остаются и в кристаллической структуре в виде особой компактной группы. Так, ионы  $[ClO_4]^{1-}$ ,  $[SO_4]^{2-}$ ,  $[PO_4]^{3-}$  образуют кислородные тетраэдры с катионом  $Cl$ ,  $S$  или  $P$  в середине. Необходимым условием образования таких групп является наличие центрального катиона малого размера и с большим зарядом  $Cl^{7+}$ ,  $S^{6+}$ ,  $P^{5+}$ ,  $Si^{4+}$  и т. п.

Ионы  $[CO_3]^{2-}$  или  $[NO_3]^{1-}$  имеют форму равносторонних треугольников. Ион  $[SO_3]^{2-}$  — форму трехгранной пирамиды, равной четверти тетраэдра. Правильный тетраэдр можно разделить на четыре таких пирамиды, если соединить его центр с тремя его вершинами.

В комплексных соединениях атомы группируются вокруг комплексобразователя: например, в соединении  $K_2PtCl_6$  (рис. 318) группы  $[PtCl_6]^{2-}$  сохраняются в структуре.

Комплексные ионы в кристаллах иногда можно принять за одну структурную единицу и приписать ей определенный „радиус“. Так, радиус  $[\text{SO}_4]^{2-} = 2.05 \text{ \AA}$  в структуре  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  или  $[\text{PtCl}_6]^{2-} = 2.86 \text{ \AA}$  в структуре  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ . Структуру  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  можно тогда рассматривать как антиизоморфный пример структуры  $\text{CaF}_2$ .

**Энергия решетки ионных кристаллов.** Сила притяжения  $F$  двух ионов противоположного знака подчиняется закону Кулона, если предположить, что заряды ионов сосредоточены в одной точке:

$$F = \frac{z_1 z_2 e^2}{r^2}, \quad (39)$$

где  $z_1$  и  $z_2$  — валентности ионов,  $e$  — заряд электрона,  $r$  — расстояние между ионами.

Если считать каждый ион несжимаемым шаром, то расстояние между центрами ионов в молекуле будет равно сумме радиусов ионов  $r_a + r_x = R$ . Энергия молекулы, освобождающаяся в результате сближения ионов из бесконечности до расстояния  $R$ , будет:

$$U_\mu = \int_{\infty}^R -F dr = \int_{\infty}^R -\frac{z_1 z_2 e^2}{r^2} dr = + \frac{z_1 z_2 e^2}{R}. \quad (40)$$

Для грамм-молекулярного количества  $N$

$$U_M = U_\mu N = N \frac{z_1 z_2 e^2}{R} \quad (41)$$

в предположении, что молекулы не взаимодействуют друг с другом.

В кристаллах тоже можно вычислить энергию, освобождающуюся в результате сближения  $N$  пар ионов из бесконечности до  $R$ , так называемую *энергию решетки*.

Возьмем какой-либо ион натрия в решетке поваренной соли. Он окружен шестью ионами хлора, отстоящими от него на расстоянии  $R$ . Следующая группа из 12 ионов натрия будет находиться от избранного нами иона на расстоянии  $R\sqrt{2}$ , следующая группа будет состоять из 8 ионов хлора на расстоянии  $R\sqrt{3}$ , затем  $6\text{Na}^+$  — на расстоянии  $R\sqrt{4}$ , потом  $24 \text{Cl}^-$  — на расстоянии  $R\sqrt{5}$  и т. д.

Энергия грамм-молекулярного количества кристаллического вещества, если силы взаимодействия между каждой парой ионов подчиняются закону Кулона, равна

$$U_k = N \frac{e^2}{R} \left( \frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} \dots \right). \quad (42)$$

Эта формула отличается от формулы (41) постоянным коэффициентом, отвечающим сумме, стоящей в скобках. Последняя зависит только от взаимного расположения ионов в кристалле и для данного типа структуры является постоянной величиной. Она называется константой Маделунга. Для структуры типа  $\text{NaCl}$  константа Маделунга  $a = 1.748$ .

$$U_k = N \frac{e^2}{R} a. \quad (43)$$

Вспомним, что значение  $U_k$  вычислено нами в предположении, что ионы представляют собой несжимаемые шары, вследствие чего отсутствовавшие до момента соприкосновения ионов силы отталкивания внезапно на расстоянии  $R$  возрастают до бесконечности. О действительных величинах этих сил можно судить по экспериментальным данным о сжимаемости кристаллов. Эти силы не подчиняются закону Кулона. Их величина резко падает с увеличением расстояния. Борн и Ланде потенциал отталкивания дают в форме  $\frac{B}{R^n}$ , где  $n$  колеблется у разных кристаллов в пределах от 5 до 12. Выражение для энергии решетки с учетом этих некулоновских сил отталкивания имеет следующий вид:

$$U = N \left( \frac{e^2}{R} a - \frac{B\beta}{R^n} \right). \quad (44)$$

Коэффициент  $\beta$ , как и  $a$ , учитывает структурные особенности расположения ионов. Все члены сходящегося ряда, входящие в коэффициент  $\beta$ , имеют всегда одинаковые знаки, так как весь дополнительный член  $\frac{B\beta}{R^n}$  учитывает энергию отталкивания электронных оболочек ионов обоих знаков. Вычисление его делается так же, как и вычисление коэффициента Маделунга. Для расчета энергии решетки обычно вычисление коэффициента  $\beta$  не является обязательным, так как его можно исключить вместе со второй, в общем случае тоже неизвестной величиной  $B$ , если известно расстояние между ионами. Последнее же расстояние может быть легко получено с помощью рентгеновского анализа.

Поскольку в кристалле между силами притяжения и силами отталкивания существует равновесие, а всякое равновесие характеризуется минимумом потенциальной энергии, то первая производная энергии по независимой переменной  $R$  равна нулю:

$$\frac{dU}{dR} = 0 = N \left( -\frac{e^2}{R^2} a + \frac{nB\beta}{R^{n+1}} \right), \quad (45)$$

откуда  $B\beta = \frac{e^2 a R^{n-1}}{n}$ .

Подставляя значение  $B\beta$  в формулу (44), получим:

$$U = N \frac{e^2}{R} a \left( \frac{n-1}{n} \right). \quad (46)$$

Если заряды ионов отличаются от единицы, то окончательно

$$U = N \frac{az^2e^2}{R} \left( \frac{n-1}{n} \right). \quad (47)$$

**Формула А. Ф. Капустинского для энергии решетки.** Коэффициент отталкивания ( $n$  в формуле Борна) для большинства веществ приблизительно равен 9. Вещества, для которых он равен 5, неизвестны, а отклонения  $n$  в пределах от 6 до 12, как это следует из формулы (45), влекут за собой изменения вычисленных значений энер-

гии только на 3—5%. Исходя из этого, Капустинский принимает его равным 9.

Величина коэффициента Маделунга ( $a$ ) зависит, главным образом, от числа ионов в молекуле  $\Sigma m$ . Поэтому можно заменить в формуле Борна коэффициент Маделунга  $a$  на приблизительно постоянный коэффициент  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{2a}{\Sigma m}$$

(значения  $\alpha$  см. в табл. 33).

Таблица 33

Зависимость коэффициентов  $a$ ,  $\Sigma m$ ,  $\alpha$  от структуры

Структура	$a$	$\Sigma m$	$\alpha$
NaCl . . . . .	1.75	2	1.75
CsCl . . . . .	1.76	2	1.76
ZnS . . . . .	1.64	2	1.64
CaF <sub>2</sub> . . . . .	2.52	3	1.68
TiO <sub>2</sub> . . . . .	2.40	3	1.60
CdJ <sub>2</sub> . . . . .	2.36	3	1.57
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	4.17	5	1.67

Величина  $\alpha$  изменяется с изменением координационного числа приблизительно так же, как изменяются при перемене координационного числа радиусы ионов (табл. 30). Так, расстояние между ионами при перемене координационного числа от 6 к 8 увеличивается на 3%, коэффициент  $\alpha$  при переходе от структуры NaCl к CsCl увеличивается на 1.2%. При перемене координационного числа 6 на 4 радиус уменьшается на 6%, коэффициент  $\alpha$  — на 7% и т. д. Поэтому, если в

формуле Борна расстояние между ионами  $R$  заменить суммой  $r_a + r_x$ , полученных для координационного числа 6, то коэффициент  $\alpha$  практически станет действительно постоянной величиной, равной 1.748.

Если собрать все постоянные величины вместе и подставить их численные значения, формула для энергии решетки (в больших калориях на 1 моль) примет вид

$$U = 256.1 \frac{\Sigma m z_1 z_2}{r_a + r_x}$$

Для расчета энергии решетки по этой формуле надо знать состав вещества, т. е. число ионов в молекуле  $\Sigma m$  и их валентности  $z_1$  и  $z_2$ , а также иметь таблицу ионных радиусов Гольдшмидта для координационного числа 6.

**Энергетические константы А. Е. Ферсмана.** Анализируя формулу Капустинского, А. Е. Ферсман пришел к заключению, что выражение для энергии решетки может быть дано в следующей форме:

$$U = 256 \left( \frac{B}{r_a} + \frac{C}{r_x} \right)$$

Величина  $\frac{B}{r}$  приблизительно равна  $\frac{z^2}{2r}$ , а последняя также приблизительно равна потенциалу полной ионизации. Этой величине А. Е. Ферсман дал название „эк“ (сокращение от слов энергетическая константа).

Эк есть та доля энергии, которая вносится данным ионом в кристаллическую решетку. Энергия решетки с помощью эксов легко вычисляется

## Величины экв и вэкв

Катионы			Катионы		
Эк	Вэк		Эк	Вэк	
Одновалентные			Одновалентные		
Cs . . . . .	0.30	0.30	Fe . . . . .	5.15	1.71
K . . . . .	0.36	0.36	B . . . . .	6.00	2.00
Na . . . . .	0.45	0.45	Четырехвалентные		
Li . . . . .	0.55	0.55	Sn . . . . .	7.90	1.97
Ag . . . . .	0.60	0.60	Pb . . . . .	7.95	1.99
Cu . . . . .	0.70	0.70	Ti . . . . .	8.40	2.10
Двухвалентные			Mo . . . . .	8.50	2.12
Ba . . . . .	1.35	0.65	Si . . . . .	8.60	2.15
Ca . . . . .	1.75	0.85	C . . . . .	12.20	3.05
Pb . . . . .	1.65	0.82	Пятивалентные		
Cd . . . . .	2.00	1.00	P . . . . .	14.0	3.39
Cu . . . . .	2.10	1.05	V . . . . .	16.45	3.29
Fe . . . . .	2.12	1.06	Шестивалентные		
Mg . . . . .	2.15	1.07	S . . . . .	21.90	3.65
Zn . . . . .	2.20	1.10	Семивалентные		
Трехвалентные			Re . . . . .	28.10	4.01
Cr . . . . .	4.75	1.58			
Al . . . . .	4.95	1.65			
Анионы			Анионы		
Эк	Вэк		Эк	Вэк	
Одновалентные			Одновалентные		
J . . . . .	0.18	0.18	S . . . . .	1.15	0.57
NO <sub>3</sub> . . . . .	0.19	0.19	O . . . . .	1.55	0.75
Br . . . . .	0.22	0.22	Трехвалентные		
Cl . . . . .	0.25	0.25	PO <sub>4</sub> . . . . .	1.50	0.50
CN . . . . .	0.25	0.25	AsO <sub>4</sub> . . . . .	1.53	0.51
H . . . . .	0.32	0.32	BO <sub>3</sub> . . . . .	1.68	0.56
F . . . . .	0.37	0.37	As . . . . .	2.65	0.88
OH . . . . .	0.37	0.37	P . . . . .	2.70	0.90
Двухвалентные			N . . . . .	3.60	1.20
SO <sub>4</sub> . . . . .	0.70	0.35	Четырехвалентные		
CrO <sub>4</sub> . . . . .	0.75	0.38	ZrO <sub>4</sub> . . . . .	2.30	0.58
CO <sub>3</sub> . . . . .	0.78	0.39	TiO <sub>4</sub> . . . . .	2.45	0.61
Te . . . . .	0.95	0.47	SiO <sub>4</sub> . . . . .	2.75	0.69
Se . . . . .	1.10	0.55			

по формуле:

$$U = 256 \sum \text{эк.}$$

Второй энергетической константе дано название „вэк“; она получается, если разделить эк на валентность:

$$\frac{\text{эк}}{z} = \frac{z}{2r} = \text{вэк.}$$

Энергетическая константа, аналогичная вэк, впервые была введена в физическую химию В. К. Семенченко в 1927 г.

С помощью описанных энергетических констант легко вычислить приблизительные значения энергии решеток различных соединений и использовать их при анализе ряда геохимических процессов.

Ниже мы приводим таблицу экв и вэкв некоторых ионов (табл. 34).  
**Проверка величин энергий решеток, найденных различными методами.** Резюмируя три последних раздела, можно сказать, что формула Борна дает самое точное выражение для расчета энергии решетки ряда бинарных соединений.

Формула Капустинского с меньшей точностью позволяет вычислить энергию решеток любых соединений состава  $A_m B_n$ , без предварительного знания их структуры.

С помощью энергетических констант Ферсмана можно приблизительно вычислять энергии любых решеток гетерополярных веществ.

Энергию решетки данного соединения можно найти с помощью кругового процесса Борна-Габера:

$$U = \sigma + J + \frac{D}{2} - E + Q,$$

где  $\sigma$  — теплота сублимации металла,  $J$  — теплота ионизации металла,  $D$  — теплота диссоциации молекулы металлоида,  $E$  — сродство к электрону металлоида,  $Q$  — теплота реакции.

Все эти величины определяются экспериментально; точность определения 3 — 5%. Круговой процесс дает возможность проконтролировать правильность теоретических расчетов (табл. 35).

**Физико-химические свойства ионных кристаллов.** В ряде случаев можно показать, что многие физико-химические свойства кристаллов зависят от структуры и типа связи. Следующие данные показывают падение твердости с увеличением межионных расстояний:

	BeO	MgO	CaO	SrO	BaO
$A - X$ . . . . .	1.65	2.10	2.40	2.57	2.77 Å
Твердость по Моосу	9.0	6.5	4.5	3.5	3.3

Увеличение твердости с увеличением зарядов ионов можно проследить на ряде веществ, кристаллизующихся в одинаковой структуре и имеющих близкие межионные расстояния:

	NaF	MgO	ScN	TiC
$A - X$ . . . . .	2.31	2.10	2.23	2.23 Å
Твердость по Моосу . . . . .	3.5	6.5	7—8	8—9

Энергия решеток, полученная экспериментально и вычисленная по Борну, Капустинскому и Ферману

Вещество	$U_{\text{экс.}}$	$U_{\text{Б}}$	$U_{\text{К}}$	$U_{\text{Ф}}$
LiF . . . . .	240.1	—	240.6	236
CaF <sub>2</sub> . . . . .	617.2	617.7	624.7	638
AlF <sub>3</sub> . . . . .	1440	—	1616.0	1408
CdF <sub>2</sub> . . . . .	661.9	628.7	650.2	701
NaCl . . . . .	180.4	179	183.6	179
KCl . . . . .	164.4	163	162.0	156
PbCl <sub>2</sub> . . . . .	521.3	534	490.6	550
NaBr . . . . .	171.7	171	174.1	171
NaJ . . . . .	160.8	158	161.0	161
CdI <sub>2</sub> . . . . .	495.5	—	471.1	604
ZnO . . . . .	970	977	952.5	960
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	3618	3708	4063	3724
SiO <sub>2</sub> . . . . .	3097	—	3593	2995
NaS . . . . .	524	516	564.7	524
ZnS . . . . .	852	818	796.8	857

Плотная укладка ионов и большие силы сцепления находят себе отражение в малых значениях коэффициента сжимаемости. По данным Рейса (1920 г.) он колеблется от 0.5 до  $6.10 \cdot 10^{-6} \frac{\text{см}^2}{\text{кг}}$ .

Температура плавления характеризует величину силы, которую необходимо применить для разрушения кристалла. Зависимость этой силы от межионных расстояний и зарядов ионов должна иметь тот же характер, что и для твердости:

	NaF	NaCl	NaBr	NaJ
$A - X$ . . . . .	2.31	2.79	2.94	3.18
Температура плавления . . . . .	988°	801°	740°	660°

Влияние ионного заряда на температуру плавления можно иллюстрировать следующими веществами с близкими межионными расстояниями:

	NaF	CaO
$A - X$ . . . . .	2.31	2.40
Температура плавления . . . . .	988°	2570°

Аналогичную зависимость можно дать для коэффициентов термического расширения:

	NaF	NaCl	NaBr	NaJ
$A - X$ . . . . .	2.31	2.79	2.94	3.18
$\alpha \cdot 10^6$ . . . . .	39	40	43	48

Коэффициенты термического расширения галогенидов двухвалентных металлов значительно меньше.

**Зависимость физико-химических свойств ионных кристаллов от экранирования ионов.** Молекула с ионной связью, будучи в целом нейтральной, может представлять собой сильный диполь (например, NaCl). К отрицательному концу такой молекулы может быть притянут положительный конец второй молекулы; сбоку к ней могут близко подходить и прочно удерживаться другие молекулы. В тесной связи с таким строением соединение будет иметь малую упругость пара и легко кристаллизироваться; температура плавления его будет высока.

Рассмотрим теперь молекулы типа  $\text{CF}_4$ . В данном случае центральный положительный ион углерода, окруженный со всех сторон компенсирующими его заряд отрицательными ионами фтора, не может притягивать отрицательные ионы других молекул, поэтому никакой склонности к ассоциации у подобных молекул не будет. Соединения такого типа легко летучи и имеют низкие температуры плавления. Коссель предложил их называть закрытыми соединениями, в противоположность открытым соединениям типа NaCl.

Если центральный ион мал, а наружные (экранирующие) ионы велики, то вещество будет обладать всеми свойствами закрытого соединения. При том же типе формулы в случае большого центрального иона и небольших экранирующих ионов вещество может обладать свойствами открытого соединения. Так, например, четыре иона хлора полностью экранируют ион олова

$$\text{Sn}^{4+} = 0.74; \text{Cl}^{-} = 1.81; r_a : r_x = 0.40.$$

Температура кипения  $\text{SnCl}_4$  равна  $114^{\circ}$ . Четыре иона фтора не могут полностью экранировать иона олова, и соединение  $\text{SnF}_4$  кипит при  $705^{\circ}$ .

В соединении  $\text{AlCl}_3$  меньший по размеру ион алюминия экранируется уже тремя ионами хлора, поэтому температура кипения  $\text{AlCl}_3$  мала ( $81^{\circ}$ ).  $\text{AlF}_3$  кипит при температуре выше  $1000^{\circ}$ , так как экранирование не полное. Ион бора так мал ( $B^{3+} = 0.20 \text{ \AA}$ ), что его полностью экранируют три иона фтора. Поэтому при обычных температурах  $\text{BF}_3$  является газом, температура плавления этого вещества равна  $-127^{\circ}$ .

Экранирование имеет место, конечно, не только для молекул, но также и для комплексных ионов. Однако явление, которое влечет за собой экранирование, в этом случае отличается от вышеописанных. В частности, мы не можем здесь связывать упругость пара, температуры кипения и проч. с экранированием иона, так как комплексный ион (например,  $[\text{SO}_4]^{2-}$ ) может весьма прочно удерживать в кристалле катионы электростатическими силами.

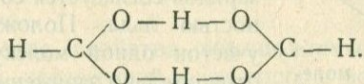
Размеры экранирующих ионов обуславливают состав и заряд комплексного иона. Рассмотрим пример комплексных анионов кислородных кислот. Отношение радиусов  $S^{6+} = 0.34$ ,  $Si^{4+} = 0.39$  и  $P^{5+} = 0.3 - 0.4$  к радиусу иона кислорода: 0.26, 0.30 и  $\sim 0.26$ . Отсюда следует, что окружение будет происходить четырьмя кислородными ионами. Для координационного числа 4 отношение  $r_a : r_x$  лежит в пределах от 0.22 до 0.41.

Комплексными ионами будут  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ,  $[\text{PO}_4]^{3-}$ ,  $[\text{SO}_4]^{2-}$ ,  $[\text{ClO}_4]^{1-}$ . Невероятен ион  $[\text{SO}_6]^{6-}$  и геометрически невероятна конфигурация  $[\text{SO}_6]^{6-}$ . В действительности неизвестно ни самой ортосерной кислоты, ни ее солей, в то время как имеются соли ортотеллуровой кислоты  $\text{Te}(\text{OH})_6$ , например  $\text{Ag}_6\text{TeO}_6$  ( $\text{Te}^{6+} = 0.56 \text{ \AA}$  и  $r_a:r_x = 0.43$ ), и ортоиодной,  $\text{H}_5\text{JO}_6$ , например  $\text{Ag}_5\text{JO}_6$  ( $\text{J}^{7-} = 0.6 \text{ \AA}$  и  $r_a:r_x = 0.45$ ).

Отношение радиуса иона  $\text{C}^{4+} = 0.2 \text{ \AA}$  к радиусу иона кислорода равно 0.15, что удовлетворяет координационному числу 3. Отсюда следует возможность существования иона  $[\text{CO}_3]^{2-}$  и невозможность существования иона  $[\text{CO}_4]^{4-}$ .

**Водородная связь.** В органической химии известно, что соединения, содержащие группы  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $=\text{NH}$  и др., склонны к полимеризации. Если водород в таких соединениях замещен металлом, то полимеризации не наблюдается. В 1919 г. Гюггинс сделал попытку объяснить этот факт особой ролью водорода, которую последний играет в процессах полимеризации органических веществ.

Паулинг и Броквей (1934 г.) измерениями электронной дифракции доказали, что бимолекулярные полимеры муравьиной кислоты  $(\text{HCOOH})_2$  имеют следующую структуру:



Связь между двумя кислородными атомами осуществляется атомом водорода. Паулинг доказал, что связь здесь скорее ионная, чем гомополярная. В отличие от всех других катионов протон не имеет собственной электронной оболочки, поэтому проникает в электронную оболочку другого атома. Он настолько мал, что может иметь только координационное число 2.

Водородную связь между двумя кислородными ионами можно представить в виде  $\text{OH} - \text{O}$ . Однако, несомненно, что эта связь симметрична и может быть рассматриваема с помощью двух конфигураций:

$\text{OH} - \text{O}$  и  $\text{O} - \text{HO}$ , периодически переходящих друг в друга (резонанс).

Вследствие сильной поляризации ионов кислорода в комплексе  $(\text{OH})_3^{3-}$  расстояние между кислородными ионами очень мало (около  $2.55 \text{ \AA}$ ):

Водородная связь встречается, главным образом, в структурах кислот и кислых солей; аналогичная, но несколько более сложная форма связи имеется в структурах гидроокисей (гидроксильная связь) и воды.

В структуре  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  ион  $[\text{PO}_4]^{3-}$  имеет тетраэдрическую форму. Каждый кислородный ион из такой группы связан с одним из кислородных ионов другой группы водородной связью. Расстояние между ними равно  $2.54 \text{ \AA}$ . Эта величина гораздо меньше, чем расстояние между двумя кислородными ионами в структурах, где нет водородных связей.

**Структура льда.** Каждая молекула  $\text{H}_2\text{O}$  в структуре льда имеет координационное число 4 — она окружена четырьмя другими молекулами. Лед кристаллизуется в гексагональной сингонии и имеет ту же структуру, что и вуртцит ( $\text{ZnS}$ ). Расположение молекул легко себе представить, если на рис. 289 оба типа атомов ( $\text{Zn}$  и  $\text{S}$ ) заменить молекулами воды.

Структура с координационным числом 4 хорошо согласуется с тетраэдрической моделью молекулы воды, которую в 1933 г. предложили Бернал и Фоулер (рис. 319) в результате спектроскопического исследования, наблюдения дипольного момента и изучения других физических свойств.

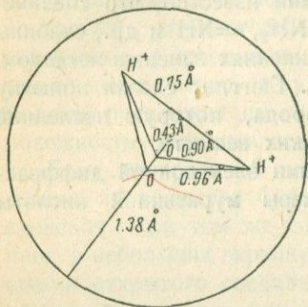


Рис. 319. Структура молекулы воды, по Берналу и Фаулеру.

Протоны глубоко внедрились в кислородный ион, ядро которого вследствие этого сместилось от центра  $\bar{O}$  в  $O$  (рис. 319). Упрощенно модель молекулы воды можно представить в виде тетраэдра, две вершины которого заряжены положительно и две — отрицательно. Такое распределение зарядов согласуется со структурной особенностью льда. Положительно заряженный участок одной молекулы соприкасается с отрицательно заряженным участком другой. Этим объясняется малое координационное число  $\text{H}_2\text{O}$  в кристаллах льда по сравнению с обычным 12.

Интересно отметить, что никаких ассоциаций молекул, которые часто принимаются в химии для жидкой воды (дигидрол, тригидрол), в структуре льда нет.

В 1936 г. Мак-Фарлан исследовал две модификации льда, устойчивые при низких температурах и высоких давлениях. В обоих случаях молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  имеют также координационное число 4.

Исследования тяжелого льда, проведенные Мегуоу, показали отличие констант решетки тяжелого льда от констант решетки обыкновенного льда. Для обыкновенного льда при температуре плавления  $a = 1.5135$ ;  $c = 7.3521$  Å; для тяжелого льда ( $\text{D}_2\text{O}$ ) при тех же условиях  $a = 1.5165$ ;  $c = 7.3537$  Å.

**Гомополярные кристаллы.** Гомополярная связь между атомами обусловлена наличием между ними общих электронов, поэтому число гомополярных связей строго ограничено. Элемент  $n$ -й группы периодической системы может иметь  $8 - n$  связей. Так, например, атомы галоидов могут иметь лишь по одной связи, следовательно образовать устойчивую двухатомную молекулу. В кристалле такие молекулы притягивают друг друга только ван-дер-ваальсовскими силами.

Атомы элементов шестой группы, связываясь каждый с двумя соседними, могут образовывать кольца и бесконечные цепи; атомы элементов пятой группы, связываясь каждый с тремя соседними, — плоские

мотивы бесконечной протяженности. В обоих последних случаях эти мотивы связаны между собой ван-дер-ваальсовскими силами.

Лишь элементы четвертой группы периодической системы могут образовать гомодесмический кристалл, в котором все связи будут только гомополярными. В кристаллах с гомополярными связями величины „радиусов“ атомов по различным направлениям различны, а именно: в направлении гомополярной связи расстояние между атомами меньше, чем по другим направлениям. На рис. 320 схематически показаны атомы, связанные друг с другом гомополярно.

Второй характерной чертой ковалентных связей является то, что они располагаются друг к другу под определенными углами (см. рис. 320). При четырех ковалентных связях, имеющих место для атомов углерода в структуре алмаза, углы между связями отвечают углам между направлениями, соединяющими центр тетраэдра с его вершинами ( $109^{\circ}28'$ ). Координационное число гомополярных кристаллов зависит от числа и от направления ковалентных связей. Алмаз является типичным примером гомополярного кристалла. Структура его была описана выше. Аналогичную структуру имеют  $ZnS$ ,  $AgJ$ ,  $AlP$ ,  $Si$ ,  $Sn$  (серое олово).

**Физико-химические свойства гомополярных кристаллов.** Прочность ковалентной связи вообще не ниже, чем прочность ионной связи, но она изменяется в широких пределах для различных гомополярных соединений; поэтому величины таких свойств, как твердость, температура плавления, термический коэффициент расширения и проч., также сильно варьируют от вещества к веществу. Зависимость прочности связи от межатомных расстояний аналогична вышеразобраннным примерам гетерополярных соединений.

Гомополярные вещества резко отличаются от гетерополярных по электрическим свойствам: гомополярные вещества в расплавленном состоянии являются непроводниками. Гомополярные соли одновалентных элементов почти нерастворимы в воде (например,  $AgCl$ ,  $AgBr$ ,  $AgJ$ ,  $HgCl$ ,  $HgBr$ ,  $HgJ$ ), в то время как все аналогичные ионные соединения характеризуются более или менее значительной растворимостью.

В растворах ионных веществ характер поглощения света примерно такой же, как в кристаллах, для гомополярных же веществ он иной. Распределение электронного облака в гомополярном кристалле сильно отличается от распределения его в растворенном веществе.

Гомополярные вещества отличаются от гетерополярных более высокими показателями преломления и, соответственно, характерным алмазным блеском.

**Молекулярные соединения.** Молекулярными называются структуры, состоящие из групп атомов (молекул), обладающих тем свойством, что расстояния между атомами внутри одной группы значительно меньше, чем между аналогичными атомами разных групп. Пример молекулярной структуры  $CO_2$  был описан на стр. 218. Силы, которые дей-

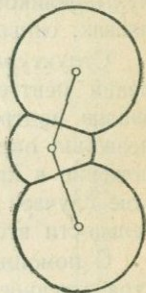


Рис. 320.  
Группа атомов, связанных между собой гомополярно.

ствуют внутри молекулы, всегда значительно больше сил, действующих между молекулами, и тип их другой; поэтому молекулярные соединения всегда гетеродесмические. Большинство органических соединений имеют молекулярные кристаллические решетки.

— Внутримолекулярные силы обычно ковалентные или ионные, межмолекулярные всегда остаточные (ван-дер-ваальсовские). Разницей величин этих сил объясняется тот факт, что органические соединения в расплавленном и в газообразном состояниях обычно сохраняют молекулы целиком, в то время как ионные соединения, в растворах и расплавах, сильно диссоциированы.

Структуры многих органических молекул ко времени начала применения рентгеновского анализа были хорошо изучены. Рентгеновский анализ подтвердил правильность химических данных; кроме того, он позволил определять размеры и формы молекул и их взаимное расположение в кристаллах. Химическая молекула изображается в большинстве случаев и в настоящее время в плоской схеме, хотя в действительности атомы расположены в молекуле пространственно.

С помощью рентгеновского анализа удастся точно установить пространственное расположение атомов внутри молекулы.

Как говорилось выше, в гомополярных соединениях форма атомов часто отклоняется от шаровой и характеризовать ее величиной радиуса становится неудобным. В этом случае лучше давать вместо радиуса расстояние между отдельными атомами. При одинаковом типе связи оно остается постоянным и характерным для целого ряда соединений. Ниже мы приводим эти расстояния (табл. 36).

В простых органических соединениях отклонение формы атомов от шаровой не всегда значительно, и часто бывает удобнее обозначить размер атома радиусом, дав его с несколько меньшей точностью, чем даются ионные радиусы. Радиусом можно иногда определять размеры даже целой молекулы или части молекулы.

Классифицировать структуры органических соединений можно по разным признакам. Мы будем следовать классификации Гольдшмидта и Эванса и разделим все органические структуры по форме их молекул на четыре группы:

- 1) простые симметричные молекулы,
- 2) длинные молекулы,
- 3) плоские молекулы,
- 4) комплексные трехмерные молекулы.

К последней группе относятся такие соединения, как стрихнин, камфора, некоторые протенны. В виду сложности строения таких соединений и отсутствия полных рентгеновских анализов, мы их структур рассматривать не будем.

**Молекулярные соединения с простыми симметричными молекулами.** Молекулярные соединения с небольшими изометрическими молекулами характеризуются плотнейшей или близкой к ней укладкой молекул в том случае, если силы сцепления между молекулами неполярные.

## Межатомные расстояния в молекулярных соединениях

Соединение	Типы связей	Длина в Å
Алмаз . . . . .	C—C алифатическая	1.54
Парафины . . . . .	C—C алифатическая	1.54
Бензохинон . . . . .	C—C в кольце	1.50
Этилен . . . . .	C≡C	1.34
Бензохинон . . . . .	C=C в кольце	1.32
Ацетилен . . . . .	C≡C	1.20
Графит . . . . .	C—C	1.42
Бензол . . . . .	C—C ароматическая	1.42
Нафталин, антрацен . . . . .	C—C ароматическая	1.41
Гексаметилбензол . . . . .	C—C алифат.-аромат.	1.48
Дифенил . . . . .	C—C между кольцами	1.48
Метилловый эфир . . . . .	C—O	1.42
Мочевина . . . . .	C=O	1.25
Щавелевая кислота — дигидрат . . . . .	C=O	1.24
	C—OH } резонансная	1.30
Мочевина, тиомочевина . . . . .	C—N	1.37
Уротропин . . . . .	C—N	1.42
Тиомочевина . . . . .	C=S	1.64
Гексахлорбензол . . . . .	C—Cl	1.86
Гексабромбензол . . . . .	C—Br	1.94
Иодоформ . . . . .	C—I	2.10
Щавелевая кислота — дигидрат . . . . .	O—O водородная	2.52
	O—O гидроксильная	2.85

Благородные газы при затвердевании приобретают структуру плотнейшей кубической укладки, т. е. структуру гранцентрированной решетки: для Ne —  $a = 4.52 \text{ \AA}$ ; для Ar —  $a = 5.42 \text{ \AA}$ ; для Kr —  $a = 5.68 \text{ \AA}$  и для Xe —  $a = 6.24 \text{ \AA}$ . Структура гелия еще не определена.

Кристаллический водород имеет двухатомные молекулы, располагающиеся по закону плотнейшей гексагональной укладки. Доказано вращение молекул в решетке.

В структуре хлора расстояние между атомами внутри молекулы равно  $1.99 \text{ \AA}$ , между молекулами —  $2.79 \text{ \AA}$ .

Для многих молекулярных соединений с двухатомными молекулами характерен полиморфизм. Более высокотемпературная модификация, вследствие вращения молекул (стр. 259) в кристаллической решетке, отличается более высокой симметрией. HCl, HBr, N<sub>2</sub>, CO имеют в этом случае кубическую плотнейшую укладку. Их низкотемпературные модификации менее симметричны.

Кубической плотнейшей укладкой молекул характеризуются также NH<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, SH<sub>2</sub>. В структурах N<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub> центры тяжести молекул также располагаются по закону плотнейшей кубической укладки.

Среди соединений с несколько более сложными молекулами встречаются соединения, в кристаллах которых молекулы связаны друг

с другом не чисто остаточными связями, но силами, появляющимися в результате взаимной нейтрализации сильных диполей, например мочевины  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ . В меньшей степени дипольное взаимодействие сказывается в структуре уротропина, чем видимо и объясняется его высокая симметрия.

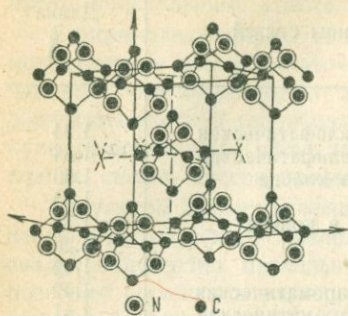


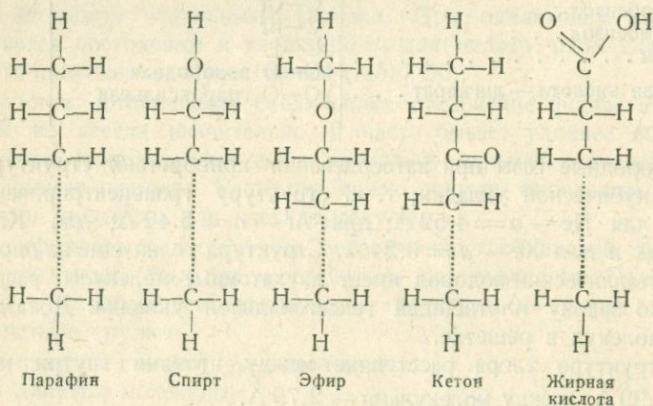
Рис. 321. Структура уротропина,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ .

Уротропин,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ , имеет кубическую центрированную решетку (рис. 321). Каждый атом связан в молекуле с тремя группами  $\text{CH}_2$ , а каждый атом С — с двумя водородными атомами и двумя атомами азота. Расстояние С — N равно 1.42 Å.

Среди структур с ионной связью между молекулами можно упомянуть структуру щавелевой кислоты,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Сцепление молекул осуществляется за счет водородной связи.

Природа водородной связи, как было описано выше, ионная.

**Молекулярные соединения с длинными молекулами.** Среди соединений этого типа наиболее распространенными являются парафины и их производные: спирты, эфиры, кетоны и жирные кислоты.



Парафинам посвящены исследования Мюллера. В 1928 г. им полностью определена структура  $\text{C}_{29}\text{H}_{60}$ . Кристаллы принадлежат к ромбической сингонии; в элементарной ячейке содержится четыре молекулы. Размеры ячейки:  $a = 7.45 \text{ \AA}$ ;  $b = 4.97 \text{ \AA}$ ;  $c = 77.2 \text{ \AA}$ .

Молекулы располагаются параллельно оси  $c$ . Каждая молекула представляет собой плоскую, зигзагообразную цепочку (рис. 322). Углеродные атомы располагаются в вершинах зигзагов с углом  $109.5^\circ$ . Этот угол соответствует углу между тетраэдрическими связями углерода (например, в алмазе). Расстояние между соседними углеродными связями равно  $1.54 \text{ \AA}$ . На рис. 323, I показано расположение молекул в ячейке. Молекулы,

обозначенные белыми кружками ( $B-B$ ), располагаются ниже молекул, обозначенных черными кружками ( $A-A$ ), на половину периода по оси  $c$  элементарной ячейки. На рис. 323, II показана укладка молекул. Между соседними молекулами расстояние по оси  $c$  — около  $4 \text{ \AA}$ . Того же порядка боковые расстояния между молекулами. Такие большие расстояния объяс-

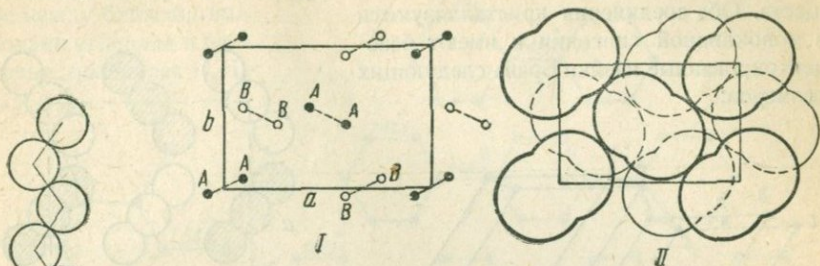


Рис. 323. I — расположение молекул парафина  $C_{29}H_{60}$  в ячейке, II — укладка молекул парафина  $C_{29}H_{60}$  в ячейке.

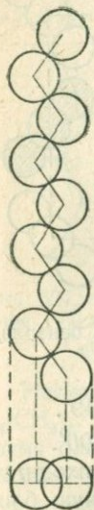


Рис. 322. Молекула парафина.

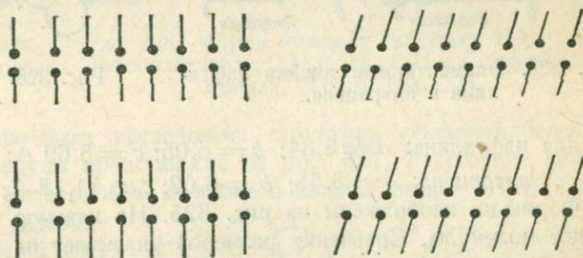


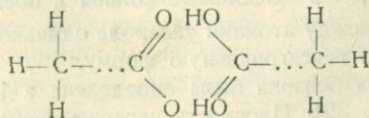
Рис. 324. Слои из ассоциированных пар молекул спиртов, жирных кислот и т. п. в кристалле.

няются слабостью ван-дер-ваальсовских сил, действующих между неполярными молекулами парафинов. Другие парафины имеют аналогичные структуры.

Если молекула содержит активную группу —  $NH_2$ ,  $=O$ ,  $-OH$  и т. п., то это влечет за собой неравномерное распределение зарядов, а в структуре это ведет к ассоциации двух молекул за счет взаимной ориентации диполей. Полярная связь всегда сильнее остаточных связей.

Примером подобных структур могут служить алифатические спирты (см. схематическое изображение их — рис. 324). Укорочение расстояний между полярными группами ведет к образованию структуры из сдвоенных слоев. Направление вытянутости молекул может быть как перпендикулярно к плоскости основания ячейки, так и наклонно.

В жирных кислотах также наблюдается ассоциация пар молекул по типу



с образованием в структуре двойных слоев. Форма молекул аналогична вышеописанным.

**Молекулярные соединения с плоскими молекулами.** Определение элементарных ячеек нафталина и антрацена В. Г. Бреггом было первым рентгенографическим исследованием кристаллов органических веществ. Оба соединения кристаллизуются в моноклинной сингонии и имеют базоцентрированные ячейки Бравэ следующих размеров:

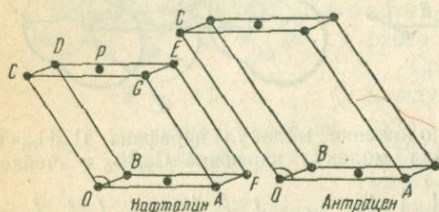


Рис. 325. Элементарные ячейки нафталина и антрацена.

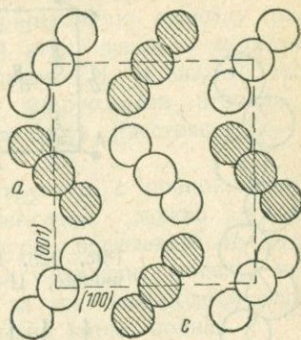
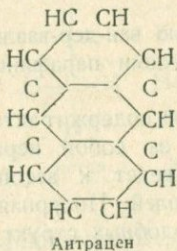
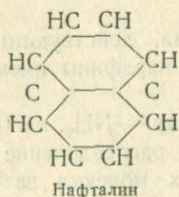


Рис. 326. Структура бензола,  $C_6H_6$ .

для нафталина:  $a = 8.34$ ;  $b = 6.05$ ;  $c = 8.69 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 122^\circ 49'$ .

„ антрацена:  $a = 8.58$ ;  $b = 6.02$ ;  $c = 11.18 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 125^\circ 00'$ .

Формы их изображены на рис. 325. На каждую ячейку приходится по две молекулы. Сравнение размеров указывает на чрезвычайную близость параметров  $a$ ,  $b$  и угла  $\beta$  и отличие в параметре  $c$  на  $2.58 \text{ \AA}$ . Поскольку молекула антрацена отличается от молекулы нафталина на одно бензольное кольцо



и величина  $2.58 \text{ \AA}$  очень близка к величине углеродного кольца в графите ( $2.64 \text{ \AA}$ ), В. Г. Брегг предположил, что молекулы в обоих соединениях располагаются длинной осью параллельно или почти параллельно оси  $c$  ячейки. Позднейшие работы подтвердили это предположение. Было доказано также, что бензольные кольца в обеих структурах плоские. Все расстояния между атомами углерода одинаковы и равны  $1.41 \text{ \AA}$ . Кольцо имеет строго гексагональную форму.

Полная структура бензола была определена в 1934 г. Коксом. Она представлена на рис. 326. Плоскость чертежа совпадает с осями  $a$  и  $c$

гранцентрированной ромбической ячейки и перпендикулярна к  $b$ . Молекулы, располагающиеся в ячейке на половине высоты, по оси  $b$ , на рисунке заштрихованы. Форма и размеры кольца полностью отвечают вышеописанному; расстояние между атомами углерода в одном кольце равно  $1.42 \text{ \AA}$ , расстояние между ближайшими атомами углерода в различных молекулах  $C_6H_6$  —  $3.8 \text{ \AA}$ .

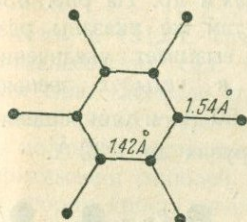


Рис. 327. Форма молекулы гексаметиленбензола,  $C_6(CH_3)_6$ .

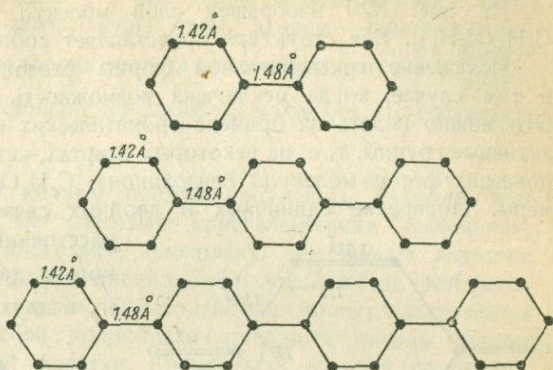


Рис. 328. Форма молекул дифенила,  $C_6H_5C_6H_5$ , дифенилбензола,  $C_6H_5(C_6H_4)C_6H_5$  и  $p$ -дифенилдифенила,  $C_6H_5(C_6H_4)_2C_6H_5$ .

Несколько раньше была исследована структура гексаметиленбензола,  $C_6(CH_3)_6$ . Форма молекулы представлена на рис. 327. Расстояние между двумя ближайшими углеродными атомами в кольце равно  $1.42 \text{ \AA}$ , расстояние же между углеродным атомом, от группы  $CH_3$  до ближайшего атома в кольце —  $1.54 \text{ \AA}$ .

Правильная гексагональная форма кольца и равенство расстояний между соседними атомами углерода исключают распределение валентности внутри кольца по

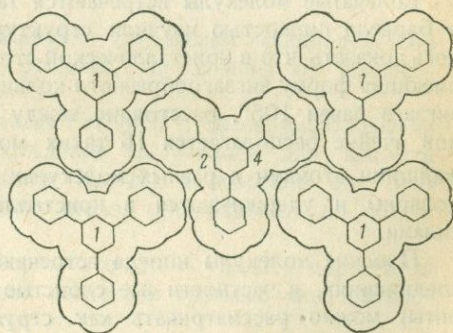
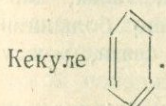
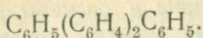


Рис. 329. Слой молекул 1—3—5 трифенилбензола  $C_6H_3(C_6H_5)_3$ .

Величина расстояния между углеродными атомами, всегда наблюдаемая в бензольном кольце и равная ( $1.42 \text{ \AA}$ ), лежит между величинами  $1.54$  и  $1.32 \text{ \AA}$ , соответствующими единичной и двойной связи, и соответствует резонансной структуре, в которой каждому звену отвечает  $1\frac{1}{3}$  связи. Этим объясняется также давно известный факт, что величины теплот диссоциации ароматических соединений лежат в промежутке между значениями для соединений с единичными и двойными связями углеродных атомов.

На рис. 328 показаны формы и размеры молекул дифенила,  $C_6H_5C_6H_5$ , р-дифенилбензола,  $C_6H_5(C_6H_4)C_6H_5$  и р-дифенилдифенила.



На рис. 329 изображен слой молекул 1.3.5-трифенилбензола,  $C_6H_3(C_6H_5)_3$ . Вся структура представляет собой пачку таких слоев.

Искажение гексагональной формы бензольного кольца возникает в том случае, когда исключена возможность резонансной структуры. Это можно видеть на примере ароматических соединений, содержащих активные группы, т. е. на некоторых спиртах, кетонах и др. На рис. 330 показана форма молекулы бензохинона;  $C_6H_4O_2$ , там же указаны размеры. Появление единичных и двойных связей вызывает увеличение расстояний в четырех звеньях кольца до 1.50 Å и сокращение их в двух других до 1.32 Å.

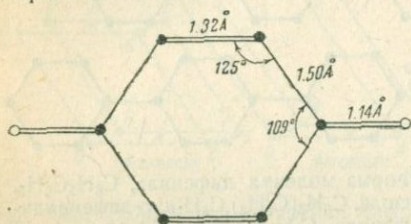


Рис. 330. Молекула бензохинона  $C_6H_4O_2$ .

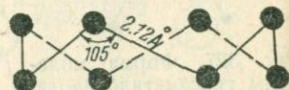


Рис. 331. Форма молекулы кристаллической ромбической серы.

Кольчатые молекулы встречаются также у серы. В 1935 г. Варрен и Барвелл полностью изучили структуру ромбической серы. Им удалось доказать, что в кристаллической структуре присутствует молекула  $S_8$ , имеющая форму зигзагообразного кольца (рис. 331). Угол при вершине зигзага равен  $105^\circ$ , расстояние между атомами — 2.12 Å. В элементарной ячейке располагается 16 таких молекул. Расстояние между ближайшими атомами в разных молекулах составляет 3.3 Å. Молекулы неполярны и удерживаются в кристаллической структуре остаточными силами.

Плоские молекулы иногда встречаются также и в неорганических соединениях, в частности все слоистые решетки (каолин, тальк, хлориты) можно рассматривать как структуры с бесконечно большими плоскими молекулами. Внутри слоев действуют ионные связи, между слоями — остаточные.

В большинстве разобранных структур органических соединений межмолекулярные силы связи были остаточными. Однако и среди органических соединений не мало есть таких, в которых молекулы друг с другом удерживаются полярными (дипольными) связями. Примером может служить структура бензохинона. В солях органических кислот связь ионная.

**Энергия решетки молекулярных соединений.** Выше мы уже указывали на слабость ван-дер-ваальсовской связи, когда говорили о низких температурах плавления кристаллов водорода, хлора и особенно

благородных газов. Последние дают единственный пример проявления ван-дер-ваальсовской связи в чистом виде. Чтобы отдать себе отчет о порядке величин сил остаточной и какой-либо другой связи, нужно сравнить теплоту сублимации молекулярных кристаллов с теплотой диссоциации молекул, строящих эти кристаллы. Первая из этих величин характеризует ван-дер-ваальсовские силы, вторая — гомополярные.

Для кристаллического водорода теплота сублимации равна  $0.5 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ .

в то время как теплота диссоциации двухатомной молекулы  $\text{H}_2$  составляет  $100 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ .

Кезом в 1912 г. сделал первую попытку объяснить природу ван-дер-ваальсовских сил. Он не занимался кристаллическим состоянием, и эти силы занимали его постольку, поскольку они имеют значение в кинетической теории газов. Он предположил, что вообще нейтральные молекулы являются диполями. Взаимодействие молекул выражается в притяжении диполей. Дебай попробовал применить выводы Кезома для теории кристаллической решетки. Кроме того, он ввел новое понятие „наведенного момента“, который появляется в результате взаимодействия на каждую молекулу полей соседних молекул. До момента воздействия полей соседних молекул исходная молекула могла и не иметь собственного диполя. Энергия решетки молекулярных соединений, по Дебаю, складывается из двух составляющих:

1) ориентационный эффект, связанный с наличием в молекулах постоянных дипольных моментов. Этот эффект обратно пропорционален температуре;

2) наведенный эффект, являющийся следствием взаимодействия молекул в самой кристаллической решетке, не зависит от температуры.

Дебаю все же не удалось согласовать теорию с экспериментальными данными. Особенно большое расхождение получилось для веществ с симметричными молекулами, например  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ , и особенно для благородных газов, поскольку в последних нельзя предположить ни постоянного, ни наведенного диполя.

Приблизительного совпадения теории с опытом удалось достигнуть только с помощью волновой механики введением третьего типа взаимодействия — „дисперсионного эффекта“.

По Лондону (1932 г.) дисперсионный эффект возникает из динамической поляризации молекул, связанных с их движением при абсолютном нуле. В каждый момент времени в атомах будут различные конфигурации ядра и электронов и обусловленные ими мгновенные дипольные моменты. Эти чрезвычайно быстро изменяющиеся диполи создают электрическое поле, действующее на поляризационную способность других молекул и создающее в них мгновенные диполи; последние находятся в фазе и во взаимодействии с диполями молекул, создавшими их.

Выражение для энергии решетки молекулярных кристаллов с учетом влияния ориентационного и наведенного эффектов, по Лондону, пред-

ставляется в следующем виде:

$$U = 3h\nu_0 + be^{-r/\rho} - \frac{c}{r^6},$$

где  $h$  — постоянная Планка,  $\nu_0$  — собственная частота двух молекул,  $r$  — расстояние между молекулами, остальное — некоторые постоянные величины.

Сравнение различных составляющих энергии ван-дер-ваальсовской связи дано в табл. 37 (по Лондону):

Таблица 37

Три составляющих энергии ван-дер-ваальсовской связи

Вещество	Ориентационный эффект	Наведенный эффект	Дисперсионный эффект
CO . . . . .	0.0034	0.057	67.5
HJ . . . . .	0.35	1.68	382.0
HBr . . . . .	6.2	4.05	176.0
HCl . . . . .	18.6	5.4	105.0
NH <sub>3</sub> . . . . .	84.0	10.0	93.0
H <sub>2</sub> O . . . . .	190.0	10.0	47.0

Числа, являющиеся значениями энергии решетки на единицу межмолекулярного расстояния, выражены в эрг · 10<sup>-60</sup>.

Как видим, дисперсионный эффект дает самую большую составляющую. Исключение представляет лишь H<sub>2</sub>O, имеющая сильно полярные молекулы. Наведенный эффект всегда очень мал.

Для сравнения вычисленных энергий решеток с экспериментальными нет необходимости прибегать к круговому процессу Борна-Габера, так как энергия молекулярных решеток соответствует распадению кристаллов на молекулы и поэтому должна быть сравниваема с тепловой сублимации (табл. 38).

Таблица 38

Энергия решеток некоторых молекулярных структур (в ккал/мол)

Вещество	Расчитанная энергия решетки	Наблюденная теплота сублимации
Ne . . . . .	0.47	0.59
N <sub>2</sub> . . . . .	1.64	1.86
Ag . . . . .	2.08	2.03
CH <sub>4</sub> . . . . .	2.42	2.70

При сравнении цифр этой таблицы с аналогичными цифрами для ионных кристаллов (см. табл. 35) видно, как малы энергии решеток молекулярных соединений.

**Физико-химические свойства молекулярных соединений.** Механические свойства молекулярных решеток хорошо отражают слабость ван-дер-ваальсовской связи. Соответствующие кристаллы обычно мягки и имеют высокую сжимаемость: коэффициент сжимаемости колеблется

в пределах  $20-50 \cdot 10^{-6} \frac{\text{см}^2}{\text{кг}}$ , что превышает в 10—15 раз сжимаемость

солей и окислов. То же можно сказать и о термических свойствах молекулярных соединений. Для всех молекулярных соединений характерны низкие температуры плавления, низкие температуры возгонки, большой коэффициент теплового расширения.

Коэффициент объемного расширения для щавелевой кислоты равен  $26 \cdot 10^{-4}$ , для мочевины  $29 \cdot 10^{-4}$ , для нафталина  $32 \cdot 10^{-4}$ . Эти цифры в несколько раз превышают соответствующие величины для ионных кристаллов.

Анизотропия расширения особенно сильна в кристаллах молекулярных соединений. В направлении удлинения молекул коэффициент расширения значительно меньше, чем в перпендикулярном направлении.

Электрические и оптические свойства кристаллов молекулярных соединений, в частности органических веществ, почти такие же, как у тех же веществ в жидком или газообразном состояниях.

Кристаллы обычно прозрачны, являются плохими проводниками, диамагнитны. Все эти свойства хорошо объясняются индивидуальной принадлежностью каждого электрона данной молекуле и отсутствием „коллективизации“ электронов, столь характерной для металлических кристаллов.

**Вращение атомов и молекул в кристаллах.** Вращение молекул в кристаллических парафинах изучалось Мюллером (1930—1932 гг.). На рис. 332, I изображен разрез, перпендикулярный оси *c* ромбической ячейки кристаллов  $\text{C}_{29}\text{H}_{60}$ . Коэффициенты расширения, соответственно с вышесказанным, в направлении *a* и *b* осей значительно выше, чем в направлении *c* оси. Между собой они также значительно отличаются.

Это вещество имеет высокотемпературную гексагональную модификацию, аналогичную по структуре с вышеописанной ромбической. Об отклонении ромбической структуры от гексагональной можно судить по отклонению угла  $\phi$  (рис. 332, II) от  $60^\circ$ .

Мюллеру удалось осуществить непрерывный переход ромбической решетки в гексагональную в результате медленного повышения температуры. Кристалл при нагревании расширяется, так что разница в размерах *a* и *b* с повышением температуры уменьшается, и угол  $\phi$  вследствие этого возрастает. Когда угол  $\phi$  становится равным  $60^\circ$ , появляется возможность вращения молекул около их длинной оси (рис. 332, II). В этот момент кристаллы становятся гексагональными. Это доказано как рентгеновскими, так и оптическими исследованиями. Оптическая индикатриса в этот момент делается одноосной. Гексаго-

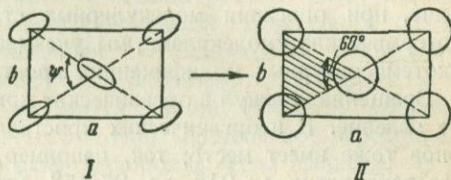


Рис. 332. I — разрез ромбической ячейки кристаллов  $\text{C}_{29}\text{H}_{60}$  перпендикулярный оси *c*; II — тот же разрез после перехода кристаллов в гексагональную модификацию.

нальная структура соответствует плотной укладке свободно вращающихся цилиндрических молекул.

Бернал наблюдал вращение молекул в кристаллических спиртах, в частности в  $C_{12}H_{25}OH$ . Это вещество при  $24^\circ$  кристаллизуется в гексагональной структуре. При понижении температуры до  $16^\circ$  оно переходит в моноклинную модификацию. В моноклинной решетке углеродные цепи наклонены к базису под некоторым углом. Если нагревать моноклинную модификацию до температуры плавления, то не происходит перехода вещества в гексагональную модификацию. Последняя в отличие от предыдущего может быть получена только из расплава. Необратимость здесь связана с тем, что одного вращения недостаточно для получения гексагональной структуры; необходимо изменить еще угол наклона к базису. Вращение молекул повышает симметрию решетки. Выше, при описании молекулярных структур веществ с небольшими изотермическими молекулами, мы указывали на вращение молекул в высокотемпературных модификациях кристаллов  $N_2$ ,  $HCl$  и др.

Вращение молекул в органических кристаллах — очень распространенное явление. В неорганических кристаллах с ионной связью вращение ионов тоже имеет место; так, например, в структуре  $NaNO_3$  в интервале температур от  $215$  до  $275.5^\circ$  следует считать, что ион  $[NO_3]^-$  вращается вокруг тройной оси. Рассчитанные интенсивности отраженных рентгеновских лучей совпадают с наблюдаемыми на рентгенограммах, если предположить, что рассеивающая масса кислородных атомов расположена по тору, бесконечная ось симметрии которого совпадает с тройной осью. В интервале от  $275.5$  до  $308^\circ$  (температура плавления) ион  $[NO_3]^-$  принимает шаровую форму вследствие беспорядочного вращения.

Высокотемпературная модификация (кубическая)  $NH_4NO_3$  обусловлена беспорядочным вращением обоих ионов ( $NH_4$ ) и  $[NO_3]$ .

# СВОЙСТВА КРИСТАЛЛА КАК ОДНОРОДНОЙ НЕПРЕРЫВНОЙ СРЕДЫ

## ОБЩИЕ СВОЙСТВА ОДНОРОДНЫХ АНИЗОТРОПНЫХ СРЕД

**Однородность, непрерывность и анизотропия.** Для описания многих явлений в кристаллах теория решетчатой структуры с успехом может быть заменена представлением об однородном непрерывном строении кристаллов. Непрерывной мы называем такую среду, в которой нет разделенных друг от друга частиц конечной величины; „частицы“ непрерывной среды — это точки, постепенно переходящие одна в другую. Непрерывная среда однородна, если свойства ее во всех точках одинаковы; она может быть изотропна, если свойства ее одинаковы по различным направлениям, и анизотропна, если они не одинаковы по различным направлениям.

Примерами однородных непрерывных сред могут служить: электрическое поле плоского конденсатора, магнитное поле между плоскими „полюсами“ магнита, поле тяготения вблизи поверхности земли и т. д. В отношении ряда свойств (оптических, тепловых и т. д.) кристаллы, как увидим далее, также могут служить примером однородных непрерывных сред.

**Основной постулат о возможной симметрии кристалла как однородной непрерывной среды.** Исследование физических свойств кристаллов приводит к заключению, что в группы симметрии (точечные, линейные, пространственные) кристалла как непрерывной среды могут входить, кроме уже известных нам элементов симметрии, также и новые характерные элементы симметрии, а именно:

- ось бесконечного порядка  $\infty$ ,
- винтовая ось бесконечного порядка  $\infty$ ,
- ось непрерывных переносов  $a'$ .

Примером фигуры, обладающей осью симметрии бесконечного порядка, может служить любое тело вращения (токарные формы), например конус. Фигура, имеющая ось симметрии бесконечного порядка, приходит в совмещение сама с собой при повороте вокруг оси на любой угол.

Примером фигур, обладающих винтовой осью бесконечного порядка, служит бесконечный правый или левый винт. Фигуры, имеющие винтовую ось бесконечного порядка, совмещаются сами с собой в результате одновременного поворота вокруг оси на любой угол и поступательного перемещения вдоль оси, пропорционального величине угла поворота.

Примером фигур с осью непрерывных переносов служит бесконечная натянутая лента. Перемещение ленты вдоль оси на любое расстояние приводит к совмещению ленты с ней самой.

**Тридцать девять точечных групп кристаллографической симметрии.** На основании принципа, высказанного нами, можно подсчитать, что число точечных групп симметрии кристаллов равно 39. В него входят 32 группы симметрии форм роста и 7 групп, содержащих оси симметрии бесконечного порядка. Эти последние группы будем называть *предельными*. Полный перечень 39 групп кристаллографической симметрии дан в табл. 39.

Таблица 39

Тридцать девять групп кристаллографической симметрии

1	$(\bar{1}=m)$	$(1:m=m)$	$m$	$(1:2=2)$	$(\bar{1}\cdot m=m)$	$(m\cdot 1:m=2\cdot m)$
2	$\bar{2}$	$2:m$	$2\cdot m$	$2:2$	$(\bar{2}\cdot m=2:m)$	$m\cdot 2:m$
3	$(\bar{3}=3:m)$	$3:m$	$3\cdot m$	$3:2$	$(\bar{3}\cdot m=m\cdot 3:m)$	$m\cdot 3:m$
4	$\bar{4}$	$4:m$	$4\cdot m$	$4:2$	$\bar{4}\cdot m$	$m\cdot 4:m$
6	$\bar{6}$	$6:m$	$6\cdot m$	$6:2$	$\bar{6}\cdot m$	$m\cdot 6:m$
$\infty$	$(\bar{\infty}=\infty:m)$	$\infty:m$	$\infty\cdot m$	$\infty:2$	$(\bar{\infty}\cdot m=m\cdot \infty:m)$	$m\cdot \infty:m$
$3/2$	$3/4$	$\bar{6}/2$	$3/\bar{4}$	$\bar{6}/4$	$\infty/\infty$	$\infty/\infty\cdot m$

В этой таблице некоторые группы, получающие с равным правом различные обозначения, повторены в скобках.

**Примеры конечных фигур, обладающих предельной симметрией.** Точечные группы предельной симметрии легко запоминаются по простейшим фигурам, обладающим соответствующей симметрией (рис. 333). При этом под „фигурами“, как обычно в кристаллографии, подразумеваются тела определенной формы и определенных физических свойств.

Например, вращающийся конус (точнее, часть конуса) имеет симметрию  $\infty$ ; другими словами, в таком конусе есть только одна ось симметрии бесконечного порядка. Существуют две модификации вращающегося конуса: с правым и левым вращением; обе модификации имеют, однако, одинаковую симметрию подобно тому, как правый и левый кварц принадлежит к одной группе  $3:2$ . Ось вращающегося конуса *полярна*; ее концы кристаллографически различны и не могут

быть совмещены друг с другом с помощью элементов симметрии данной фигуры. Та же ось *вращательна*, так как в ней можно отличить северный и южный концы, о чем подробнее будет сказано ниже.

Невращающийся конус имеет симметрию  $\infty \cdot m$ ; в нем есть одна ось симметрии бесконечного порядка, совпадающая с геометрической осью фигуры, и бесконечное множество продольных плоскостей симметрии, пересекающихся между собой по оси цилиндра. Ось симметрии, как и в случае вращающегося конуса, полярна. Полярные направления удобно изображать обыкновенной одноконечной прямой стрелкой.

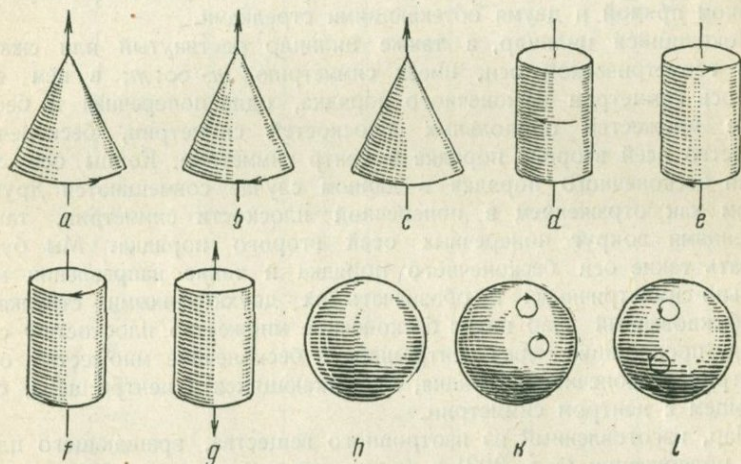


Рис. 333. Примеры конечных фигур, обладающих предельной симметрией:  $\infty$  (a);  $\infty$  (b);  $\infty \cdot m$  (c);  $\infty : m$  (d);  $\infty : 2$  (e);  $\infty : 2$  (f);  $m \cdot \infty : m$  (g);  $\infty / \infty \cdot m$  (h);  $\infty / \infty$  (k);  $\infty / \infty$  (l).

Вращающийся цилиндр имеет симметрию  $\infty : m$ ; в нем есть одна ось симметрии бесконечного порядка, совпадающая с геометрической осью цилиндра, одна поперечная плоскость симметрии и центр симметрии. В данном случае ось симметрии неполярна, так как оба ее конца могут быть совмещены друг с другом отражением в поперечной плоскости симметрии. Хотя в рассматриваемой фигуре концы оси кристаллографически одинаковы (зеркально равны) и не являются настоящими полюсами, все же мы можем отличить оба конца оси по характеру вращения цилиндра, если смотреть на него вдоль оси то на одно, то на другое основание. В этом случае *южным* концом („полюсом“) будет тот, со стороны которого вращение кажется совершающимся по часовой стрелке; противоположный конец будет *северным*. Такие направления, в которых можно отличить северный конец от южного, назовем *вращательными*. Электрические силовые линии полярны, магнитные — вращательны. Вращательные направления удобно изображать отрезком прямой и обтекающей ее стрелкой.

Цилиндр, закрученный вдоль геометрической оси, имеет симметрию  $\infty:2$ ; в нем есть одна ось симметрии бесконечного порядка и бесконечное множество поперечных осей второго порядка. Ось бесконечного порядка неполярна, так как оба ее конца совмещаются друг с другом поворотами вокруг осей второго порядка; она также и невращательна, так как она обладает двумя северными или двумя южными концами в зависимости от того, закручен ли цилиндр по левому или по правому винту. Такие оси и направления мы будем называть *крутильными*. Фигуры с крутильным направлением имеют две энантиоморфных модификации. Крутильные направления удобно изображать отрезком прямой и двумя обтекающими стрелками.

Покоящийся цилиндр, а также цилиндр растянутый или сжатый вдоль геометрической оси, имеет симметрию  $m \cdot \infty:m$ ; в нем есть одна ось симметрии бесконечного порядка, одна поперечная и бесконечное множество продольных плоскостей симметрии, бесконечное множество осей второго порядка и центр симметрии. Концы оси симметрии бесконечного порядка в данном случае совмещаются друг с другом как отражением в поперечной плоскости симметрии, так и вращениями вокруг поперечных осей второго порядка. Мы будем называть такие оси бесконечного порядка и такие направления *максимально-симметричными* и обозначать их двухконечными стрелками.

Обыкновенный шар имеет бесконечное множество плоскостей симметрии, проходящих через центр шара и бесконечное множество осей симметрии бесконечного порядка, пересекающихся в центре шара, совпадающем с центром симметрии.

Шар, изготовленный из изотропного вещества, вращающего плоскость поляризации (стр. 393) в отношении оптических свойств, обладает симметрией  $\infty/\infty$ ; такой шар не имеет плоскостей симметрии, но имеет бесконечное множество осей симметрии бесконечного порядка. Наглядное представление о шаре без плоскостей симметрии можно составить себе, если вообразить, что все радиусы шара вращаются в одну сторону (если смотреть с поверхности шара); очевидно, что шар с симметрией  $\infty/\infty$  может иметь две модификации: правую и левую. Диаметры энантиоморфных шаров представляют собой крутильные направления.

**Типы кристаллографической симметрии.** Для изучения физических свойств кристаллов важно установить, какой предельной группе *подчинена* данная группа, т. е. в какую предельную группу входят целиком все элементы симметрии данной группы. Возьмем для примера предельную группу  $\infty:2$ , состоящую из одной простой оси бесконечного порядка и бесчисленного множества перпендикулярных к ней осей второго порядка. Ось бесконечного порядка содержит повороты на любой угол, следовательно группе  $\infty:2$  подчинены группы: 1, 2, 3, 4, 6. Кроме того, той же предельной группе  $\infty:2$  подчинены группы 2:2, 3:2, 4:2, 6:2, так как двойные оси этих групп содержатся среди двойных осей группы  $\infty:2$ . Совокупность групп, подчиненных данной предельной группе, составляют один *тип симметрии*. Приводим распределение групп по типам (табл. 40):

## Типы кристаллографической симметрии

Подчиненные группы	Типы симметрии						
	$\infty$	$\infty : m$	$\infty \cdot m$	$\infty : 2$	$m \cdot \infty : m$	$\infty / \infty$	$\infty / \infty \cdot m$
1	+	+	+	+	+	+	+
2	+	+	+	+	+	+	+
3	+	+	+	+	+	+	+
4	+	+	+	+	+	+	+
6	+	+	+	+	+	+	+
$\bar{2}$		+			+		+
$\bar{4}$		+			+		+
$\bar{6}$		+			+		+
6:m		+			+		+
4:m		+			+		+
3:m		+			+		+
2:m		+			+		+
m		+	+		+		+
2.m			+		+		+
3.m			+		+		+
4.m			+		+		+
6.m			+		+		+
2:2				+	+	+	+
3:2				+	+	+	+
4:2				+	+	+	+
6:2				+	+	+	+
$\bar{4}.m$					+		+
$\bar{6}.m$					+		+
m.2:m					+		+
m.3:m					+		+
m.4:m					+		+
m.6:m					+		+
3 2						+	+
3 4						+	+
$\bar{6} 2$							+
3  $\bar{4}$							+
$\bar{6} 4$							+
Число групп в типе .	5	13	10	9	27	11	32

**Скаляры и векторы.** Величины, которые не могут изменяться с направлением в анизотропной среде, называются *скалярными*. Рассмотренные нами в I части объемные свойства кристаллического вещества, масса, плотность, удельный объем, температура, энергия и т. д. представляют собой скаляры. Величины, зависящие от направления, называются *векторами*. Примерами векторов могут служить: путь, пройденный точкой, скорость, ускорение, напряженность электрического поля и т. д.

Векторы изображаются отрезками прямых: величина отрезка соответствует величине вектора, направление отрезка — направлению вектора.

Пусть вектор  $p$  выходит из начала прямоугольной системы координат  $X_1, X_2, X_3$  (рис. 334). Построим прямоугольный параллелепипед так, чтобы вектор  $p$  был диагональю этого параллелепипеда, а его грани были бы параллельны плоскостям  $X_1X_2, X_2X_3, X_3X_1$ .

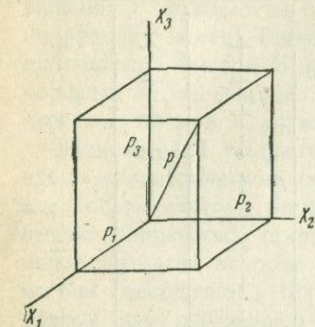


Рис. 334. Вектор  $p$  и его компоненты.

Назовем координаты второго конца вектора, т. е. ребра  $p_1, p_2, p_3$  параллелепипеда, *компонентами вектора*. Из построения видно, что величина и направление вектора однозначно определяются его компонентами. Для вычисления величины вектора по его компонентам служит формула:

$$p = \sqrt{p_1^2 + p_2^2 + p_3^2} \quad (1)$$

Направление вектора определяется углами  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ , образованными вектором с осями координат. Косинусы этих углов вычисляются по формулам:

$$\cos \alpha_1 = \frac{p_1}{p}; \quad \cos \alpha_2 = \frac{p_2}{p}; \quad \cos \alpha_3 = \frac{p_3}{p}. \quad (2)$$

Компоненты вектора сами являются векторами; но так как направление их известно, то с ними можно обращаться как со скалярами. Мы можем поэтому сказать, что вектор  $p$  есть величина, определяемая тремя скалярами  $p_1, p_2, p_3$  с помощью формул (1) и (2).

**Задачи:** 1) Построить вектор по компонентам  $p_1 = 2, p_2 = 3, p_3 = 5$ ;  $p_1 = -2, p_2 = 3, p_3 = 5$ ;  $p_1 = -2, p_2 = -3, p_3 = -5$ .

2) Из последнего математического определения понятия „вектор“ следует, что все действия над векторами могут быть сведены к действиям над его компонентами. Положим, например, что нам нужно найти равнодействующую  $R$  двух векторов  $p$  и  $q$ , если известны их компоненты  $p_1 = 2, p_2 = 3, p_3 = 5$ ;  $q_1 = 4, q_2 = -5, q_3 = 2$ . Компоненты равнодействующей равны сумме соответствующих компонент слагающих векторов:  $R_1 = 2 + 4 = 6, R_2 = 3 - 5 = -2,$

$$R_3 = 3 + 2 = 5, \quad R \sqrt{6^2 + 2^2 + 5^2} = \sqrt{65}, \quad \cos \alpha_1 = \frac{6}{\sqrt{65}}, \quad \cos \alpha_2 = -\frac{2}{\sqrt{65}},$$

$$\cos \alpha_3 = \frac{5}{\sqrt{65}}.$$

3) Найти равнодействующую векторов  $p$  и  $q$  при условии  $p_1=1, p_2=22, p_3=3, q_1=-1, q_2=-2, q_3=-3; p_1=1, p_2=2, p_3=3, q_1=-1, q_2=-2, q_3=3$ .

**Преобразование компонент вектора.** Один и тот же вектор, отнесенный к различным системам координат, имеет различные компоненты. Возникает вопрос, как же преобразуются компоненты вектора  $p$  после замены системы координат  $X_1, X_2, X_3$ , новой системой  $X'_1, X'_2, X'_3$ . Взаимное расположение обеих систем вполне определяется углами между старыми и новыми осями. Обозначим косинусы этих углов общим символом

$$c_{ik} = \cos(X_i X'_k), \quad (3)$$

где числами  $i$  и  $k$  отмечаются индексы старых и новых осей, например:

$$c_{13} = \cos(X_1 X'_3); \quad c_{22} = \cos(X_2 X'_2).$$

Для лучшего обозрения всей системы величин  $c_{ik}$  полезно руководствоваться следующей схемой:

	$X'_1$	$X'_2$	$X'_3$	
$X_1$	$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{13}$	(4)
$X_2$	$c_{21}$	$c_{22}$	$c_{23}$	
$X_3$	$c_{31}$	$c_{32}$	$c_{33}$	

Методами аналитической геометрии можно показать, что в случае, если обе системы координат имеют общее начало, новые компоненты  $p'_1, p'_2, p'_3$  вычисляются по старым компонентам с помощью формул:

$$\left. \begin{aligned} p'_1 &= c_{11}p_1 + c_{21}p_2 + c_{31}p_3, \\ p'_2 &= c_{12}p_1 + c_{22}p_2 + c_{32}p_3, \\ p'_3 &= c_{13}p_1 + c_{23}p_2 + c_{33}p_3, \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

которые можно записать в форме таблицы:

	$p_1$	$p_2$	$p_3$
$p'_1$	$c_{11}$	$c_{21}$	$c_{31}$
$p'_2$	$c_{12}$	$c_{22}$	$c_{32}$
$p'_3$	$c_{13}$	$c_{23}$	$c_{33}$

или в форме символического равенства:

$$p'_i = c_{ki} p_k. \quad (6)$$

Для вычисления старых компонент по новым служат аналогичные равенства:

$$p_i = c_{ik} p'_k; \quad i, k = 1, 2, 3. \quad (7)$$

**Задача.** Найти, как преобразуются компоненты  $p_1=1, p_2=2, p_3=3$  вектора  $p$  при повороте системы координат около оси  $X_3$  на угол  $30^\circ$  по часовой стрелке, если смотреть со стороны положительного конца оси  $X_3$ ; система координат правая.

Составляем схему косинусов  $c_{ik}$ :

	$X'_1$	$X'_2$	$X'_3$
$X_1$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$+\frac{1}{2}$	0
$X_2$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	0
$X_3$	0	0	1

Отсюда:

$$p_1 = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot 1 - \frac{1}{2} \cdot 2 + 0 \cdot 3 = \frac{\sqrt{3}}{2} - 1;$$

$$p_2 = \frac{1}{2} \cdot 1 + \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot 2 + 0 \cdot 3 = \frac{1}{2} + \sqrt{3};$$

$$p_3 = 0 \cdot 1 + 0 \cdot 2 + 1 \cdot 3 = 3.$$

Если бы поворот был сделан на тот же угол против часовой стрелки, то мы имели бы следующую схему косинусов:

	$X'_1$	$X'_2$	$X'_3$
$X_1$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0
$X_2$	$+\frac{1}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	0
$X_3$	0	0	1

**Тензоры.** Скалярные величины, как известно, бывают постоянными и переменными. Простейшая зависимость между двумя переменными скалярными величинами есть пропорциональность; например, масса  $m$  какого-либо однородного вещества пропорциональна его объему  $V$ :

$$m = \rho \cdot V.$$

Коэффициент пропорциональности  $\rho$  есть постоянная величина, равная плотности вещества. Если точная зависимость между двумя переменными скалярными величинами неизвестна, но известно, что она существует, то в первом приближении можно предполагать, что исследуемые величины пропорциональны друг другу. Очень часто такое предположение оправдывается на опыте, особенно, если исследование величин производится в малом интервале их изменений.

Если ищут зависимость между двумя переменными векторами  $p$  и  $q$ , то в первом приближении можно предполагать, что компоненты обоих векторов связаны между собой линейными зависимостями:

$$\left. \begin{aligned} p_1 &= a_{11} q_1 + a_{12} q_2 + a_{13} q_3, \\ p_2 &= a_{21} q_1 + a_{22} q_2 + a_{23} q_3, \\ p_3 &= a_{31} q_1 + a_{32} q_2 + a_{33} q_3, \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

которые в наглядной форме можно записать так:

$$\begin{array}{c|ccc}
 & q_1 & q_2 & q_3 \\
 p_1 & a_{11} & a_{12} & a_{13} \\
 p_2 & a_{21} & a_{22} & a_{23} \\
 p_3 & a_{31} & a_{32} & a_{33}
 \end{array} \quad (8')$$

В дальнейшем мы будем широко пользоваться этой формой записи уравнений типа (8). Следует помнить, что определяемые величины  $p_1, p_2, p_3$  записываются в первом столбце, а известные величины  $q_1, q_2, q_3$  — в первой строке таблицы. Уравнения (8) могут быть записаны еще совсем коротко в форме условного равенства:

$$p_i = a_{ik} q_k. \quad (9)$$

В этих уравнениях величины  $a_{ik}$  представляют собой постоянные коэффициенты.

Совокупность девяти постоянных  $a_{ik}$  носит название *тензора второго порядка* в отличие от вектора, который представляет собой совокупность трех компонент и называется *тензором первого порядка*. Величины  $a_{ik}$  называются *компонентами тензора*.

Тензор второго порядка записывается обычно в форме таблички:

$$\begin{array}{ccc}
 a_{11} & a_{12} & a_{13} \\
 a_{21} & a_{22} & a_{23} \\
 a_{31} & a_{32} & a_{33}
 \end{array} \quad (10)$$

**Задача.** Вычислить частное значение вектора  $p$ , если дана следующая зависимость:

$$\begin{array}{c|ccc}
 & q_1 & q_2 & q_3 \\
 p_1 & +2 & -5 & 0 \\
 p_2 & +5 & +2 & 0 \\
 p_3 & 0 & 0 & 1
 \end{array}$$

и, если  $q_1 = -2, q_2 = 4$ , то  $q_3 = 3$ .

Пользуясь данным тензором, находим:

$$p_1 = -2 \cdot 2 - 5 \cdot 4 + 0 \cdot 3 = -24;$$

$$p_2 = -5 \cdot 2 + 2 \cdot 4 + 0 \cdot 3 = -2;$$

$$p_3 = -0 \cdot 2 + 0 \cdot 4 + 1 \cdot 3 = 3;$$

$$p = \sqrt{24^2 + 2^2 + 3^2} = 24.27.$$

**Преобразование компонент тензора второго порядка.** Пусть два переменных вектора  $p$  и  $q$ , отнесенных к системе координат  $X_1, X_2, X_3$ , связаны тензорным соотношением

$$p_i = a_{ik} q_k. \quad (11)$$

Спрашивается, как изменится форма этого соотношения, если заданную систему координат заменить новой системой  $X'_1, X'_2, X'_3$ , имеющей то же начало. В тензорном исчислении доказывается, что новая

форма соотношения между компонентами обоих векторов будет иметь вид:

$$\begin{array}{c|ccc} & q'_1 & q'_2 & q'_3 \\ \hline p'_1 & a'_{11} & a'_{12} & a'_{13} \\ p'_2 & a'_{21} & a'_{22} & a'_{23} \\ p'_3 & a'_{31} & a'_{32} & a'_{33} \end{array} \quad (12)$$

или

$$p'_i = a'_{ik} q'_k, \quad (13)$$

где

$$\left. \begin{array}{l} a'_{ik} = c_{li} c_{mk} a_{lm} \\ a_{ik} = c_{il} c_{km} a'_{lm} \end{array} \right\} i, k, l, m = 1, 2, 3. \quad (14)$$

Приводим для примера выражение  $a'_{13}$  в развернутом виде:

$$\begin{aligned} a'_{13} = & c_{11} c_{13} a_{11} + c_{11} c_{23} a_{12} + c_{11} c_{33} a_{13} + \\ & + c_{21} c_{13} a_{21} + c_{21} c_{23} a_{22} + c_{21} c_{33} a_{23} + \\ & + c_{31} c_{13} a_{31} + c_{31} c_{23} a_{32} + c_{31} c_{33} a_{33}. \end{aligned} \quad (15)$$

**Задача.** Найти компоненты тензора:

$$\begin{array}{ccc} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \end{array}$$

после поворота системы координат около оси на угол  $30^\circ$  по часовой стрелке, если смотреть со стороны положительной стороны оси  $X_3$ .

Составляем схему косинусов. Пользуясь далее формулами (14), получаем:

$$\begin{array}{lll} a'_{11} = \frac{5}{4} & a'_{12} = -\frac{\sqrt{3}}{4} & a'_{13} = 0 \\ a'_{21} = -\frac{\sqrt{3}}{4} & a'_{22} = \frac{7}{4} & a'_{23} = 0 \\ a'_{31} = 0 & a'_{32} = 0 & a'_{33} = 3 \end{array}$$

**Тензоры высшего порядка.** Если между тензором  $t$ , т. е. между его девятью компонентами, и вектором  $p$ , т. е. его тремя компонентами, существует простейшее соотношение

$$t_{ik} = a_{ikl} p_l \quad \text{или} \quad p_i = a_{ikl} t_{kl}, \quad (16)$$

то совокупность из 27 постоянных  $a_{ikl}$  образует тензор третьего порядка. При перемене координат с сохранением общего начала координат тензор третьего порядка преобразуется по формулам:

$$\left. \begin{array}{l} a'_{ikl} = c_{mi} c_{nk} c_{ol} a_{mno} \\ a_{ikl} = c_{im} c_{kn} c_{lo} a'_{mno} \end{array} \right\} i, k, l, m, n, o = 1, 2, 3. \quad (17)$$

Зависимость между двумя тензорами второго порядка приводит к тензору четвертого порядка и т. д. Число компонент тензора  $n$ -го порядка равно  $3^n$ . Тензор четвертого порядка преобразуется по формулам:

$$\begin{aligned} a_{iklm} &= c_{pi} c_{qk} c_{ri} c_{sm} a_{pqrs}, \\ a_{iklm} &= c_{ip} c_{kq} c_{lr} c_{ms} a_{pqrs}. \end{aligned} \quad (17')$$

**Симметрия явлений, выражаемых тензором второго порядка.** Если между векторами  $p$  и  $q$  в данной кристаллической или, вообще, однородной анизотропной среде имеет место соотношение

$$p_i = a_{ik} q_k,$$

то среда обладает центром симметрии в отношении свойств, изображаемых этими векторами. Это доказывается тем, что при перемене знаков у компонент  $p$  и  $q$ , вызывающей изменение направления обоих векторов на обратное с сохранением их величины, тензорное соотношение сохраняет свою силу. Из этого следует, что группы симметрии интересующих нас явлений следует искать среди 11 групп минимальной симметрии с центром симметрии и трех предельных групп с центром симметрии ( $\infty : m$ ;  $m \cdot \infty : m$ ;  $\infty / \infty \cdot m$ ).

Посмотрим, какое влияние на форму тензора оказывает присутствие в среде оси второго порядка, совпадающей с  $X_3$ . Составляем схему косинусов, отвечающих повороту системы координат на  $180^\circ$  около  $X_3$ :

	$X'_1$	$X'_2$	$X'_3$
$X_1$	-1	0	0
$X_2$	0	-1	0
$X_3$	0	0	1

Составляем выражение для  $a'_{31}$ , пользуясь формулой (14):

$$\begin{aligned} a'_{31} &= c_{13} c_{11} a_{11} + c_{13} c_{21} a_{12} + c_{13} c_{31} a_{13} + \\ &+ c_{23} c_{11} a_{21} + c_{23} c_{21} a_{22} + c_{23} c_{31} a_{23} + \\ &+ c_{33} c_{11} a_{31} + c_{33} c_{21} a_{32} + c_{33} c_{31} a_{33}. \end{aligned}$$

Так как все косинусы, кроме  $c_{11}$ ,  $c_{22}$ ,  $c_{33}$ , равны нулю, то

$$a'_{31} = c_{33} c_{11} a_{31} = 1 \cdot -1 \cdot a_{31} = -a_{31}.$$

Так как после поворота на  $180^\circ$  около оси второго порядка ничто не должно измениться, то:

$$a'_{31} = a_{31};$$

отсюда

$$a_{31} = -a_{31} = 0.$$

Аналогично можно показать, что

$$\begin{aligned} a_{32} = a_{23} = a_{13} = a_{31} = 0, \\ a'_{12} = a_{12}. \end{aligned}$$

Из всего сказанного следует, что при существовании оси второго порядка, совпадающей с  $X_3$ , тензор должен иметь форму:

$$\begin{array}{ccc} a_{11} & a_{12} & 0 \\ a_{21} & a_{22} & 0 \\ 0 & 0 & a_{33} \end{array}$$

Применяя этот метод рассуждения, можно показать, что тензор второго порядка принимает при установке по *главным координатным осям* шесть различных форм (табл. 41). Каждой форме отвечает своя определенная группа симметрии, которую мы будем называть условно *симметрией тензора второго порядка*. Важно отметить, что все кристаллы кубической системы имеют шаровую симметрию ( $\infty/\infty \cdot m$ ) тензора и в этом отношении ничем не отличаются от однородных аморфных сред. Кристаллы тетрагональной и гексагональной системы по симметрии тензора  $m \cdot \infty : m$  и  $\infty : m$  разделяются на две категории: к одной принадлежат кристаллы, которые по симметрии тензора не отличаются, например, от растянутой резины, имеющей симметрию  $m \cdot \infty : m$ ; к другой — такие кристаллы, которые по симметрии тензора подобны однородному магнитному полю, имеющему симметрию  $\infty : m$ .

Далее мы будем рассматривать только такие явления, для которых компоненты  $a_{ik}$  тензора, расположенные симметрично по отношению к диагонали  $a_{11} a_{22} a_{33}$ , равны друг другу:

$$a_{ik} = a_{ki}.$$

Для таких явлений число форм тензора сокращается на единицу, так как кристаллы гексагональной и тетрагональной систем попадают в одну категорию (стр. 281).

Заметим, что главные координатные оси нельзя смешивать с кристаллографическими осями, принятыми для описания внешней формы и структуры кристаллов и выбираемыми всегда параллельно возможным ребрам кристалла. Главные координатные оси, применяемые для описания физических свойств кристаллов, всегда, даже у триклинных кристаллов, взаимно перпендикулярны и лишь по возможности параллельны осям и плоскостям симметрии.

**Тензорная поверхность.** При изучении физических свойств кристаллов часто приходится определять, как изменяется та или иная физическая величина с направлением. Это может быть сделано путем перемены системы координат с таким расчетом, чтобы ось  $X'_3$  совпала с изучаемым направлением. В этом случае определяемая величина часто характеризуется значением  $a'_{33}$ . В самом общем случае имеем:

$$\begin{aligned} a'_{33} = & c_{13}^2 a_{11} + c_{23}^2 a_{22} + c_{33}^2 a_{33} + c_{13} c_{23} (a_{12} + a_{21}) + \\ & + c_{13} c_{33} (a_{13} + a_{31}) + c_{23} c_{33} (a_{23} + a_{32}). \end{aligned} \quad (18)$$

Во многих случаях при этом оказывается, что

$$a_{ik} = a_{ki};$$

## Симметрия и форма тензора второго порядка для однородных анизотропных сред в главной системе координат

Симметрия тензора	Подчиненные группы	Форма тензора	Расположение осей
$\bar{2}$	1	$a_{11}a_{12}a_{13}$ $a_{21}a_{22}a_{23}$ $a_{31}a_{32}a_{33}$	Расположение осей $X_1, X_2, X_3$ произвольно
$2:m$	$m$ 2	$a_{11}a_{12}0$ $a_{21}a_{22}0$ 0 0 $a_{33}$	Двойная ось параллельна $X_3$ ; оси $X_1, X_2$ параллельны $m$
$m \cdot 2:m$	$2 \cdot m$ 2:2	$a_{11} 0 0$ 0 $a_{22} 0$ 0 0 $a_{33}$	Ось $X_3$ параллельна одной из двойных осей. Две другие оси $X_2$ и $X_3$ параллельны двум другим двойным осям или перпендикулярны плоскостям симметрии
$\infty : m$	$6:m$ $\bar{4}$ $4:m$ 6 $3:m$ 4 $\bar{6}$ 3	$a_{11}a_{12}0$ $-a_{12}a_{11}0$ 0 0 $a_{33}$	Оси 3, 4, 6, $\bar{4}$ , $\bar{6}$ параллельны $X_3$ ; оси $X_1, X_2$ параллельны $m$
$m \cdot \infty : m$	$m \cdot 6:m$ 6· $m$ $m \cdot 4:m$ 4· $m$ $m \cdot 3:m$ 3· $m$ 6· $m$ 6:2 $\bar{4} \cdot m$ 4:2 3:2	$a_{11}0 0$ 0 $a_{11}0$ 0 0 $a_{33}$	Оси 3, 4, 6 параллельны $X_3$ ; двойные оси параллельны $X_1, X_2$
$\infty / \infty \cdot m$	$\bar{6}/4$ 3/4 3/ $\bar{4}$ 3/2 $\bar{6}/2$	$a_{11} 0 0$ 0 $a_{11} 0$ 0 0 $a_{11}$	Три двойных или четверных оси параллельны $X_1, X_2, X_3$

тогда

$$a'_{33} = c_{13}^2 a_{11} + c_{23}^2 a_{22} + c_{33}^2 a_{33} + 2c_{13} c_{23} a_{12} + 2c_{13} c_{33} a_{13} + 2c_{23} c_{33} a_{23}. \quad (19)$$

Если величины  $c_{ik}$  считать за переменные,  $a_{ik}$  и  $a_{33}$  — за постоянные, то последнее уравнение выражает поверхность второго порядка, обыкновенно эллипсоид. Радиусы-векторы этой поверхности равны

$$r = \frac{1}{\sqrt{a'_{33}}}. \quad (20)$$

Если отнести уравнение тензорной поверхности к *главным осям* кристалла, выбираемым согласно указаниям в табл. 41, то оно принимает более простой вид, как указано в табл. 42.

Таблица 42

Уравнения тензорной поверхности, отнесенной к главным осям кристаллов различных систем

Система	Уравнение тензорной поверхности
Триклинная	$a'_{33} = c_{13}^2 a_{11} + c_{23}^2 a_{22} + c_{33}^2 a_{33} + 2c_{13} c_{23} a_{12} + 2c_{13} c_{33} a_{13} + 2c_{23} c_{33} a_{23}$
Моноклинная . . .	$a'_{33} = c_{13}^2 a_{11} + c_{23}^2 a_{22} + c_{33}^2 a_{33} + 2c_{13} c_{23} a_{12}$
Ромбическая	$a'_{33} = c_{13}^2 a_{11} + c_{23}^2 a_{22} + c_{33}^2 a_{33}$
Тетрагональная, гексагональная	$a'_{33} = c_{13}^2 a_{11} + c_{23}^2 a_{11} + c_{33}^2 a_{33}$
Кубическая	$a'_{33} = (c_{13}^2 + c_{23}^2 + c_{33}^2) a_{11} = a_{11}$

## ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСТВО И ПИРОМАГНЕТИЗМ

**Обнаружение пирозлектрических зарядов.** Если кристаллы турмалина (рис. 335) долгое время выдерживать в термостате при определенной температуре и затем, быстро сняв пламенем спиртовки с поверхности кристалла могущие оказаться на нем случайные электрические заряды, поместить его в другой термостат с более низкой температурой, то по прошествии некоторого времени, достаточного для того, чтобы кристалл принял во всех своих точках новую температуру, на противоположных концах тройной оси симметрии кристалла можно обнаружить новые электри-

ческие заряды разного знака. Если повторить опыт в обратном порядке, то концы кристалла перезарядятся электричеством противоположного знака, т. е. тот конец, который после охлаждения зарядился положительно, после нагревания получит отрицательный заряд, и наоборот. Электричество, возникающее на поверхности кристаллов-диэлектриков (не проводящих электрического тока) вследствие изменения температуры, называется *пироэлектричеством*. Тот полюс кристалла, который при нагревании заряжается положительно, называют аналогичным (+), противоположный полюс — *антилогичным* (—). Пироэлектрические заряды могут быть очень просто обнаружены *методом опыления*, предложенным Кундтом в 1883 г. Для этого смешивают равные объемы порошков серы и свинцового сурика  $Pb_3O_4$ . Пропуская смесь через шелковое сито, опыляют ею нагретый или охлажденный кристалл. Частицы серы в этих условиях заряжаются от трения отрицательно, а частицы сурика — положительно и садятся соответственно на положительно и отрицательно заряженные участки поверхности кристалла, окрашивая их в желтый и красный цвета. В турмалине в разные цвета окрашиваются концы кристалла, отвечающие концам тройной оси.

Если заряженный пироэлектричеством кристалл положить на стекло, покрыть колпаком, под которым предварительно был сожжен небольшой кусочек ленты магния, то частицы дыма магния, оседая на кристалл и стекло, образуют тончайшие нити вдоль силовых линий электрического поля. Получаемые этим способом картины напоминают хорошо известные изображения магнитного поля, образуемые железными опилками вокруг магнита.

Пироэлектрический эффект может быть замечен также на кристаллах, если их предварительно сильно охладить жидким воздухом и затем предоставить нагреваться в воздухе при комнатной температуре. В этом случае на заряженных пироэлектричеством частях кристалла конденсируются пары влаги воздуха в форме иголок льда, направленных своей длиной вдоль силовых линий поля.

**Основные закономерности пироэлектрического эффекта.** Появление пироэлектрических зарядов на поверхности кристалла связано с изменением постоянной *поляризации*, существующей внутри его, т. е. с дополнительным смещением зарядов в одном определенном направлении, называемом *направлением поляризации*, или электрической осью. С количественной стороны поляризация характеризуется *интенсивностью поляризации*. Если кристалл (рис. 336) имеет форму прямоугольного бруска с объемом  $v$  и с высотой  $l$  и если направление поляризации совпадает с направлением  $l$ , а величина заряда на

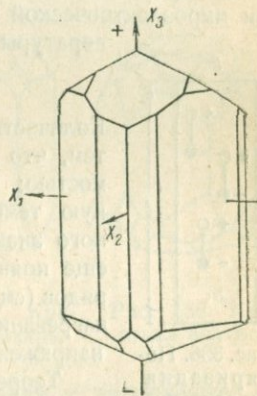


Рис. 335. Кристалл турмалина, имеющий симметрию 3-т. Ось  $X_3$  совпадает с осью 3. Аналогичный полюс обозначается плюсом, антилогичный — минусом.

одном из оснований равна  $e$ , то интенсивность поляризации  $I$  определяется из равенства

$$I = \frac{e \cdot l}{v}$$

Произведение  $e \cdot l$  называется *электрическим моментом*; интенсивность поляризации, следовательно, равна моменту единицы объема. Интенсивность поляризации есть вектор, его направление совпадает с направлением поляризации и считается положительным внутри кристалла в сторону от  $-$  к  $+$ .

В первом приближении можно принять, что изменение интенсивности пьезоэлектрической поляризации пропорционально изменению температуры кристалла:

$$dI = k dT. \quad (21)$$

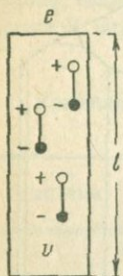


Рис. 336. Поляризация диэлектрика.

Количественная проверка этого положения затрудняется тем, что всякий кристалл обладает некоторой проводимостью; поэтому, пока кристалл принимает окончательную температуру, поверхностные заряды противоположного знака частично компенсируются. Вопрос осложняется еще появлением дополнительных пьезоэлектрических зарядов (см. ниже), возникающих вследствие неравномерного нагревания, вызывающего внутри кристалла механические напряжения и деформации.

Теоретически можно предвидеть возможность *обратного пьезоэлектрического эффекта* для кристаллов, в которых наблюдается обыкновенный, или *прямой пьезоэлектрический эффект*. Обратный эффект характеризуется появлением разности температур по концам электрической оси, если соответствующие места кристалла будут искусственно заряжены разноименным электричеством. До настоящего времени существование обратного пьезоэффекта с уверенностью не доказано.

Существование постоянной поляризации внутри кристаллов турмалина доказывается тем, что при разламывании игл турмалина на гранях излома можно обнаружить заряды. По измерениям Фохта плотность зарядов при  $24^\circ$  оказалась равной около 33 абсолютных электростатических единиц. Знаки этих зарядов оказались противоположными тем, которые обнаруживаются при нагревании. Отсюда следует, что пьезоэлектрическая константа  $k$  в уравнении (21) отрицательна при  $24^\circ$ , т. е. небольшое нагревание выше этой температуры уменьшает существующую интенсивность поляризации. Есть основание предполагать, на основании немногочисленных экспериментальных данных, что константа  $k$  изменяет свой знак выше температуры  $50^\circ$ , т. е. становится положительной.

В явлениях пьезоэлектричества мы имеем пример взаимодействия скаляра (температуры) и вектора (интенсивность поляризации).

**Симметрия пьезоэлектрических кристаллов.** Из того факта, что при возникновении пьезоэлектричества поляризация должна иметь одно

вполне определенное направление и что вектор интенсивности поляризации есть полярный вектор, имеющий симметрию  $\infty \cdot m$ , следует, что истинное пьезоэлектричество возможно только в тех кристаллах, которые обладают особенными полярными осями. Напомним, что особенными называются такие оси в кристалле, которым нет зеркально или конгруэнтно равных, а полярными называются такие оси, концы которых физически различны и не могут быть совмещены друг с другом симметрическими операциями, отвечающими элементам симметрии кристалла.

В турмалине такой осью служит тройная ось симметрии; поэтому в нем возможны пьезоэлектрические явления. Всякое иное направление в турмалине, благодаря существованию тройной оси симметрии и трех пересекающихся по ней плоскостей симметрии ( $3 \cdot m$ ), повторяется в кристалле три или шесть раз и потому не есть особенное.

В кварце, имеющем симметрию  $3:2$ , тройная ось особенна, но не полярна, а двойные оси полярны, но не особенны, потому в кварце не может наблюдаться явление истинного пьезоэлектричества.

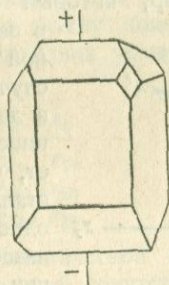


Рис. 337. Кристалл сахара.

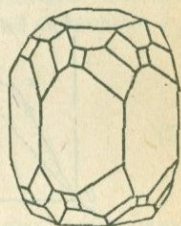


Рис. 338. Кристалл апатита.

Отбирая из 32 групп кристаллографической симметрии те, которые имеют особенные полярные направления, приходим к заключению, что истинное пьезоэлектричество возможно только в следующих 10 классах, подчиненных группе  $\infty \cdot m$  (табл. 40):

1; 2; 3; 4; 6;  $m$ ;  $2 \cdot m$ ;  $3 \cdot m$ ;  $4 \cdot m$ ;  $6 \cdot m$ .

Из этого перечня видно, что истинное пьезоэлектричество возможно только в тех классах, которые характеризуются существованием либо только одной простой оси симметрии, либо одной простой оси с продольными плоскостями симметрии. Обращает на себя внимание, что среди пьезоэлектрических кристаллов отсутствуют кристаллы кубической сингонии. Кроме турмалина, хорошим примером пьезоэлектрических кристаллов служат кристаллы обыкновенного сахара (рис. 337) и винной кислоты, кристаллизующихся в моноклинной системе в классе 2.

**Пироманетизм.** Явление пьезоэлектричества в кристаллах было открыто случайно; соответственное явление в области магнетизма, пироманетизм, или намагничивание и размагничивание кристаллов при изменении температуры, предсказано теоретически и обнаружено, хотя и не с абсолютной уверенностью, в кристаллах апатита, кристаллизующегося в классе  $6:m$  (рис. 338). Вектор интенсивности намагничивания в отличие от вектора интенсивности поляризации является вектором аксиальным, имеющим симметрию  $\infty:m$ ; в соответствии с этим пироманетизм следует искать только в таких кристаллах, которые имеют особенные вращательные направления, все равно—полярные или непо-

лярные. Этому требованию удовлетворяют 13 классов, подчиненных группе  $\infty:m$ , а именно:

$$1; 2; 3; 4; 6; \bar{2}; \bar{4}; \bar{6}; m; 2:m; 3:m; 4:m; 6:m.$$

## ОДНОРОДНАЯ ДЕФОРМАЦИЯ И ОДНОРОДНОЕ НАПРЯЖЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ

**Определение понятия однородной деформации.** Деформацией называется всякое изменение формы тела. Деформация однородна, если куб, мысленно выделенный в теле, после деформации превращается в параллелепипед. Из этого определения следует, что изготовленный из кристалла шар, который можно представлять себе вписанным в воображаемый куб, в результате однородной деформации превращается в общем случае в трехосный эллипсоид, вписанный в деформированный куб, т. е. в параллелепипед. Кроме того, из определения следует, что параллельные ребра и грани кристалла остаются параллельными и после однородной деформации. Кристалл претерпевает однородную деформацию, например при равномерном нагревании, при всестороннем сжатии, в определенных условиях при пластическом течении и т. д.

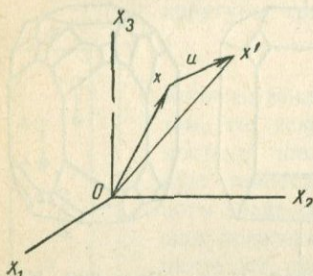


Рис. 339. Вектор  $Ox$  после деформации преобразуется в вектор  $Ox'$ . Вектор  $Ox'$  есть геометрическая сумма вектора  $Ox$  и вектора смещения  $u$ .

К математической характеристике однородной деформации можно прийти следующим образом. Пусть в кристалле произошло изменение, в результате которого одна точка  $O$ , принимаемая нами за начало координат, сохранила свое положение в пространстве, а все прочие точки кристалла и, в частности, точка  $x$ , с координатами  $x_1, x_2, x_3$ , переместилась в положение  $x'$ , характеризуемое координатами  $x'_1, x'_2, x'_3$  (рис. 339). Координаты точек  $x$  и  $x'$  можно рассматривать как компоненты векторов  $Ox$  и  $Ox'$ . Предположим, что компоненты обоих векторов связаны между собою линейными зависимостями:

$$\begin{array}{c|ccc} & x_1 & x_2 & x_3 \\ \hline x'_1 & a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ x'_2 & a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ x'_3 & a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{array} \quad (22)$$

или коротко:

$$x'_i = a_{ik} x_k, \quad (23)$$

где  $a_{ik}$  — постоянные, зависящие от выбора системы координат.

Назовем *смещением точки  $x$*  отрезок  $xx'$ . Из рисунка видно, что  $Ox'$  есть геометрическая сумма вектора  $Ox$  и вектора смещения  $u$ .

Следовательно, компоненты вектора  $Ox'$  равны сумме соответствующих компонент векторов  $Ox$  и  $u$ :

$$x'_1 = x_1 + u_1; \quad x'_2 = x_2 + u_2; \quad x'_3 = x_3 + u_3. \quad (24)$$

Отсюда:

$$\begin{array}{c|ccc} & x_1 & x_2 & x_3 \\ \hline u_1 & a_{11} - 1 & a_{12} & a_{13} \\ u_2 & a_{21} & a_{22} - 1 & a_{23} \\ u_3 & a_{31} & a_{32} & a_{33} - 1 \end{array} \quad (25)$$

Из этих уравнений мы видим, что при существовании линейных зависимостей между компонентами векторов  $Ox$  и  $Ox'$  должны существовать также линейные зависимости между компонентами векторов  $u$  и  $Ox$ . Обозначая коэффициенты последних уравнений символами  $r_{ik}$ , перепишем эти уравнения в форме:

$$\begin{array}{c|ccc} & x_1 & x_2 & x_3 \\ \hline u_1 & r_{11} & r_{12} & r_{13} \\ u_2 & r_{21} & r_{23} & r_{23} \\ u_3 & r_{31} & r_{32} & r_{33} \end{array} \quad (26)$$

Эти уравнения выражают в математической форме однородную деформацию тела в чистом виде, т. е. без сопутствующих поворотов, при условии, если

$$r_{ik} = r_{ki}, \quad (27)$$

или

$$a_{ik} = a_{ki}.$$

Это можно было бы доказать следующим образом. Допустим, что конец  $x$  переменного вектора  $Ox$  лежит на поверхности шара:

$$x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 = 1.$$

После деформации вектор  $Ox$  превращается в вектор  $Ox'$ . Определив компоненты  $x_1, x_2, x_3$  из уравнений (22), подставляем полученные значения  $x_1, x_2, x_3$  в уравнение шара. Приняв во внимание, что  $a_{ik} = a_{ki}$ , увидим, что новое уравнение будет представлять собой уравнение эллипсоида. Значит уравнения (22) и (26) действительно выражают собой однородную деформацию.

**Однородная деформация, отнесенная к главным осям деформации.** Разберем частный случай уравнений однородной деформации, когда

$$r_{12} = r_{21} = r_{13} = r_{31} = r_{23} = r_{32} = 0.$$

В этом случае уравнения (26) и (22) принимают вид:

$$\left. \begin{array}{l} u_1 = r_{11}x_1; \quad x'_1 = x_1(1 + r_{11}); \\ u_2 = r_{22}x_2; \quad x'_2 = x_2(1 + r_{22}); \\ u_3 = r_{33}x_3; \quad x'_3 = x_3(1 + r_{33}). \end{array} \right\} \quad (28)$$

Если до деформации концы вектора  $Ox$  лежали на поверхности шара

$$x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 = 1,$$

то после деформации эта поверхность будет иметь уравнение

$$\frac{x_1'^2}{(1+r_{11})^2} + \frac{x_2'^2}{(1+r_{22})^2} + \frac{x_3'^2}{(1+r_{33})^2} = 1, \quad (29)$$

получаемое из уравнения шара с помощью уравнений (28).

Так как выражение (29) представляет собой уравнение эллипсоида, отнесенное к его главным осям, то и уравнения (28) характеризуют собой однородную деформацию, отнесенную к *главным осям деформации*. Заметим теперь же, что последние не во всех случаях совпадают с главными координатными осями, выбор которых указан в табл. 41.

**Компоненты однородной деформации и их физический смысл.** Благодаря существованию равенства

$$r_{ki} = r_{ik},$$

девять постоянных  $r_{ki}$  приводятся к следующим шести величинам, называемым *компонентами деформации*:

$$\left. \begin{array}{l} r_{11}, \quad r_{22}, \quad r_{33}, \\ 2r_{23}, \quad 2r_{31}, \quad 2r_{12}. \end{array} \right\} \quad (30)$$

Рис. 340. Деформированный четырёхугольник всегда может быть расположен так, чтобы  $r_{12} = r_{21}$ .

Для выяснения физической природы компонент деформации применим уравнения (26) к точкам, которые до деформации находились на осях координат. Возьмем сначала точку  $P$  на оси  $X_1$  (рис. 340), координаты этой точки, очевидно, равны  $x_1, 0, 0$ . Применение формул (26) дает:

$$u_1 = r_{11}x_1,$$

$$u_2 = r_{21}x_1,$$

$$u_3 = r_{31}x_1,$$

откуда

$$r_{11} = \frac{u_1}{x_1}; \quad r_{21} = \frac{u_2}{x_1}; \quad r_{31} = \frac{u_3}{x_1}. \quad (31)$$

Из рисунка видно, что для малых деформаций  $r_{11} = \frac{u_1}{x_1}$  есть удлинение единицы длины по оси  $X_1$ ;  $r_{21} = \frac{u_2}{x_1}$  есть тангенс угла сдвига точки, ранее расположенной на оси  $X_1$  в направлении оси  $X_2$ ; аналогично  $r_{31} = \frac{u_3}{x_1}$  есть тангенс угла сдвига точки, ранее расположенной на оси  $X_1$  в направлении оси  $X_3$ . При малых деформациях тангенсы углов

равны самым углам, выраженным в радианах, поэтому можно считать, что компоненты  $r_{21}$  и  $r_{31}$  при малых деформациях равны соответствующим углам сдвигов. Рассудив аналогично относительно точки  $Q$ , расположенной на оси  $X_2$ , и точки  $R$  (на рисунке не показанной), расположенной на оси  $X_3$ , приходим к заключению, что компоненты  $r_{22}$  и  $r_{33}$  являются удлинениями единиц длины по осям  $X_2$  и  $X_3$ , а компоненты  $r_{21}$ ,  $r_{23}$ ,  $r_{31}$ ,  $r_{32}$  — тангенсами углов сдвига или самими углами сдвига.

**Разделение кристаллов на пять классов по симметрии тензора однородной деформации.** Если однородная деформация кристаллов

вызывается изменением скалярной величины, например изменением температуры, симметрия кристаллов сохраняется. В этом случае для однородной деформации, благодаря условию  $r_{ik} = r_{ki}$ , число различных форм тензора второго порядка (табл. 43) сокращается на единицу. Это обстоятельство позволяет разделить все кристаллы по типу тензора однородной деформации на пять классов (табл. 43).

К первому классу принадлежат все триклинные кристаллы. Шар, изготовленный из триклинного кристалла, в результате однородной деформации, например после нагревания на некоторое число градусов, превращается в трехосный эллипсоид; но ни одна из главных осей этого эллипсоида не сохраняет своей ориентировки в процессе

деформации; изменение направлений осей эллипсоида не подчиняется законам симметрии. Так как каждой деформации, т. е. каждой степени нагрева кристалла, если деформация вызывается нагреванием кристалла, отвечает свой особый эллипсоид со своей особой ориентировкой осей, то совокупность нескольких таких эллипсоидов образует фигуру, в которой нет иных элементов симметрии, кроме обязательного центра симметрии, совпадающего с общим центром всех эллипсоидов. Мы можем поэтому сказать, что симметрия однородной деформации триклинных кристаллов выражается символом  $\bar{2}$ .

В моноклинных кристаллах направление одной оси эллипсоида деформации фиксировано; оно совпадает с направлением двойной оси

Таблица 43

Симметрия тензора деформации	Система	Форма тензора
$\bar{2}$	Триклинная	$a_{11} \ a_{12} \ a_{13}$ $a_{12} \ a_{22} \ a_{23}$ $a_{13} \ a_{23} \ a_{33}$
$2 : m$	Моноклинная	$a_{11} \ a_{12} \ 0$ $a_{12} \ a_{22} \ 0$ $0 \ 0 \ a_{33}$
$m \cdot 2 : m$	Ромбическая	$a_{11} \ 0 \ 0$ $0 \ a_{22} \ 0$ $0 \ 0 \ a_{33}$
$m \cdot \infty : m$	Тетрагональная и гексагональная	$a_{11} \ 0 \ 0$ $0 \ a_{11} \ 0$ $0 \ 0 \ a_{33}$
$\infty / \infty \cdot m$	Кубическая	$a_{11} \ 0 \ 0$ $0 \ a_{11} \ 0$ $0 \ 0 \ a_{11}$

симметрии или перпендикуляра к единственной плоскости симметрии. Две другие оси эллипсоида смещаются в процессе деформации, но плоскость, определяемая этими осями, остается и после деформации, перпендикулярной к двойной оси. Совокупность нескольких эллипсоидов, отвечающих нескольким стадиям однородного деформирования кристалла, образует поэтому фигуру, обладающую симметрией  $2:m$ .

В кристаллах ромбической системы направления осей трехосного эллипсоида деформации фиксированы и совпадают с направлениями главных координатных осей. Система эллипсоидов деформации имеет симметрию  $m \cdot 2:m$ .

В кристаллах тетрагональной и гексагональной систем эллипсоиды деформации являются сплюснутыми или вытянутыми эллипсоидами вращения. Ось этих эллипсоидов совпадает по направлению с осью  $X_3$ . Система эллипсоидов имеет симметрию  $m \cdot \infty:m$ .

В кристаллах кубической системы эллипсоид деформации вырождается в шар, имеющий симметрию  $\infty/\infty \cdot m$ .

**Эллипсоид теплового расширения кристаллов.** Тепловое расширение кристаллов является типичной формой однородной деформации, вызываемой изменением скалярной величины — температуры. Тепловое расширение обыкновенно описывается с помощью *главных линейных коэффициентов расширения*:  $\alpha_{11}$ ,  $\alpha_{22}$ ,  $\alpha_{33}$ . Эти величины численно равны изменению единицы длины кристалла в направлении главных осей эллипсоида теплового расширения при нагревании кристалла на  $1^\circ$ . Заменяя  $r_{ii}$  через  $\alpha_{ii}$  в выражении (29) и опуская штрихи у  $x'_1$ ,  $x'_2$ ,  $x'_3$ , получим следующее уравнение эллипсоида теплового расширения, отнесенное к главным осям:

$$\frac{x_1^2}{(1 + \alpha_{11})^2} + \frac{x_2^2}{(1 + \alpha_{22})^2} + \frac{x_3^2}{(1 + \alpha_{33})^2} = 1. \quad (32)$$

Коэффициенты расширения представляют собой чрезвычайно малые величины, порядка  $10^{-5} \frac{1}{^\circ\text{C}}$ , поэтому при всех расчетах можно пренебрегать квадратами этих величин; следовательно,

$$\begin{aligned} \frac{1}{(1 + \alpha_{11})^2} &= \frac{1}{1 + 2\alpha_{11} + \alpha_{11}^2} \approx \frac{1}{1 + 2\alpha_{11}} = \frac{1 - 2\alpha_{11}}{(1 - 2\alpha_{11})(1 + 2\alpha_{11})} = \\ &= \frac{1 - 2\alpha_{11}}{1 - 4\alpha_{11}^2} \approx 1 - 2\alpha_{11}; \end{aligned}$$

поэтому уравнение (32) можно переписать в форме:

$$x_1^2(1 - 2\alpha_{11}) + x_2^2(1 - 2\alpha_{22}) + x_3^2(1 - 2\alpha_{33}) = 1. \quad (33)$$

Тепловой эллипсоид возникает вследствие деформации шара с радиусом, равным единице. Поэтому каждый радиус-вектор эллипсоида представляет собой величину  $1 + g$ , где  $g$  есть коэффициент линейного расширения в направлении рассматриваемого радиуса-вектора; квадрат его равен сумме квадратов координат; следовательно:

$$x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 = (1 + g)^2 \approx 1 + 2g. \quad (34)$$

Из сопоставления уравнений (33) и (34) получаем:

$$g = a_{11}x_1^2 + a_{22}x_2^2 + a_{33}x_3^2. \quad (35)$$

Так как все радиусы-векторы эллипсоида, вследствие малости величин  $a_{11}$ ,  $a_{22}$ ,  $a_{33}$ , весьма близки к единице, то координаты  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  можно считать равными косинусам углов, образованных исследуемым радиусом-вектором с координатными осями. Отмечая радиус-вектор индексом 3, т. е. принимая направление радиуса-вектора за новое направление оси  $X_3$ , можно написать:  $x_1 = c_{13}$ ;  $x_2 = c_{23}$ ;  $x_3 = c_{33}$ . Выражение коэффициента расширения (35) для направления, определяемого направляющими косинусами, теперь принимает следующий окончательный вид (ср. табл. 42):

$$g = a_{11}c_{13}^2 + a_{22}c_{23}^2 + a_{33}c_{33}^2. \quad (36)$$

**Коэффициенты расширения некоторых кристаллов и зависимость коэффициентов расширения от температуры.** Приводим для примера численные значения коэффициентов расширения некоторых кристаллов (табл. 44). Особенно мал коэффициент расширения у алмаза: в 64 раза меньше, чем у каменной соли. Кварц расширяется по оптической оси  $X_3$  в два раза меньше, чем в направлении перпендикулярном к ней: эллипсоид расширения сплюснут по оптической оси. У кальцита коэффициент расширения отрицателен в направлении, перпендикулярном оптической оси, и положителен по оси; следовательно, при нагревании кальцит расширяется по оптической оси и сжимается в направлении перпендикулярном к оси: эллипсоид сильно вытянут по оптической оси. В арагоните и ортоклазе имеем три главных коэффициента расширения.

Таблица 44

**Коэффициенты расширения некоторых кристаллов при комнатной температуре**

Название кристалла	Система	$\alpha_{11} \cdot 10^6$	$\alpha_{22} \cdot 10^6$	$\alpha_{33} \cdot 10^6$
Алмаз . . . . .	Кубическая	0.6	—	—
Каменная соль . . . . .	"	38.6	—	—
Кварц . . . . .	Гексагональная	13.7	—	7.5
Кальцит . . . . .	"	-5.56	—	24.91
Арагонит . . . . .	Ромбическая	9.9	15.7	33.3
Ортоклаз . . . . .	Моноклиная	18.6	2.1	2.5

При понижении температуры коэффициенты расширения обычно уменьшаются так же, как и теплоемкость. Отношение обеих величин остается приблизительно постоянным (закон Грюнэйзена). В некоторых случаях тепловое расширение имеет максимум при определенной температуре, например у  $\text{NH}_4\text{Cl}$  — при  $31^\circ$ . При этой температуре коэффициент  $\alpha_{11}$  в 30 раз больше, чем при  $30^\circ$  или  $32^\circ$ . Резкое изменение теплового расширения объясняют вращением групп  $\text{NH}_4$ .

**Связь между линейными и объемными коэффициентами расширения.** Если из кристалла вырезать куб с ребрами, равными 1 см, ориентированными по направлениям главных коэффициентов расширения и нагреть его на  $1^\circ$ , то ребра куба после нагревания будут равны  $1 + \alpha_{11}$ ,  $1 + \alpha_{22}$ ,  $1 + \alpha_{33}$ , а новый объем препарата будет равен:

$$V = (1 + \alpha_{11})(1 + \alpha_{22})(1 + \alpha_{33}).$$

Вычитая из этого объема первоначальный объем куба и пренебрегая произведениями малых величин  $\alpha_{11}$ ,  $\alpha_{22}$ ,  $\alpha_{33}$ , получим для объемного коэффициента расширения  $\alpha$  следующее выражение:

$$\alpha = \alpha_{11} + \alpha_{22} + \alpha_{33}. \quad (37)$$

Итак, объемный коэффициент расширения равен сумме линейных коэффициентов расширения. Для кристаллов кубической системы —  $\alpha = 3\alpha_{11}$ ; для кристаллов гексагональной и тетрагональной системы —  $\alpha = 2\alpha_{11} + \alpha_{33}$ .

**Кристаллические пластинки с нулевым коэффициентом расширения.** В практике часто встречается надобность в таких кристаллических пластинках, толщина которых не меняется при нагревании. Конденсаторы, изготовленные из них, очевидно, не должны изменять своей емкости при нагревании, что имеет большое значение, например, в радиотехнике. Изготовление таких пластинок возможно тогда, когда главные коэффициенты расширения кристалла имеют разный знак. С этим случаем мы встречаемся в кальците, у которого  $\alpha_{11} = -5.56 \cdot 10^{-6}$ ,  $\alpha_{33} = 24.91 \cdot 10^{-6}$ . Вставляя эти величины в уравнение (36), полагая  $g = 0$  и принимая во внимание, что всегда имеет место равенство  $c_{13}^2 + c_{23}^2 + c_{33}^2 = 1$ , находим значение величины  $c_{33} = \cos \theta$ , а отсюда определяем и угол  $\theta$ . Вычисления дают:

$$\theta = 64^\circ 43'.$$

Пластинка кальцита, нормаль которой образует этот угол с оптической осью  $X_3$ , будет обладать по толщине нулевым температурным коэффициентом расширения.

**Однородное нормальное напряжение.** Пусть мы имеем тело, мысленно разделенное плоскостью  $S$  на две части: правую и левую (рис. 341); в точке  $A$ , которую можно считать раздвоенной, приложены две перпендикулярные к плоскости, равные и противоположно направленные силы  $F$ . Если сила, направленная вправо, приложена к правой части, а направленная влево — к левой части, т. е. если обе силы стремятся разорвать тело по воображаемой плоскости, то обе силы, взятые вместе, носят название *положительного (растягивающего)*

нормального усилия. В обратном случае, когда на правую часть тела действует сила, направленная влево, а на левую — сила, направленная вправо, т. е. если обе силы стремятся прижать две части тела друг к другу, то совокупность обеих сил называется *отрицательным нормальным (сжимающим) усилием*.

*Нормальным напряжением*  $\rho$  называется величина отношения силы  $\delta F$ , действующей на элемент поверхности  $dS$ , к этому элементу поверхности:

$$\rho = \frac{\delta F}{\delta S}.$$

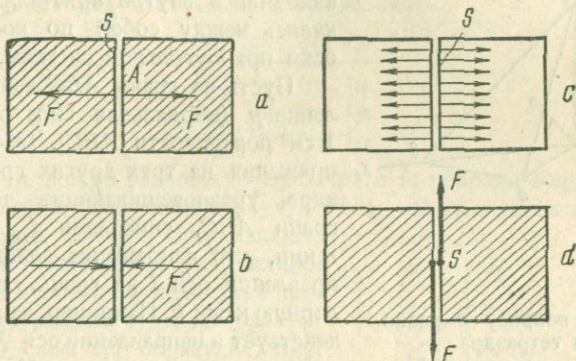


Рис. 341.

*a* — нормальное растягивающее усилие положительно; *b* — нормальное сжимающее усилие отрицательно; *c* — нормальное напряжение распределено по поверхности; *d* — касательное напряжение.

Нормальное усилие необходимо представлять себе распределенным по плоскостям  $S$ . Нормальное напряжение будет однородным, если все элементарные составляющие полной силы  $F$  равны и параллельны друг другу; в этом случае

$$\rho = \frac{F}{S}.$$

**Касательное напряжение.** Если две равные силы  $F$  действуют вдоль воображаемой плоскости  $S$ , по которой тело мысленно разделяется на две части (рис. 341*d*), и приложены к разным частям тела, то совокупность этих сил называется *касательным усилием*. Величина

$$\tau = \frac{\delta F}{\delta S}$$

называется *касательным напряжением*. Если усилие  $F$  равномерно распределено по поверхности  $S$ , то оно однородно. В этом случае

$$\tau = \frac{F}{S}.$$

**Компоненты напряжения.** Кристалл находится в однородном напряженном состоянии, если на любых двух параллельных плоскостях, выбранных внутри кристалла, действуют равные между собой нормальные напряжения и равные между собой касательные напряжения.

Если процесс перераспределения напряжений в кристалле, вызванный теми или иными причинами, закончен, все части кристалла находятся в равновесии. Рассмотрим равновесие тетраэдра  $OABC$  (рис. 342),

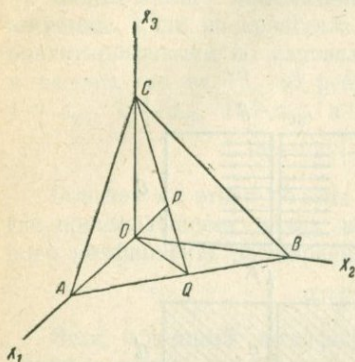


Рис. 342. К вопросу о равновесии тетраэдра.

мысленно выделенного в кристалле так, чтобы грань  $ABC$  была частью внешней поверхности кристалла, а другие грани находились внутри кристалла и пересекались между собой по координатным осям прямоугольной системы.

Пусть на грань  $ABC$  действует давление  $p$  (нормальная сила отнесенная к  $1 \text{ см}^2$  поверхности  $ABC$ ). Обозначим напряжения на трех других гранях тетраэдра, уравнивающие давление на грани  $ABC$ , символами  $t_{ik}$ , указывающими, что напряжение действует в направлении оси  $i$  на грань, перпендикулярную к оси  $k$ . Например, напряжение  $t_{22}$  действует в направлении оси  $X_2$  на грань, перпендикулярную к оси  $X_2$ ; это — нормальное напряжение на грани  $AOC$ . Напряжение  $t_{12}$  действует в направлении оси  $X_1$  на грань, перпендикулярную оси  $X_2$ ; это — касательное напряжение на грани  $BOC$ .

Из аналитической геометрии известно, что площадь проекции треугольника равна произведению площади треугольника на косинус угла между плоскостью треугольника и плоскостью проекции. Следовательно,

$$\triangle AOB = \triangle ABC \cdot \cos(PQO),$$

но  $\angle PQO = \angle POC$ , если  $OP$  есть нормаль к  $ABC$ ; отсюда:

$$\triangle AOB = \triangle ABC \cdot \cos(POC).$$

Аналогичные выражения можно написать и для треугольников  $AOC$  и  $BOC$ .

Обозначая символами  $c_1, c_2, c_3$  косинусы углов нормали  $OP$  с осями координат, будем иметь:

$$\triangle BOC = \triangle ABC \cdot c_1,$$

$$\triangle AOC = \triangle ABC \cdot c_2,$$

$$\triangle AOB = \triangle ABC \cdot c_3.$$

Давление  $p$  есть вектор, его компоненты по осям —  $p_1, p_2, p_3$ . Полная сила давления, действующая на грань  $ABC$ , равна  $\triangle ABC \cdot p$ , а компоненты ее по осям равны:  $\triangle ABC \cdot p_1, \triangle ABC \cdot p_2, \triangle ABC \cdot p_3$ .

Против силы  $\triangle ABC \cdot p_1$  действуют силы, отвечающие напряжениям  $t_{11}$ ,  $t_{12}$ ,  $t_{13}$ , т. е. силы:

$$\begin{aligned}\triangle BOC \cdot t_{11} &= \triangle ABC \cdot t_{11} \cdot c_1, \\ \triangle AOC \cdot t_{12} &= \triangle ABC \cdot t_{12} \cdot c_2, \\ \triangle AOB \cdot t_{13} &= \triangle ABC \cdot t_{13} \cdot c_3.\end{aligned}$$

В случае равновесия

$$\triangle ABC \cdot p_1 = \triangle ABC \cdot t_{11} \cdot c_1 + \triangle ABC \cdot t_{12} \cdot c_2 + \triangle ABC \cdot t_{13} \cdot c_3.$$

Аналогичные равенства будем иметь также и для сил  $\triangle ABC \cdot p_2$  и  $\triangle ABC \cdot p_3$ . Откуда окончательно будем иметь:

	$c_1$	$c_2$	$c_3$	
$p_1$	$t_{11}$	$t_{12}$	$t_{13}$	(38)
$p_2$	$t_{21}$	$t_{22}$	$t_{23}$	
$p_3$	$t_{31}$	$t_{32}$	$t_{33}$	

Рассмотрим теперь равновесие единичного (с ребрами равными 1 см) кубика, мысленно выделенного внутри тела, испытывающего однородное напряжение. На рис. 343 показано распределение касательных напряжений, действующих перпендикулярно двум противоположным ребрам куба. Две равных между собой силы  $t_{12}$  образуют пару, которая стремится повернуть кубик около оси  $X_3$ . Аналогичную пару составляют силы  $t_{21}$ ; только эта пара стремится повернуть кубик около той же оси, но в противоположную сторону. В случае равновесия должно иметь место равенство:

$$t_{12} = t_{21}.$$

В дальнейшем, за компоненты напряжений мы будем принимать шесть величин:

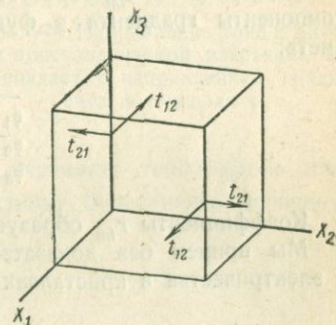


Рис. 343. Для равновесия куба необходимо, чтобы  $t_{12} = t_{21}$ .

$$\begin{aligned}t_{11} \quad t_{22} \quad t_{33}, \\ t_{23} \quad t_{31} \quad t_{12}.\end{aligned}$$

Обращаем внимание на то, что касательные напряжения  $t_{23}$ ,  $t_{31}$ ,  $t_{12}$  в силу установившейся традиции, берутся без коэффициента 2, тогда как отвечающие им сдвиги  $2r_{23}$ ,  $2r_{31}$ ,  $2r_{12}$  употребляются с этим коэффициентом.

## ПРОВОДИМОСТЬ ТЕПЛА И ЭЛЕКТРИЧЕСТВА КРИСТАЛЛАМИ

**Основные закономерности проводимости.** Напомним, что плотностью тока называется количество тепла или электричества, протекающее через 1 см<sup>2</sup> поперечного сечения тела в 1 сек. В изотропных телах плотность тока пропорциональна градиенту температуры, или

потенциала, т. е. падению температуры или потенциала на 1 см в направлении нормали к поверхности равных температур или потенциалов. Направление тока в изотропной среде совпадает с направлением градиента. При этом плотность тока  $i$  пропорциональна градиенту  $\varphi$  (закон Ома):

$$i = k \cdot \varphi;$$

коэффициент  $k$  носит название проводимости (коэффициент теплопроводности, электропроводность). Ток  $i$  и градиент  $\varphi$  — векторы.

В анизотропных однородных телах, в частности в кристаллах, направление тока не совпадает в общем случае с направлением градиента. Пропорциональности между обоими векторами в кристаллах отвечают линейные зависимости между компонентами векторов:

$$\begin{array}{c|ccc} & \varphi_1 & \varphi_2 & \varphi_3 \\ \hline i_1 & k_{11} & k_{12} & k_{13} \\ i_2 & k_{21} & k_{22} & k_{23} \\ i_3 & k_{31} & k_{32} & k_{33} \end{array} \quad (39)$$

Коэффициент  $k_{lm}$  образует *тензор проводимости*. Можно выразить компоненты градиента в функции от компонент тока; тогда будем иметь:

$$\begin{array}{c|ccc} & i_1 & i_2 & i_3 \\ \hline \varphi_1 & r_{11} & r_{12} & r_{13} \\ \varphi_2 & r_{21} & r_{22} & r_{23} \\ \varphi_3 & r_{31} & r_{32} & r_{33} \end{array} \quad (40)$$

Коэффициенты  $r_{lm}$  образуют *тензор сопротивления*.

Мы примем без доказательства, что для явлений передачи тепла и электричества в кристаллах

$$k_{lm} = k_{ml}.$$

Математическое исследование тензора проводимости показывает, что при несоблюдении этого равенства теплота распространялась бы из одной точки по спиральям, а не по прямым линиям, как это есть на самом деле.

К тензору проводимости относится все, что было сказано о тензоре второго порядка вообще. При перемене системы координат значения коэффициентов тензора изменяются. Если координатные оси направлены по *главным осям проводимости*, то все коэффициенты с неравными  $l$  и  $t$  превращаются в нуль. Остаются только *главные коэффициенты удельной проводимости*  $k_{11}$ ,  $k_{22}$ ,  $k_{33}$ , которые в этом случае обозначаются  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ .

**Прохождение тока сквозь пластинку кристалла.** Возьмем плоскопараллельную кристаллическую пластинку достаточно большой площади, чтобы можно было пренебрегать явлениями, происходящими по краям пластинки. На обеих гранях пластинки поддерживаются тем или иным способом различные температуры  $t_1$  и  $t_2$  (потенциалы); толщина пла-

стинки —  $d$ . В этих условиях поверхности одинаковых температур (эквипотенциальные поверхности) внутри пластинки будут плоскостями, параллельными ее граням (рис. 344). Градиент температуры  $\varphi' = \frac{t_1 - t_2}{d}$  будет направлен перпендикулярно к эквипотенциальным поверхностям, т. е. нормально к пластинке.

Применим для разбираемого случая формулы (39), расположив ось  $X'_3$  в направлении нормали к пластинке. Так как  $\varphi'_1 = \varphi'_2 = 0$ , то

$$i'_1 = k'_{13} \varphi'_3,$$

$$i'_2 = k'_{23} \varphi'_3,$$

$$i'_3 = k'_{33} \varphi'_3.$$

Из этих равенств мы видим, что ни одна из компонент тока не равна нулю, следовательно, ток в общем случае направлен косо по отношению к градиенту температуры. Если кристаллическая пластинка находится между изотропными телами, то по выходе из пластинки ток пойдет в направлении градиента, т. е. нормально к пластинке. Очевидно, что в переносе тепла сквозь пластинку участвует только  $i'_3$ , две другие компоненты  $i'_1$  и  $i'_2$  переносят тепло вдоль пластинки. Итак, ток, прошедший сквозь пластинку, будет иметь величину:

$$i'_3 = k'_{33} \varphi'_3.$$

Величины  $i'_3$  и  $\varphi'_3$  доступны измерению; по ним может быть определена и величина  $k'_{33}$  удельной проводимости для различно ориентированных пластинок. Последнее равенство показывает, что коэффициент  $k'_{33}$  является мерой тока, пропускаемого пластинкой при постоянном  $\varphi'_3$ . Зная главные коэффициенты проводимости, можно для различно ориентированных пластинок наперед вычислить пропускаемый ими ток по формуле

$$k'_{33} = c_{13}^2 k_1 + c_{23}^2 k_2 + c_{33}^2 k_3, \quad (41)$$

где  $c_{ik}$  — косинусы углов нормали пластинки с направлениями, отвечающими главным коэффициентам проводимости (ср. формулу 36).

**Прохождение тока по тонкому кристаллическому проводнику.** Если в кристаллической пластинке с большой площадью ток может идти сквозь пластинку и вдоль нее, то по тонким проводникам он может течь только вдоль проводника (рис. 345). Если примем направ-

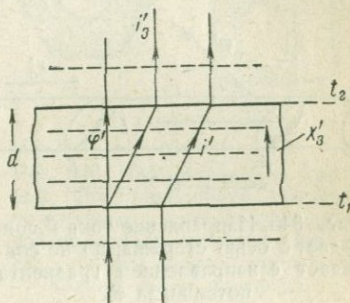
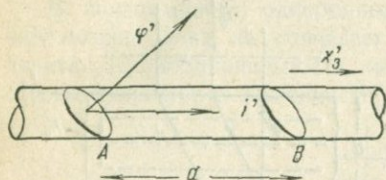


Рис. 344. Направление тока  $i'$  внутри кристаллической пластинки не совпадает с направлением градиента потенциала  $\varphi'$ .

ление проводника за ось  $X'_3$ , то это означает, что  $i'_1 = i'_2 = 0$ ;  $i' = i'_3$ . Применяя формулы (40), будем иметь для этого случая:

$$\begin{aligned}\varphi'_1 &= r'_{13} i'_3, \\ \varphi'_2 &= r'_{23} i'_3, \\ \varphi'_3 &= r'_{33} i'_3.\end{aligned}$$

Если обозначим разность потенциалов (температур) в точках  $A$  и  $B$  проводника, отстоящих друг от друга на расстояние  $d$ , через  $v_1 - v_2$ , то



$$\varphi'_3 = \frac{v_1 - v_2}{d} = r'_{33} i'_3.$$

Рис. 345. Направление тока  $i'$  совпадает с осью стержня, но не совпадает с направлением градиента потенциала  $\varphi'$ .

Величины  $v_1 - v_2$ ,  $d$  и  $i'$  могут быть легко определены из опыта; отсюда может быть определено и  $r'_{33}$ , т. е. удельное сопротивление для различно ориентированных по отношению к осям главных сопротивлений проводников тока. Если ориентиров-

ка известна, то можно вычислить  $r'_{33}$  по косинусам  $c_{13}$ ,  $c_{23}$ ,  $c_{33}$ :

$$r'_{33} = c_{13}^2 r_1 + c_{23}^2 r_2 + c_{33}^2 r_3.$$

**Изотермическая (эквипотенциальная) поверхность проводимости.** Предположим, что в малом сферическом объеме достаточно большого кристалла возникает с постоянной скоростью тепло (или электричество), расходящееся по радиусам к краям кристалла, где поддерживается постоянная температура. Возникает вопрос, какую форму при этих условиях будут иметь поверхности равных температур (потенциалов) вокруг источника тепла (электричества), когда процесс передачи тепла примет стационарный характер. Математическое рассмотрение этого вопроса приводит к следующему результату. Температура в какой-либо точке радиуса-вектора, проведенного из источника, обратно пропорциональна расстоянию точки до источника. Изотермические поверхности представляют собой концентрические эллипсоиды с центром в источнике. Полуоси этих эллипсоидов пропорциональны квадратным корням из главных коэффициентов проводимости. В частном случае, для главного эллипсоида полуоси равны квадратным корням из главных коэффициентов проводимости; уравнение этого эллипсоида имеет вид:

$$\frac{x_1^2}{k_1} + \frac{x_2^2}{k_2} + \frac{x_3^2}{k_3} = 1.$$

Зависимость теплопроводности кристаллов от направления впервые была изучена Сенармоном в 1847 г. Он брал полированные пластинки кристаллов, покрывал их тонким слоем воска и прикасался к ним в одной точке нагретой проволокой; расплавленный участок воска

имел форму эллипса, который сохранился и после охлаждения препарата благодаря стеканию воска к краям эллипса (рис. 346). Очень хорошо удается опыт с просверленной пластинкой кристалла гилса, через отверстие которой пропускают тонкую проволоку, нагреваемую электрическим током. Участки кристалла, прилегающие к проволоке, мутнеют вследствие удаления кристаллизационной воды. Область помутнения имеет форму эллипса.

Изотермические кривые теплопроводности анизотропных однородных сред можно очень эффектно наблюдать в опытах распространения тепла по металлическим сеткам (рис. 347). Для этого отверстия сетки заполняют расплавленным парафином; когда он застынет, прокалывают сетку острием нагретой проволоки. Парафин плавится около проволоки. В сетках с квадратными петлями фигуры расплавленного парафина имеют форму круга; в ромбических сетках, получаемых растяжением квадратных по диагонали, фигуры имеют форму эллипсов. Этот опыт показывает, что явно анизотропные среды (квадратная сетка) в отношении определенных свойств могут не отличаться от изотропных.

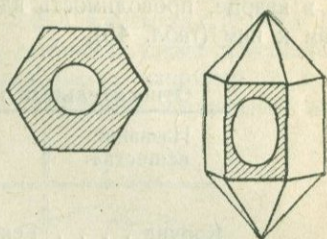


Рис. 346. Изотермические кривые теплопроводности кварца, получаемые с помощью нагретой проволоки на гранях базиса, и призмы кварца, покрытых тонким слоем парафина.

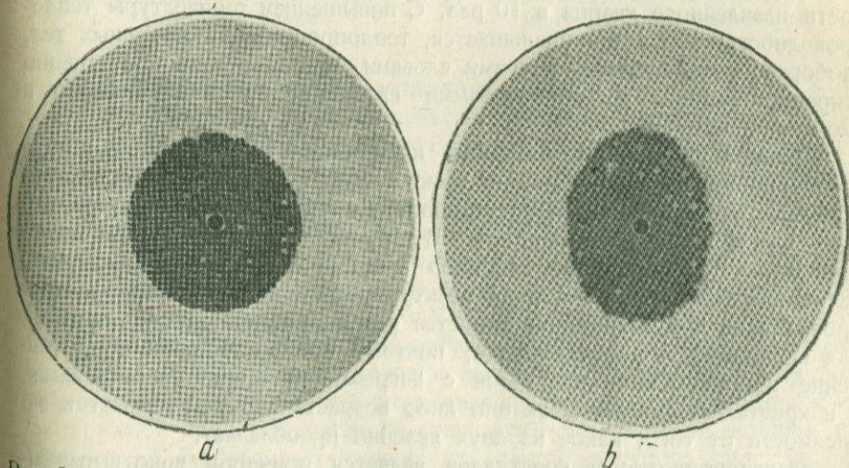


Рис. 347. Изотермические поверхности теплопроводности, полученные с помощью нагретой проволоки, проткнутой сквозь металлическую сетку, покрытую парафином.

**Примеры теплопроводности кристаллов.** Числовые данные о теплопроводности кристаллов до сего времени остаются весьма скудными. Это обстоятельство вносит трудность в нахождение эмпирических за-

всисомостей между теплопроводностью и другими свойствами кристаллов, в частности их структурой. Пока сделано наблюдение, что теплопроводность кристаллов слоистой структуры, например графита, слюды и т. д., больше в направлении слоев, чем по перпендикуляру к ним; в кристаллах цепной структуры, например в анатазе, отчасти и в кварце, проводимость вдоль цепей больше, чем по перпендикулярам к ним (табл. 45).

Таблица 45

Относительные теплопроводности кристаллов				
Название вещества	Система	$k_1$	$k_2$	$k_3$
Корунд . . . .	Гексагональная	0.94	—	1
Сурьма . . . .	"	2.53	—	1
Графит . . . .	"	4.0	—	1
Кварц . . . .	"	0.58	—	1
Гипс . . . . .	Моноклиная	0.64	0.42	1
Мусковит . . .	"	5.8	6.3	1

Теплопроводность кристаллов обычно больше, чем теплопроводность соответствующих аморфных тел; например, при  $0^\circ$  теплопроводность кристаллического кварца по главной оси больше теплопроводности плавленного кварца в 10 раз. С повышением температуры теплопроводность кристаллов уменьшается, теплопроводность аморфных тел, наоборот, увеличивается; другими словами, при нагревании постепенно стирается разница между тепловыми свойствами кристаллического и аморфного веществ.

**Примеры электропроводности кристаллов.** Различают два рода электропроводности: ионную и электронную. Растворы электролитов обладают типичной ионной электропроводностью; металлы имеют типичную электронную проводимость. В кристаллах-диэлектриках, плохо проводящих электричество, например в кварце, каменной соли, квасцах, селитре, наблюдаются оба рода электропроводности. Ионная электропроводность при нагревании вещества всегда увеличивается, электронная проводимость — уменьшается; поэтому полное удельное сопротивление металлических кристаллов с нагреванием всегда увеличивается, а в кристаллах-диэлектриках оно либо возрастает, либо убывает в зависимости от того, какое из двух явлений преобладает.

Электропроводность кристаллов является примером ярко выраженных структурно-чувствительных свойств. Малейшие примеси постороннего вещества сильнее всего изменяют электропроводность кристаллов. Удельное сопротивление кварца в направлении нормали к главной оси в сотни раз больше, чем в направлении, параллельном оси. Это обстоятельство следует принимать во внимание при применении кварца как изолятора. При нагревании кварца удельное сопротивление

сильно возрастает; например, при  $100^\circ$  оно меньше, чем при комнатной температуре в 100 раз; при  $200^\circ$  — в 1000 раз; а при  $300^\circ$  — в 1 000 000 раз меньше, чем при комнатной температуре. После продолжительного прокаливания электропроводность кварца значительно уменьшается.

Удельное сопротивление металлов изменяется с направлением незначительно; например, для цинка  $r_3:r_1 = 1.082$ ; для висмута  $r_3:r_1 = 1.27$ . При нагревании удельное сопротивление металлов также изменяется, но не так сильно, как у кристаллов-диэлектриков; например,  $r_3$  и  $r_1$  висмута увеличиваются при нагревании на  $100^\circ$  выше нормальной температуры всего в полтора раза.

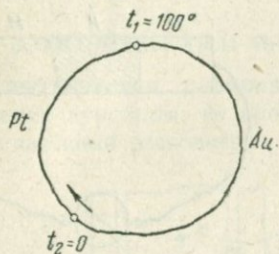


Рис. 348. Термоэлектрический ток в цепи золото—платина, возникающий благодаря существованию разницы температур спаев.

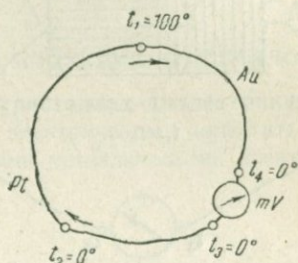


Рис. 349. Промежуточные проводники не влияют на термоэлектродвижущую силу цепи золото—платина, если они имеют температуру одного из спаев термопары.

**Термоэлектричество кристаллов.** Если соединить между собой два проводника из различных металлов, например из платины и золота, так, чтобы образовалась замкнутая цепь, и поддерживать на обоих спаях различную температуру, то в цепи возникает постоянный электрический ток, который будет течь до тех пор, пока существует разница в температурах обоих спаев (рис. 348). Для термопары Pt—Au, если один спай погружен в ледяную, а другой — в кипящую воду, ток будет идти в холодном спаяе от Au к Pt; электродвижущая сила в этом случае будет равна 0.75 mV. Термоэлектродвижущая сила какой-либо пары металлов остается без всякого изменения при включении в цепь каких-угодно новых проводников и измерительных приборов, если вновь возникшие соединения будут иметь температуру одного из спаев (рис. 349); материал, с помощью которого спаиваются исследуемые металлы, при этом также не оказывает влияния на электродвижущую силу, которая целиком определяется двумя температурами (включенные проводники могут изменять только сопротивление цепи, а, следовательно, и силу тока, но не электродвижущую силу).

Если одним из проводников термопары будет одиночный кристалл, а другим — изотропный металл, то термоэлектродвижущая сила в месте соединения металла с кристаллом будет различной в зависимости от

ориентировки кристалла по отношению к оси проводника; следовательно, должна возникать термоэлектродвижущая сила и между двумя различно ориентированными кусками одного и того же кристалла. Эти свойства кристаллов были впервые наблюдаемы на висмуте и сурьме Сванбергом в 1850 г. и впоследствии изучались другими исследователями на кристаллах гематита, пирита и других веществ. Было констатирувано, в частности, что при нагревании места соединения грани базиса (0001) и грани одной из призм двух одинаковых по величине и форме кусков гематита (рис. 350) возникает электродвижущая сила в направлении от грани призмы к грани базиса.

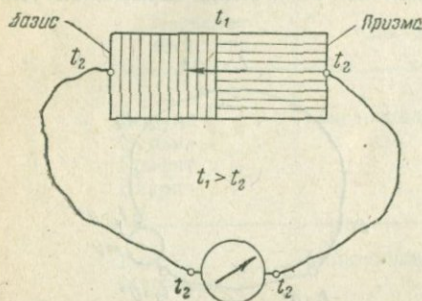


Рис. 350. Термоэлектрический ток, возникающий в спаях двух различно ориентированных кусков кристалла гематита.

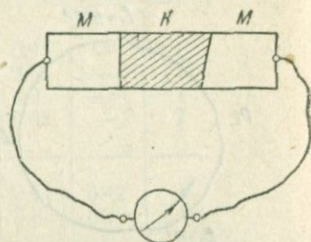


Рис. 351. Термоэлектродвижущая сила не возникает в спаях различных граней одного и того же кристалла с частями одного и того же изотропного металла.

В явлении термоэлектричества взаимодействуют два вектора: градиент температуры и градиент потенциала. Их зависимость выражается тензором второго порядка. Поэтому термоэлектродвижущая сила какого-либо кристалла по отношению к какому-либо изотропному металлу или к тому же кристаллу с иной постоянной ориентировкой может быть вычислена по формуле (41), где  $k'_{33}$  — искомая термоэлектродвижущая сила,  $k_1, k_2, k_3$  — главные термоэлектродвижущие силы, а  $c_{13}, c_{23}, c_{33}$  — косинусы углов между осями координат кристалла с переменной ориентировкой к направлению тока.

**Независимость термоэлектродвижущей силы от ориентировки конечных граней.** Термоэлектродвижущая сила кристалла по отношению к изотропному металлу зависит от ориентировки кристалла, но не от ориентировки соприкасающихся с металлом граней кристалла. Это положение может быть доказано следующим рассуждением. Пусть кристалл  $K$  соприкасается с двумя кусками  $M$  изотропного металла по непараллельным граням (рис. 351); противоположные концы кусков металла замкнуты проводником; температура всего контура предполагается постоянной. Если бы термоэлектродвижущая сила кристалла по отношению к металлу зависела от ориентировки граней, соприкасающихся с металлом, то в контуре возник бы электрический ток,

обусловленный разностью электродвижущих сил на обеих гранях; этот ток мог бы быть использован для получения неограниченного количества работы, что противоречит закону сохранения энергии.

**Обратный термоэлектрический эффект.** Обратным термоэлектрическим эффектом называется нагревание или охлаждение спаев двух разнородных проводников при прохождении через него электрического тока. Спай нагревается, если нагревание вызывает ток обратного направления; то же можно сказать и об охлаждении. Обратный электрический эффект в спае кристалла с изотропным металлом или между двумя кристаллами зависит от ориентировки кристалла и наблюдается вообще во всех местах кристалла, где направление тока изменяется по отношению к осям кристалла.

## ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ И МАГНИТНАЯ ИНДУКЦИЯ КРИСТАЛЛОВ

**Электрическая поляризация в кристаллах-диэлектриках.** Если пластинку кристалла, не проводящую электричества, поместить между двумя плоскими разноименно заряженными металлическими электродами,

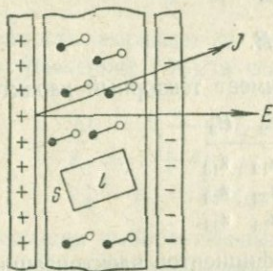


Рис. 352. Направление вектора  $J$  интенсивности поляризации кристалла-диэлектрика не совпадает с направлением вектора напряженности электрического поля  $E$ .

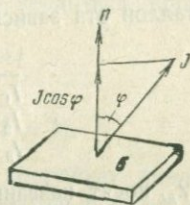


Рис. 353. Плотность  $\sigma$  зарядов на какой-либо грани численно равна проекции интенсивности поляризации  $J$  на нормаль к грани.

то внутри пластинки возникает электрическая поляризация, т. е. смещение зарядов (рис. 352). Направление поляризации, т. е. направление смещения положительных зарядов внутри диэлектрика для изотропных тел, например для стекла, совпадает с направлением поля электродов, т. е. с направлением внешней нормали к положительно заряженному электроду. Для кристаллов направление поля и направление поляризации вообще не совпадают между собой.

Выделим мысленно внутри кристаллической пластинки прямоугольный параллелепипед с площадью основания  $S$  и высотой  $l$  вдоль направления поляризации. В этом параллелепипеде поверхность основания, обращенного к положительно заряженному электроду, будет заряжена отрицательно; второе основание будет иметь равный заряд противоположного знака. Произведение  $el$  из величины заряда  $e$  одного из

оснований параллелепипеда на его высоту  $l$  носит название *электрического момента поляризации*. Интенсивность поляризации  $I$  характеризуется величиной момента  $l \text{ см}^3$  диэлектрика

$$I = \frac{e \cdot l}{v}, \quad (42)$$

где  $v$  — объем параллелепипеда. Величина  $I$  есть вектор; его направление совпадает с направлением поляризации.

Для тех плоскостей кристалла, которые ориентированы перпендикулярно к направлению поляризации, поверхностная плотность  $\sigma = \frac{e}{S}$  зарядов численно равна  $I$ ; если же нормаль  $n$  исследуемой грани кристалла (рис. 353) образует угол  $\varphi$  с направлением поляризации, то

$$\sigma = I \cdot \cos \varphi. \quad (43)$$

В изотропных телах интенсивность поляризации пропорциональна градиенту потенциала между электродами. Последняя величина называется иначе *напряженностью поля* и обозначается  $E$ . Следовательно, для изотропных тел мы имеем

$$I = \chi E.$$

Для кристаллов эта зависимость имеет тензорный характер:

	$E_1$	$E_2$	$E_3$	
$I_1$	$\chi_{11}$	$\chi_{12}$	$\chi_{13}$	(44)
$I_2$	$\chi_{21}$	$\chi_{22}$	$\chi_{23}$	
$I_3$	$\chi_{31}$	$\chi_{32}$	$\chi_{33}$	

Величины  $\chi_{ki}$  носят название коэффициентов электризации, как и во всех ранее рассмотренных случаях взаимодействия двух векторов; для электрической индукции оказывается справедливым равенство

$$\chi_{ik} = \chi_{ki}.$$

При надлежащем выборе координатных осей исчезают все коэффициенты кроме  $\chi_{ii}$ , которые в этом случае получают название *главных коэффициентов электризации* и обозначаются  $\chi_1, \chi_2, \chi_3$ . Для кварца имеем:

$$\chi_1 = \chi_2 = 0.278; \quad \chi_3 = 0.283.$$

**Диэлектрические постоянные кристаллов.** На практике чаще приходится иметь дело не с коэффициентами электризации, а с *диэлектрическими постоянными* кристаллов. Если заряд  $e$  взаимодействует с другим единичным зарядом в пустоте, то сила  $E$  взаимодействия между этими зарядами равна

$$E = \frac{e}{r^2},$$

где  $r$  — расстояние между зарядами. Если заряды находятся не в пустоте, а в какой-либо изотропной среде, то сила взаимодействия зарядов

уменьшается в  $\epsilon$  раз:

$$E = \frac{e}{\epsilon r^2},$$

где  $\epsilon$  — диэлектрическая постоянная среды. Произведение

$$E\epsilon = D$$

носит название *индукции*, или электрического смещения. Индукция связана с интенсивностью поляризации выражением

$$D = E + 4\pi I.$$

Прямая пропорциональность между величинами  $E$  и  $D$  в изотропной среде заменяется при переходе к анизотропным средам тензорной зависимостью

$$\begin{array}{c|ccc} & E_1 & E_2 & E_3 \\ \hline D_1 & \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ D_2 & \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ D_3 & \epsilon_{31} & \epsilon_{32} & \epsilon_{33} \end{array} \quad \epsilon_{ik} = \epsilon_{ki}. \quad (45)$$

Эта зависимость выражает в иной форме ту же мысль, которая содержится в уравнениях (44), в чем можно убедиться, произведя подстановки:

$$\begin{aligned} D_i &= E_i + 4\pi I_i, \\ \epsilon_{ii} &= 1 + 4\pi\chi_{ii}, \\ \epsilon_{ik} &= \epsilon_{ki} = 4\pi\chi_{ik} \quad (\text{при } i \neq k). \end{aligned}$$

При надлежащем выборе главных осей координат диэлектрические постоянные с неравными индексами превращаются в нули; остающиеся диэлектрические постоянные в этом случае получают название главных диэлектрических постоянных, обозначаемых символами  $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$ .

Для большинства аморфных и кристаллических тел диэлектрические постоянные не превышают 10. Например, для парафина  $\epsilon$  равна около 2, для стекла — около 7, для каменной соли — 5.77; для кварца  $\epsilon_1 = \epsilon_2 = 4.49; \epsilon_3 = 4.55$ .

Диэлектрическая постоянная кристаллов зависит от плотности вещества, например в трех модификациях окиси титана ( $\text{TiO}_2$ ), а именно: в рутиле, бруките и анатазе средним значениям диэлектрической постоянной 114, 78, 48 отвечают плотности 4.21; 4.11; 3.87. Наблюдается также зависимость диэлектрической постоянной от плотности расположения ионов по различным направлениям и по различным плоскостям. Например, в англезите ( $\text{PbSO}_4$ )  $\epsilon_1 = 27.5, \epsilon_2 = 54.6, \epsilon_3 = 27.3$  наибольшее значение диэлектрической постоянной отвечает оси  $b$ , по которой расположение ионов наиболее плотно.

Совершенно особенными диэлектрическими свойствами обладают кристаллы так называемых *сегнетоэлектриков*, получивших свое название от сегнетовой соли, т. е. двойной соли калия и натрия винной кислоты ( $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ). Эта соль кристаллизуется в ромбической системе и имеет форму, показанную на рис. 354. Вне интервала тем-

ператур от  $-20^\circ$  до  $+25^\circ$  диэлектрические свойства сегнетовой соли нормальны, т. е. величины  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$ ,  $\epsilon_3$  не обнаруживают значительного

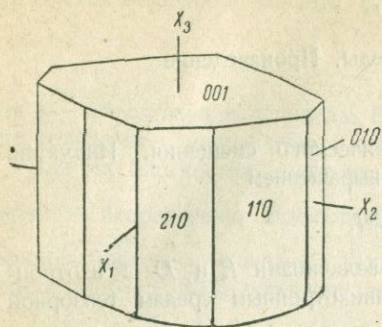


Рис. 354. Идеальная форма кристалла сегнетовой соли. В направлении оси  $X_1$  ( $a$ ) сегнетова соль обладает особенно большой диэлектрической постоянной.

явлению насыщения, наблюдаемому при намагничивании ферромагнитных веществ (см. ниже). Обращает на себя внимание также зависимость

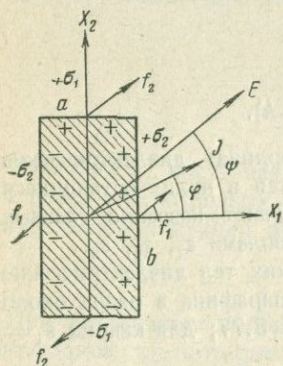


Рис. 355. Брусок из кристалла-диэлектрика (ось  $c$  бруска перпендикулярна к чертежу), помещенный в электрическом поле  $E$ , находится под действием двух вращающих пар  $f_1$  и  $f_2$ .

определяемой расхождением электронов атомной оболочки; ионной поляризации, вызываемой смещением различно заряженных ионов; поляризации, вызываемой ориентацией вращающихся молекул, обладающих постоянным электрическим моментом. Последнее явление, повидимому, и вызывает ненормально высокие значения диэлектрической постоянной в сегнетоэлектриках.

изменения от изменения температуры, напряженности и частоты поля. Ниже  $-20^\circ$   $\epsilon_2 \approx \epsilon_3 \approx 60$ ;  $\epsilon_1 \approx 150$ ; выше  $+25^\circ$   $\epsilon_1 \approx 400$ . В интервале температур от  $-20^\circ$  до  $+25^\circ$  диэлектрическая постоянная  $\epsilon_1$  в направлении оси  $a$  обнаруживает сильную зависимость от напряженности поля, достигая при комнатной температуре в поле в 100 V (вольт) на 1 см громадных значений порядка 60 000. Кривая зависимости интенсивности поляризации  $I$  сегнетовой соли в направлении оси  $a$  от напряженности поля  $E$  показывает, что  $I$  стремится с увеличением  $E$  к постоянному максимальному значению. Это явление вполне аналогично

диэлектрической постоянной  $\epsilon_1$  от частоты применяемого для ее измерения электрического поля. Если для частоты поля в 30 Hz (герц, т. е. циклов или колебаний в 1 сек.)  $\epsilon_1$  может достигать значений порядка 60 000, то при  $10^7$  Hz значение  $\epsilon_1$  падает до 220; наконец, при частоте  $14 \cdot 10^7$  Hz диэлектрическая постоянная становится отрицательной. В малых полях, порядка 5—15 V на 1 см, величина  $\epsilon_1$  обнаруживает два резких максимума при температурах  $-15^\circ$  и  $+22.5^\circ$ . Эти точки аналогичны точкам Кюри ферромагнитных веществ. В этих точках изменяется не только диэлектрическая постоянная, но и другие константы сегнетовой соли; коэффициенты расширения, электропроводность, пьезоэлектрическая константа и т. д.

Для объяснения явлений электрической индукции в диэлектриках принимают, что интенсивность поляризации складывается вообще из трех частей: электронной поляризации,

**Поворот кристаллического бруска в электрическом поле.** Из уравнений (44) следует, что интенсивность поляризации кристалла в электрическом поле не зависит от формы кристалла, а определяется целиком его ориентировкой. Надо помнить, что это положение остается верным только в первом приближении, т. е. для случая слабых полей и для кристаллов с „нормальными“ диэлектрическими свойствами; для сегнетоэлектриков, у которых диэлектрические постоянные зависят от напряженности поля, уравнения (44) перестают быть верными. Рассмотрим действие электрического поля на прямоугольный брусок нормального кристалла, способный вращаться около оси, проходящей через центр бруска параллельно ребру  $c$  (рис. 355). Разложим интенсивность поляризации  $I$  на компоненты по направлениям двух других ребер  $a$  и  $b^*$  бруска и представим эти компоненты в форме плотностей зарядов  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  на гранях  $bc$  и  $ac$ , пользуясь уравнением (43):

$$I_1 = \sigma_1 = I \cos \varphi; \quad I_2 = \sigma_2 = I \sin \varphi.$$

Полные заряды на гранях  $bc$  и  $ac$  будут, очевидно, равны:

$$e_1 = \sigma_1 \cdot bc = I_1 \cdot bc; \quad e_2 = \sigma_2 \cdot ac = I_2 \cdot ac.$$

Напряженность однородного поля  $E$  измеряется механической силой, с которой поле действует на тело, заряженное единицей положительного электричества. В нашем случае свободные заряды распределены по поверхности бруска; следовательно, силы действуют на центры граней  $bc$  и  $ac$  и притом в противоположные стороны на параллельных гранях; эти силы равны

$$f_1 = E\sigma_1 \cdot bc; \quad f_2 = E\sigma_2 \cdot ac$$

и образуют две пары, стремящиеся повернуть брусок в противоположные стороны. Вращающие моменты этих пар соответственно равны:

$$f_1 a \sin \psi = EI_1 \cdot abc \cdot \sin \psi = EI_1 v \sin \psi, \\ f_2 b \cos \psi = EI_2 \cdot abc \cdot \cos \psi = EI_2 v \cos \psi,$$

где  $v = abc$  есть объем бруска. Если обозначим главные коэффициенты электризации по направлениям  $a$  и  $b$  через  $\chi_1$  и  $\chi_2$ , то на основании уравнений (44) будем иметь:

$$I_1 = \chi_1 E_1 = \chi_1 E \cos \psi, \\ I_2 = \chi_2 E_2 = \chi_2 E \sin \psi.$$

Отсюда, для результирующего момента бруска, равного разности обоих слагающих моментов, будем иметь выражение:

$$M = E^2 v \sin \psi \cos \psi (\chi_1 - \chi_2). \quad (46)$$

Из этого выражения видно, что брусок из изотропного диэлектрика, для которого  $\chi_1 = \chi_2$ , поворачиваться в однородном электрическом

\* Ребра  $a$ ,  $b$ ,  $c$  параллельны главным осям кристалла.

поле не будет; то же можно сказать о брусках из кристаллов кубической системы и о брусках из одноосных кристаллов с осью вращения, совпадающей с осью  $X_3$ . Наблюдаемое на практике вращение изотропных брусков объясняется неоднородностью поля и отклонениями свойств кристаллов от нормальных (сегнетоэлектрики).

Для исключения влияния формы кристалла в условиях неоднородного поля и для кристаллов с ненормальными диэлектрическими свойствами применяются шары, которые под действием поля стремятся повернуться направлением с наибольшим значением  $\chi$  параллельно направлению поля.

**Магнитная индукция в однородном поле.** Если кристаллическую пластинку поместить между широкими плоскими и параллельно расположенными магнитными „полюсами“, т. е. в однородное магнитное поле, то пластинка намагничивается. Явление намагничивания вполне аналогично явлению электрической поляризации и формально может рассматриваться как ориентировка содержащихся в кристалле во множестве элементарных магнитников, которые до возбуждения их магнитным полем находятся в полном беспорядке. Явление намагничивания описывается с помощью величин: *напряженности магнитного поля  $H$* , *интенсивности намагничивания  $I$*  и *магнитной восприимчивости  $\chi$* ; аналогичных соответственным величинам электрической индукции  $E$ ,  $I$ .

Для изотропных тел имеет место соотношение

$$I = \chi \cdot H.$$

Величина  $\chi$  относится либо к единице объема, либо к единице массы; если магнитная восприимчивость относится к единице массы, то произведение такой магнитной восприимчивости на молекулярный вес называется *молекулярной восприимчивостью*.

По величине магнитной восприимчивости различают вещества: парамагнитные, диамагнитные и ферромагнитные.

В парамагнитных веществах молекулярная восприимчивость положительна и лежит примерно в пределах от 0 до  $+17\,000 \cdot 10^6$ ; она остается постоянной до полей порядка  $10^5 - 10^6$  Ое (эрстедт — абсолютных электромагнитных единиц). Векторы  $H$  и  $I$  у парамагнитных тел направлены в одну сторону или (для анизотропных тел) образуют между собой острый угол. В этом отношении парамагнетики аналогичны обыкновенным диэлектрикам с положительным коэффициентом электризации.

В диамагнитных телах молекулярная восприимчивость отрицательна и лежит в пределах от 0 до  $-300 \cdot 10^6$ . В изотропных диамагнитных телах векторы  $H$  и  $I$  направлены в противоположные стороны, а в анизотропных телах образуют тупой угол.

В ферромагнитных телах молекулярная восприимчивость положительна, как у парамагнитных тел, но она сильно зависит от величины напряженности поля  $H$  и достигает значений больших, чем у парамагнитных тел, в десятки и сотни тысяч раз, доходя до 300. К ферромагнитным телам принадлежат Fe, Co, Ni. Ферромагнитные тела характеризуются тем, что для них всегда можно указать такую температуру (точка Кюри), при которой магнитная восприимчивость резко уменьшается до

значений, наблюдаемых у парамагнитных тел. Для железа точка Кюри лежит при  $768^\circ$ . Выше этой точки железо становится парамагнитным.

Для парамагнитных и диамагнитных кристаллов должны быть справедливы уравнения (44) и (46), которые теперь принимают вид:

$$\begin{array}{c|ccc} & H_1 & H_2 & H_3 \\ \hline I_1 & \chi_{11} & \chi_{12} & \chi_{13} \\ I_2 & \chi_{21} & \chi_{22} & \chi_{23} \\ I_3 & \chi_{31} & \chi_{32} & \chi_{33} \end{array} \quad (47)$$

$$M = H^2 v \sin \phi \cos \phi (\chi_1 - \chi_2). \quad (48)$$

Для ферромагнитных кристаллов эти уравнения неприменимы. Например, для железа, кристаллизующегося в кубической системе, радиус-вектор  $\chi'_{33}$  должен был бы описывать сферическую поверхность при перемене направления поля в кристалле. На самом деле величина  $\chi'_{33}$  зависит от направления и напряженности поля. Например, кристаллы железа имеют три *направления легкого намагничивания*, совпадающих с направлением ребер куба. По этим направлениям при постоянном поле  $H$  интенсивность намагничивания  $I$  больше, чем по всем другим направлениям. У никеля осями легкого намагничивания являются диагонали куба [111]. Шары, изготовленные из одиночных кристаллов железа и никеля, в магнитном поле ориентируются осями легкого намагничивания по направлению силовых линий поля.

Вместо величин магнитной восприимчивости  $\chi_{ik}$  и интенсивности намагничивания  $I$  для описания магнитных явлений в кристаллах можно пользоваться величинами  $\mu$  и  $B$  *магнитной проницаемости* и *магнитной индукции*. Последние величины являются аналогами величин  $\epsilon$  и  $D$  для электрических явлений, поэтому:

$$B_i = \mu_{ik} H_k.$$

## ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСТВО КРИСТАЛЛОВ

**Введение.** Пьезоэлектричество кристаллов было впервые количественно изучено П. Кюри на кристаллах кварца, турмалина, сахара и др. в 1880 г. Было показано, что на поверхности кристаллов-диэлектриков, имеющих полярные направления, под влиянием механических напряжений или упругих деформаций возникают электрические заряды. На ряду с этим *прямым пьезоэлектрическим эффектом* наблюдается также и *обратный эффект* возникновения механических напряжений и упругих деформаций при помещении кристалла в электрическое поле. Полярные направления имеют все кристаллы, в которых нет центра симметрии, поэтому пьезоэлектрические явления следует искать в кристаллах, принадлежащих к одной из 21 группы без центра, а именно:

$$\begin{array}{l} 1; 2; 3; 4; 6; \bar{4}; m; 3:m; \\ 2 \cdot m; 3 \cdot m; 4 \cdot m; 6 \cdot m; 2:2; 3:2; \\ 4:2; 6:2; \bar{4} \cdot m; m \cdot 3:m; 3/2; \\ \bar{3}/4; 3/\bar{4}. \end{array}$$

С точки зрения излагаемой ниже приближенной математической теории группа  $3/4$  выпадает из списка групп пьезоэлектрических кристаллов, так как все отвечающие ей пьезоэлектрические константы равны нулю.

**Зависимость интенсивности пьезоэлектрической поляризации от механического напряжения и деформации.** Как было выяснено ранее, появление зарядов на поверхности диэлектрика можно рассматривать как результат внутренней поляризации. Интенсивность поляризации  $I$  есть вектор; однородное механическое напряжение  $t$  и однородная деформация  $r$  — тензоры второго порядка. Следовательно, в явлении пьезоэлектричества мы имеем пример взаимодействия одного вектора и одного тензора. В самом общем виде, для любого пьезоэлектрического кристалла при произвольно выбранной прямоугольной системе координат зависимость  $I$  от  $t$  может быть выражена системой линейных уравнений:

$$\begin{array}{c|cccccccccc}
 & t_{11} & t_{22} & t_{33} & t_{23} & t_{32} & t_{31} & t_{13} & t_{12} & t_{21} \\
 \hline
 I_1 & d_{111} & d_{122} & d_{133} & d_{123} & d_{132} & d_{131} & d_{113} & d_{112} & d_{121} \\
 I_2 & d_{211} & d_{222} & d_{233} & d_{223} & d_{232} & d_{231} & d_{213} & d_{212} & d_{221} \\
 I_3 & d_{311} & d_{322} & d_{333} & d_{323} & d_{332} & d_{331} & d_{313} & d_{312} & d_{321}
 \end{array} \quad (49)$$

Приведенная система уравнений может быть коротко записана в форме условного уравнения:

$$I_i = d_{ikl} t_{kl}, \quad (50)$$

где  $d_{ikl}$  — система из 27 констант, образующих тензор третьего порядка. Константы  $d_{ikl}$  носят название *пьезоэлектрических модулей*; они различны для кристаллов различных веществ и изменяются при перемене системы координат. Обратим внимание на порядок записи величин в уравнениях (49). В первой строке выписаны компоненты напряжений; сначала идут компоненты  $t_{11}$ ,  $t_{22}$ ,  $t_{33}$  нормальных напряжений вдоль осей  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ ; далее следуют касательные напряжения  $t_{23} = t_{32}$ , действующие вокруг оси  $X_1$ ; потом — касательные напряжения  $t_{13} = t_{31}$ , действующие вокруг оси  $X_2$ ; наконец, следуют касательные напряжения  $t_{12} = t_{21}$ , действующие вокруг оси  $X_3$ . Тройные индексы у величин  $d_{ikl}$  содержат на первом месте номер компонент вектора  $I_i$ , второе и третье места занимают индексы соответственной компоненты  $t_{kl}$ .

Зависимость интенсивности пьезоэлектрической поляризации от деформации  $r$  выражается аналогичными уравнениями, которые в сокращенной форме имеют вид:

$$I_{ikl} = e_{ikl} r_{kl}. \quad (51)$$

Величины  $e_{ikl}$  носят название *пьезоэлектрических констант*.

**Другая форма уравнений зависимости интенсивности поляризации от механического напряжения и деформации.** Форма (49) уравнений зависимости пьезоэлектрической поляризации от механического напряжения очень удобна для решения всех вопросов пьезоэлектричества, связанных с преобразованием координат, но она слишком

громоздка в обращении с нею тогда, когда приходится пользоваться ею в простейших случаях вычисления компонент поляризации. Упрощение формул (49) может быть достигнуто на основе равенства

$$t_{ik} = t_{ki}.$$

Благодаря существованию этого равенства шесть последних столбцов формулы (49) могут быть сведены к трем столбцам; кроме того, трехзначные индексы пьезоэлектрических модулей можно заменить двузначными, причем первый знак должен обозначать номер строки тензора  $d_{ik}$ , а второй — номер столбца того же тензора. Новая форма уравнения (49) будет иметь вид:

$$\begin{array}{c|cccccc} & t_{11} & t_{22} & t_{33} & t_{23} & t_{31} & t_{12} \\ I_1 & d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ I_2 & d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ I_3 & d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{array} \quad (52)$$

Сопоставляя обе формы уравнений и принимая во внимание, что при  $t_{ik} = t_{ki}$  должно иметь равенство  $d_{ikl} = d_{ilk}$ , легко видеть, что

$$\left. \begin{array}{l} d_{14} = 2d_{123}, \\ d_{25} = 2d_{231}, \\ d_{33} = d_{333}, \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \text{и т. д.} \end{array} \right\} \quad (52')$$

Аналогично можно поступить и с уравнением (51):

$$\begin{array}{c|cccccc} & r_{11} & r_{22} & r_{33} & 2r_{23} & 2r_{31} & 2r_{12} \\ I_1 & e_{11} & e_{12} & e_{13} & e_{14} & e_{15} & e_{16} \\ I_2 & e_{21} & e_{22} & e_{23} & e_{24} & e_{25} & e_{26} \\ I_3 & e_{31} & e_{32} & e_{33} & e_{34} & e_{35} & e_{36} \end{array} \quad (53)$$

Так как сдвиги  $2r_{ik}$  входят в эти уравнения с коэффициентом 2, то величины  $e_{ikl}$  точно равны соответственным величинам  $e_{ik}$ , например:

$$e_{222} = e_{22}; \quad e_{123} = e_{132} = e_{14} \quad \text{и т. д.}$$

**Влияние симметрии на тензоры пьезоэлектрических модулей и констант.** Применим уравнения (49) — (53) к кристаллу, обладающему центром симметрии. Если в таком кристалле произвести инверсию, то положительные концы координатных осей преобразуются в отрицательные, а отрицательные — в положительные; сам же кристалл в результате этого преобразования займет новое положение, ничем не отличающееся от старого. Если уравнения (49) — (53) были верны для кристалла до инверсии, то они должны быть верны для него и после инверсии. Но компоненты всякого вектора, а следовательно, и вектора  $I$  после инверсии изменяют свои знаки на обратные (вектор  $I$  изображается одноконечной стрелкой и центра симметрии сам не имеет), а компо-

ненты тензора  $t$  после инверсии знаки сохраняют (например, нормальное положительное растягивающее напряжение, изображаемое двухконечной стрелкой, имеющей центр симметрии, после инверсии кристалла не превращается в отрицательное сжимающее напряжение). При этих условиях уравнения могут остаться справедливыми только в том случае, если *постоянные*  $d_{ik}$  и  $e_{ik}$  равны нулю. Это означает, что кристаллы, имеющие центр симметрии, пьезоэлектрическим эффектом не обладают.

Если наличие центра симметрии в кристалле приводит к тому, что все компоненты тензоров  $d$  и  $e$  обращаются в нули, то другие элементы симметрии при надлежащем выборе координатных осей превращаются в нули только некоторые из компонент этих тензоров. Покажем это на частном примере. Пусть кристалл имеет симметрию 2 и пусть его ось симметрии второго порядка совпадает с координатной осью  $X_3$ . Повернем кристалл на  $180^\circ$  вокруг оси  $X_3$ . Этому повороту отвечает следующая схема косинусов углов между старыми и новыми осями координат:

	$X'_1$	$X'_2$	$X'_3$
$X_1$	-1	0	0
$X_2$	0	-1	0
$X_3$	0	0	1

После поворота кристалл приходит в совмещение сам с собой; следовательно, новые и старые компоненты тензоров  $d$  и  $e$  должны быть равны друг другу, т. е.

$$d'_{ikl} = d_{ikl}; \quad e'_{ikl} = e_{ikl}.$$

С другой стороны, формулы (17) преобразования тензоров дают:

$$d'_{ikl} = c_{mi} c_{nk} c_{ol} d_{mno}; \quad e'_{ikl} = c_{mi} c_{nk} c_{ol} e_{mno}.$$

Сопоставление обеих систем уравнений позволяет установить, какие из компонент интересующих нас тензоров обращаются в нули. Исследуем для примера, не обращается ли в нуль компонента  $d'_{111}$ . Во-первых, имеем:

$$d'_{111} = d_{111}.$$

Применяя формулы преобразования, получаем, во-вторых:

$$\begin{aligned} d_{111} = & c_{11}c_{11}c_{11}d_{111} + c_{11}c_{21}c_{11}d_{121} + c_{11}c_{31}c_{11}d_{131} + \\ & + c_{11}c_{11}c_{21}d_{112} + c_{11}c_{21}c_{21}d_{122} + c_{11}c_{31}c_{21}d_{132} + \\ & + c_{11}c_{11}c_{31}d_{113} + c_{11}c_{21}c_{31}d_{123} + c_{11}c_{31}c_{31}d_{133} + \\ & + c_{21}c_{11}c_{11}d_{211} + c_{21}c_{21}c_{11}d_{221} + c_{21}c_{31}c_{11}d_{231} + \\ & + c_{21}c_{11}c_{21}d_{212} + c_{21}c_{21}c_{21}d_{222} + c_{21}c_{31}c_{21}d_{232} + \\ & + c_{21}c_{11}c_{31}d_{213} + c_{21}c_{21}c_{31}d_{223} + c_{21}c_{31}c_{31}d_{233} + \\ & + c_{31}c_{11}c_{11}d_{311} + c_{31}c_{21}c_{11}d_{321} + c_{31}c_{31}c_{11}d_{331} + \\ & + c_{31}c_{11}c_{21}d_{312} + c_{31}c_{21}c_{21}d_{322} + c_{31}c_{31}c_{21}d_{332} + \\ & + c_{31}c_{11}c_{31}d_{313} + c_{31}c_{21}c_{31}d_{323} + c_{31}c_{31}c_{31}d_{333} \end{aligned}$$

Из схемы косинусов видно, что

$$c_{12} = c_{13} = c_{21} = c_{23} = c_{31} = c_{32} = 0;$$

$$c_{11} = c_{22} = -1; \quad c_{33} = 1.$$

Следовательно,

$$d'_{111} = -d_{111}.$$

Итак,  $d'_{111}$  одновременно равно  $+d_{111}$  и  $-d_{111}$ , т. е.

$$d'_{111} = 0.$$

Применяя этот метод рассуждения, приходим к выводу, что для кристаллов, имеющих симметрию 2, при совпадении оси второго порядка с осью  $X_3$  уравнения (52) принимают форму

	$t_{11}$	$t_{22}$	$t_{33}$	$t_{23}$	$t_{31}$	$t_{12}$
$I_1$	0	0	0	$d_{14}$	$d_{15}$	0
$I_2$	0	0	0	$d_{24}$	$d_{25}$	0
$I_3$	$d_{31}$	$d_{32}$	$d_{33}$	0	0	$d_{36}$

Исследуя этим способом все точечные группы симметрии, не содержащие центра симметрии, и предполагая, что кристаллы отнесены к главной системе координат, приходим к результату, суммированному в табл. 46.

Рассмотрение табл. 46 пьезоэлектрических модулей показывает следующее. Кристаллы, принадлежащие к группе  $3/4$  кубической системы, не обладают пьезоэлектричеством, так как для них все модули  $d_{ik}$  равны нулю. За этим исключением кристаллы всех 20 ацентрических групп минимальной симметрии (симметрии идеальной внешней формы) принадлежат к кристаллам пьезоэлектрическим. Некоторые из этих групп, например 4 и 6, имеют одинаковые тензоры  $d_{ik}$ . Это означает, что возможны случаи, когда кристаллы, имея различную симметрию идеальной внешней формы, в то же время могут иметь одинаковую симметрию в отношении пьезоэлектрических явлений. Мало того, из табл. 46 видно, что в ряде случаев пьезоэлектрическая симметрия кристаллов оказывается предельной (группы  $\infty$ ;  $\infty \cdot m$ ;  $\infty : 2$ ); значит пьезоэлектрические указательные поверхности (стр. 315) могут быть поверхностями вращения. С другой стороны, это означает, что и некристаллические однородные анизотропные среды, например стекло, помещенное в электрическое поле (группа  $\infty \cdot m$ ), или закрученное стекло (группа  $\infty : 2$ ), теоретически может обладать пьезоэлектрическими свойствами.

Табл. 46 показывает, что полное число точечных пьезоэлектрических групп симметрии кристаллов или вообще анизотропных однородных сред равно 16. Как правило, один и тот же модуль  $d_{ik}$  повторяется в тензоре по несколько раз; например,  $d_{14}$  в группе  $3/2$  стоит в первой строке тензора на своем месте, во второй строке — на месте  $d_{15}$ , т. е.  $d_{15} = d_{14}$  и в третьей строке — на месте  $d_{16}$ , т. е.  $d_{16} = d_{14}$ ; в группе 4 имеем  $d_{24} = d_{15}$ ;  $d_{25} = -d_{14}$  и т. д.

Опуская подробное рассмотрение влияния симметрии на форму тензоров  $e_{ik}$ , заметим, что окончательный результат этого рассмотрения

Симметрия тензора	Подчиненные группы	$I_i$	$t_{11}$	$t_{22}$	$t_{33}$	$t_{23}$	$t_{31}$	$t_{12}$
$1$ (18 констант)	—	$I_1$ $I_2$ $I_3$	$d_{11}$ $d_{21}$ $d_{31}$	$d_{12}$ $d_{22}$ $d_{32}$	$d_{13}$ $d_{23}$ $d_{33}$	$d_{14}$ $d_{24}$ $d_{34}$	$d_{15}$ $d_{25}$ $d_{35}$	$d_{16}$ $d_{26}$ $d_{36}$
$m$ (10 констант)	—	$I_1$ $I_2$ $I_3$	$d_{11}$ $d_{21}$ 0	$d_{12}$ $d_{22}$ 0	$d_{13}$ $d_{23}$ 0	0 0 $d_{34}$	0 0 $d_{35}$	$d_{16}$ $d_{26}$ 0
$2$ (8 констант)	—	$I_1$ $I_2$ $I_3$	0 0 $d_{31}$	0 0 $d_{32}$	0 0 $d_{33}$	$d_{14}$ $d_{24}$ 0	$d_{15}$ $d_{25}$ 0	0 0 $d_{36}$
$3$ (6 констант)	—	$I_1$ $I_2$ $I_3$	$d_{11}$ $-d_{22}$ $d_{31}$	$-d_{11}$ $d_{22}$ $d_{31}$	0 0 $d_{33}$	$d_{14}$ $d_{15}$ 0	$d_{15}$ $-d_{14}$ 0	$-2d_{22}$ $-2d_{11}$ 0
$2 \cdot m$ (5 констант)	—	$I_1$ $I_2$ $I_3$	0 0 $d_{31}$	0 0 $d_{32}$	0 0 $d_{33}$	0 $d_{24}$ 0	$d_{15}$ 0 0	0 0 0
$\infty$ (4 константы)	$6$ $4$	$I_1$ $I_2$ $I_3$	0 0 $d_{31}$	0 0 $d_{31}$	0 0 $d_{33}$	$d_{14}$ $d_{15}$ 0	$d_{15}$ $-d_{14}$ 0	0 0 0
$\bar{4}$ (4 константы)	—	$I_1$ $I_2$ $I_3$	0 0 $d_{31}$	0 0 $-d_{31}$	0 0 0	$d_{14}$ $-d_{15}$ 0	$d_{15}$ $d_{14}$ 0	0 0 $d_{36}$
$3 \cdot m$ (4 константы)	—	$I_1$ $I_2$ $I_3$	0 $-d_{22}$ $d_{31}$	0 $d_{22}$ $d_{31}$	0 0 $d_{33}$	0 $d_{15}$ 0	$d_{15}$ 0 0	$-2d_{22}$ 0 0

## анизотропных сред в главной системе координат

Симметрия тензора	Подчиненные группы	$I_i$	$t_{11}$	$t_{22}$	$t_{33}$	$t_{23}$	$t_{31}$	$t_{12}$
$\infty . m$ (3 константы)	$6 . m$ $4 . m$	$I_1$ $I_2$ $I_3$	0 0 $d_{31}$	0 0 $d_{31}$	0 0 $d_{33}$	0 $d_{15}$ 0	$d_{15}$ 0 0	0 0 0
$2 : 2$ (3 константы)	—	$I_1$ $I_2$ $I_3$	0 0 0	0 0 0	0 0 0	$d_{14}$ 0 0	0 $d_{25}$ 0	0 0 $d_{36}$
$3 : m$ (2 константы)	—	$I_1$ $I_2$ $I_3$	$d_{11}$ $-d_{22}$ 0	$-d_{11}$ $d_{22}$ 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	$-2d_{22}$ $-2d_{11}$ 0
$3 : 2$ (2 константы)	—	$I_1$ $I_2$ $I_3$	$d_{11}$ 0 0	$-d_{11}$ 0 0	0 0 0	$d_{14}$ 0 0	0 $-d_{14}$ 0	0 $-2d_{11}$ 0
$\bar{4} . m$ (2 константы)	—	$I_1$ $I_2$ $I_3$	0 0 0	0 0 0	0 0 0	$d_{14}$ 0 0	0 $d_{14}$ 0	0 0 $d_{36}$
$\infty : 2$ (1 константа)	$6 : 2$ $4 : 2$	$I_1$ $I_2$ $I_3$	0 0 0	0 0 0	0 0 0	$d_{14}$ 0 0	0 $-d_{14}$ 0	0 0 0
$m . 3 : m$ (1 константа)	—	$I_1$ $I_2$ $I_3$	$d_{11}$ 0 0	$-d_{11}$ 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 $-2d_{11}$ 0
$3\bar{4}$ (1 константа)	$3/2$	$I_1$ $I_2$ $I_3$	0 0 0	0 0 0	0 0 0	$d_{14}$ 0 0	0 $d_{14}$ 0	0 0 $d_{14}$

весьма близок к тому, что получается для тензоров  $d_{ik}$ ; вся разница сводится к тому, что в пяти группах, где в последних столбцах тензора  $d_{ik}$  встречаются двойки, в тензорах  $e_{ik}$  этих двоек нет.

**Частные случаи пьезоэлектрического эффекта кварца.** Кварц кристаллизуется в группе 3:2, не имеющей элементов симметрии

второго рода (центра, плоскостей, зеркальных осей); поэтому различают две энантиоморфных модификации кварца: правую и левую. Для правого кварца принимают *правую систему координат*, для левого — левую (рис. 356). За главные оси берут ось третьего порядка  $X_3$  (оптическая ось), одну из осей второго порядка  $X_2$  (электрическая ось) и нормаль  $X_1$  к обеим указанным осям (механическая ось).

Из табл. 46 видно, что при установке кварца по главным осям

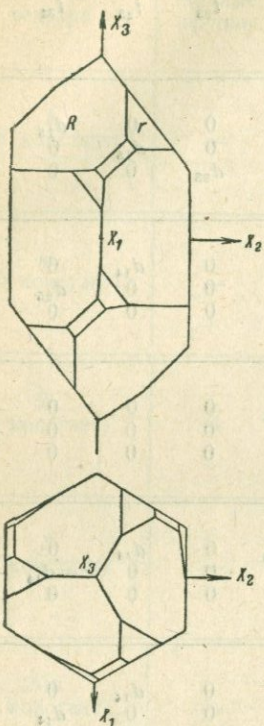


Рис. 356. Правая система координат в правом кварце. На положительном конце оси  $X_1$  возникают положительные заряды при растяжении.

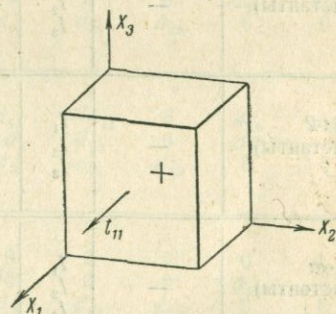


Рис. 357. На грани единичного кубика кварца, обращенной в положительную сторону электрической оси  $X_1$ , возникают положительные заряды при растяжении.

зависимость пьезоэффекта от механического напряжения имеет вид:

	$t_{11}$	$t_{22}$	$t_{33}$	$t_{23}$	$t_{31}$	$t_{12}$
$I_1$	$d_{11}$	$-d_{11}$	0	$d_{14}$	0	0
$I_2$	0	0	0	0	$-d_{14}$	$-2d_{11}$
$I_3$	0	0	0	0	0	0

(54)

или в обычной форме:

$$\begin{aligned}
 I_1 &= d_{11}t_{11} - d_{11}t_{22} + d_{14}t_{23} \\
 I_2 &= -d_{14}t_{31} - 2d_{11}t_{12} \\
 I_3 &= 0.
 \end{aligned}$$
(54')

Из уравнений (54) и (54') видно, что при любом однородном механическом напряжении компонента интенсивности поляризации по оси  $X_3$  всегда равна нулю; это означает, что направление поляризации кварца всегда лежит в плоскости  $X_1X_2$ .

Экспериментальные значения  $d_{11}$  и  $d_{14}$  в абсолютной электростатической системе, полученные различными авторами, лежат в следующих пределах:

$$d_{11} = \text{от } 6.27 \cdot 10^{-8} \text{ до } 6.94 \cdot 10^{-8};$$

$$d_{14} = \text{от } -1.45 \cdot 10^{-8} \text{ до } -1.925 \cdot 10^{-8}.$$

Если кварц находится под действием одного положительного растягивающего нормального напряжения  $t_{11}$ , действующего вдоль оси  $X_1$ , то уравнения (54') принимают форму:

$$I_1 = d_{11}t_{11},$$

$$I_2 = 0,$$

$$I_3 = 0.$$

Весь пьезоэлектрический эффект  $I$  в данном случае определяется одной компонентой  $I_1$ :

$$I = I_1 = d_{11}t_{11}.$$

Последнее равенство показывает, что единичный кубик кварца в указанных условиях получит заряды только на гранях перпендикулярных к оси  $X_1$  (рис. 357). Так как при положительных  $d_{11}$  и  $t_{11}$  интенсивность поляризации  $I_1$  тоже положительна, то положительно заряженная сторона кубика должна быть обращена в положительную сторону оси  $X_1$ .

От единичного кубика перейдем к рассмотрению прямоугольного параллелепипеда с ребрами  $a, b, c$ , параллельными осям  $X_1, X_2, X_3$ . Пусть параллелепипед, как и в предыдущем случае, подвержен действию растягивающего усилия  $F_1$  вдоль электрической оси  $X_1$ . В этом случае:

$$t_{11} = \frac{F_1}{bc}; \quad I = \frac{F_1}{bc} \cdot d_{11}.$$

Так как  $I$  направлено перпендикулярно к граням  $bc$ , то  $I$  численно равно плотности зарядов  $\sigma$  (43). Полный заряд  $e$  на одной из двух параллельных граней  $bc$  будет в  $bc$  раз больше, т. е.

$$e = F_1 \cdot d_{11}.$$

Последнее равенство выражает известный закон Кюри, утверждающий, что в указанных условиях величина заряда  $e$  зависит только от общего усилия  $F_1$ , но не от размеров  $a, b, c$ .

Рассмотрим случай растяжения-сжатия кварца вдоль механической оси  $X_2$ . Из всех компонент напряжения теперь только  $t_{22}$  не равна

нулю. Уравнения (54') дают:

$$\begin{aligned} I_1 &= -d_{11}t_{22}, \\ I_2 &= 0, \\ I_3 &= 0. \end{aligned} \quad (56)$$

Так как  $I_2 = I_3 = 0$ , то  $I = I_1$ ; поляризация, как и в предыдущем случае, направлена по электрической оси; заряды возникают на тех же гранях единичного кубика, но знаки зарядов будут обратны; например, при положительном  $t_{22}$  на стороне кубика, обращенной в положительную сторону оси  $X_1$ , образуются отрицательные заряды, тогда как в ранее разобранном случае при положительном  $t_{11}$  на той же грани возникали отрицательные заряды.

Переходя к параллелепипеду  $abc$ , на который действует растягивающее или сжимающее усилие  $F_2$  вдоль оси  $X_2$ , будем иметь:

$$t_{22} = \frac{F_2}{ac}; \quad I_1 = I = -d_{11} \frac{F_2}{ac}.$$

Если плотность зарядов на грани  $bc$  есть  $\sigma = I$ , то общий заряд  $e$  будет равен:

$$e = I \cdot bc = -d_{11} F_2 \frac{bc}{ac} = -d_{11} F_2 \frac{b}{a}. \quad (57)$$

Уравнение (57) выражает второй закон Кюри, утверждающий, что на этот раз заряд  $e$  определяется не только усилием  $F_2$ , но и размерами параллелепипеда.

Если кварцевый кубик подвергается всестороннему равномерному давлению, то  $t_{11} = t_{22} = t_{33}$ ; остальные компоненты напряжения равны нулю. Уравнения (54') дают

$$I_1 = I_2 = I_3 = 0,$$

т. е. изменение внешнего давления не вызывает пьезоэлектрического эффекта. Этот вывод не распространяется на кристаллы, имеющие особые полярные направления, т. е., например, на турмалин.

**Вычисление пьезоэлектрического эффекта произвольно ориентированной кристаллической пластинки.** Пусть произвольно ориентированная кристаллическая пластинка, имеющая форму прямоугольного параллелепипеда, подвергается действию сжимающего или растягивающего усилия вдоль одного из ее ребер; определим плотность зарядов, образующихся при этом на грани, перпендикулярной к направлению приложенного усилия. Примем направление ребра пластинки, вдоль которого действует усилие, за ось  $X'_3$ ; направления двух других ребер пластинки — за оси  $X'_1$ ,  $X'_2$ . Сделанные предположения означают, что из всех компонент напряжения  $t_{ik}$ , отнесенных к системе координат  $X'_1, X'_2, X'_3$ , только  $t'_{33}$  не равно нулю. Применяя формулы преобразования (14) и учитывая

только что сказанное, будем иметь:

$$\begin{aligned} t_{11} &= c_{13}^2 t'_{33}; & t_{22} &= c_{23}^2 t'_{33}; & t_{33} &= c_{33}^2 t'_{33}; \\ t_{23} &= c_{23} c_{33} t'_{33}; & t_{31} &= c_{33} c_{13} t'_{33}; & t_{12} &= c_{13} c_{23} t'_{33}. \end{aligned} \quad (58)$$

Уравнения (52) теперь принимают следующий вид:

$$\begin{array}{c|cccccc} & c_{13}^2 t'_{33} & c_{23}^2 t'_{33} & c_{33}^2 t'_{33} & c_{23} c_{33} t'_{33} & c_{33} c_{13} t'_{33} & c_{13} c_{23} t'_{33} \\ \hline I_1 & d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ I_2 & d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ I_3 & d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{array} \quad (59)$$

Вычислим интенсивность поляризации  $I'_3$  в направлении оси  $X'_3$ . Эта величина, очевидно, равна сумме проекций величин  $I_1, I_2, I_3$  на ось  $X'_3$

$$I'_3 = I_1 c_{13} + I_2 c_{23} + I_3 c_{33}. \quad (60)$$

Так как вектор  $I'_3$  направлен перпендикулярно к одной из граней пластинки, то плотность зарядов  $\sigma$  на этой грани должна быть численно равна  $I'_3$ :

$$\sigma = I'_3. \quad (61)$$

Этим и решается поставленная нами выше задача.

Применим это решение к кварцевой пластинке, вырезанной параллельно оптической оси  $X_3$  и под углом в  $45^\circ$  к электрической и механической осям  $X_1$  и  $X_2$  (рис. 358). Составляем схему косинусов:

$$\begin{array}{c|ccc} & X'_1 & X'_2 & X'_3 \\ \hline X_1 & 0 & -\frac{\sqrt{2}}{2} & -\frac{\sqrt{2}}{2} \\ X_2 & 0 & \frac{\sqrt{2}}{2} & -\frac{\sqrt{2}}{2} \\ X_3 & 1 & 0 & 0 \end{array}$$

Уравнения (54) и (59) принимают вид:

$$\begin{array}{c|cccccc} & \frac{1}{2} t'_{33} & \frac{1}{2} t'_{33} & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} t'_{33} \\ \hline I_1 & d_{11} & -d_{11} & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ I_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{14} & -2d_{11} \\ I_3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{array}$$

или в обычной форме:

$$\begin{aligned} I_1 &= 0, \\ I_2 &= -d_{11} t'_{33}, \\ I_3 &= 0. \end{aligned}$$

Плотность зарядов на грани, перпендикулярной к направлению направления  $t'_{33}$ , согласно с формулами (60) и (61), будет равна:

$$\sigma = \frac{\sqrt{2}}{2} d_{11} t'_{33}.$$

Вычислим еще для сегнетовой соли интенсивность поляризации  $I_1$  вдоль оси  $X_1$  (иначе ось  $a$ ), если пластинка вырезана перпендикулярно к оси  $X_1$  одной гранью и под углами  $45^\circ$  к осям  $X_2$  и  $X_3$  (иначе оси  $b$  и  $c$ ) двумя другими гранями и если растягивающее или сжимающее усилие направлено перпендикулярно к одной из этих двух последних граней (рис. 359).

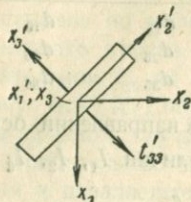


Рис. 358. Расположение главных (старых) и новых осей в пластинке, вырезанной под углом в  $45^\circ$  к осям  $X_1$  и  $X_2$  и параллельно оси  $X_3$ . Растягивающее напряжение  $t'_{33}$  действует в направлении  $X'_3$ .

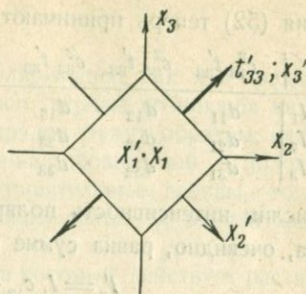


Рис. 359. Растяжение препарата сегнетовой соли в направлении биссектрисы угла  $X_2X_3$ .

Сегнетова соль кристаллизуется в группе 2:2, поэтому уравнения зависимости интенсивности поляризации от напряжений имеют при установке кристалла по главным осям следующий вид:

	$t_{11}$	$t_{22}$	$t_{33}$	$t_{23}$	$t_{31}$	$t_{12}$
$I_1$	0	0	0	$d_{14}$	0	0
$I_2$	0	0	0	0	$d_{25}$	0
$I_3$	0	0	0	0	0	$d_{36}$

(62)

Составляем схему косинусов:

	$X'_1$	$X'_2$	$X'_3$
$X_1$	1	0	0
$X_2$	0	$\frac{\sqrt{2}}{2}$	$\frac{\sqrt{2}}{2}$
$X_3$	0	$-\frac{\sqrt{2}}{2}$	$\frac{\sqrt{2}}{2}$

Подставляя значения этих косинусов в уравнения (59) и далее в уравнения (62), будем иметь:

	0	$\frac{1}{2} t'_{33}$	$\frac{1}{2} t'_{33}$	$\frac{1}{2} t'_{33}$	0	0
$I_1$	0	0	0	$d_{14}$	0	0
$I_2$	0	0	0	0	$d_{25}$	0
$I_3$	0	0	0	0	0	$d_{36}$

или в обычной форме:

$$\left. \begin{aligned} I_1 &= \frac{1}{2} d_{14} t'_{33}, \\ I_2 &= 0, \\ I_3 &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (62')$$

Этот результат интересен во многих отношениях. Прежде всего отметим, что величина  $d_{14}$ , определяющая при указанных обстоятельствах весь пьезоэлектрический эффект, весьма сильно отличается от двух других модулей  $d_{25}$  и  $d_{26}$ :

$$d_{14} = 26.4 \cdot 10^{-5}; \quad d_{25} = -165 \cdot 10^{-8}; \quad d_{26} = 35.4 \cdot 10^{-8}.$$

(в абсолютных электростатических единицах при комнатной температуре).

Далее, из уравнений (62) следует, что компонента  $I_1$  возникает только тогда, когда в кристалле есть касательное напряжение  $t_{23}$ ; последнее достигает своего максимального значения, когда растягивающее усилие  $t'_{33}$  образует с плоскостью  $X_2 X_3$ , по которой распределено напряжение  $t_{23}$ , угол в  $45^\circ$ . Эти условия как раз и соблюдаются в разобранный нами случае. С кристаллографической точки зрения важно отметить, что неполярная при обычных условиях ось  $X_1$  (одна из осей симметрии второго порядка) при сжатии или растяжении кристалла сегнетовой соли по биссектрисе между осями  $X_2$  и  $X_3$  становится полярной, так как вектор  $I = I_1$  полярен и направлен по оси  $X_1$ .

В дополнение к сказанному отметим, что ненормально большое значение величины  $d_{14}$  в кристаллах сегнетовой соли находится в тесной связи с ненормально большой диэлектрической постоянной этого вещества в том же направлении оси  $X_1$ . Пьезоэлектрический модуль  $d_{14}$ , так же как и диэлектрическая постоянная  $\epsilon_1$ , зависят от температуры, достигая больших значений в интервале между точками Кюри:  $-15^\circ$  и  $+22.5^\circ$ . Влиянию поля  $E$  на величину  $\epsilon_1$  отвечает влияние сжимающего напряжения, направленного по биссектрисе угла между  $X_2$  и  $X_3$  на модуль  $d_{14}$ . Наблюдено, что с увеличением этого напряжения  $d_{14}$  уменьшается, достигая предельного „нормального“ значения насыщения при нагрузках в 50 кг на 1 см<sup>2</sup>.

**Электрическая деформация кристаллов.** Если в электрическое поле поместить кристалл, обладающий пьезоэлектрическими свойствами, то в нем возникнут механические напряжения, которые в свою очередь вызовут его деформацию. Это явление называется обратным пьезоэлектрическим эффектом или электрической деформацией. Основные уравнения, связывающие компоненты деформации  $r_{ik}$  с компонентами напряженности электрического поля  $E_i$ , имеют для произвольной системы координат вид:

	$E_1$	$E_2$	$E_3$
$r_{11}$	$d_{11}$	$d_{21}$	$d_{31}$
$r_{22}$	$d_{12}$	$d_{22}$	$d_{32}$
$r_{33}$	$d_{13}$	$d_{23}$	$d_{33}$
$2r_{23}$	$d_{14}$	$d_{24}$	$d_{34}$
$2r_{31}$	$d_{15}$	$d_{25}$	$d_{35}$
$2r'_{12}$	$d_{16}$	$d_{26}$	$d_{36}$

(63)

Коэффициенты  $d_{ik}$  этих уравнений равны соответственным коэффициентам уравнений (52) и имеют одинаковую размерность  $\frac{\text{см}^{1/2}\text{сек}}{\text{г}^{1/2}}$ .

При переходе к главной системе координат эти уравнения претерпевают изменения в полном соответствии с ранее приведенными схемами (табл. 46). В частности, для кварца уравнения электрической деформации принимают форму:

	$E_1$	$E_2$	$E_3$	
$r_{11}$	$d_{11}$	0	0	
$r_{22}$	$-d_{11}$	0	0	
$r_{33}$	0	0	0	
$2r_{23}$	$d_{14}$	0	0	
$2r_{31}$	0	$-d_{14}$	0	
$2r_{12}$	0	$-2d_{11}$	0	

(63')

Пусть пластинка кварца, вырезанная перпендикулярно к электрической оси  $X_1$  (срез Кюри), помещена между обкладками заряженного конденсатора; направление поля  $E = E_1$  конденсатора пусть совпадает с положительным направлением оси  $X_1$ . Для этого частного случая последние формулы принимают вид:

$$\begin{aligned} r_{11} &= d_{11}E > 0, \\ r_{22} &= -d_{11}E < 0, \\ 2r_{23} &= d_{14}E < 0. \end{aligned}$$

Итак, в срезе Кюри под влиянием положительного поля  $E$  происходит расширение по оси  $X_1$ , сжатие по оси  $X_2$  и увеличение угла между осями  $X_1$  и  $X_2$ . При перемене направления поля происходит изменение знаков этих деформаций.

Если пластинка вырезана перпендикулярно к оси  $X_2$  (срез  $Y$ ), то действующей будет только компонента  $E_2 = E$  поля. Уравнения (63') принимают форму:

$$\begin{aligned} 2r_{31} &= -d_{14}E, \\ 2r_{12} &= -2d_{11}E. \end{aligned}$$

Как видно из этих уравнений, в срезе  $Y$  при указанном направлении поля возможны только деформации сдвига.

Обратный пьезоэлектрический эффект может быть выражен в форме уравнений, связывающих между собой величины  $t_{ik}$ ,  $E_p$ ,  $e_{lik}$ ; в этом случае система уравнений (63) заменяется уравнениями вида:

$$t_{ik} = e_{lik}E_l. \quad (64)$$

**Количественная характеристика обратного пьезоэлектрического эффекта.** Пусть единственный кубик кварца с ребрами, параллельными осям  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ , ориентирован осью  $X_1$  вдоль поля конденсатора. Пластинки конденсатора, плотно прилегающие к граням кубика, заряжены до разности потенциалов в 1000 V. Применяя уравнения (63'),

будем иметь:

$$E_1 = E = \frac{1000}{300} \text{ CGSE} \left( 1 \text{ V} = \frac{1}{300} \text{ CGSE} \right);$$

$$r_{11} = d_{11} E = 6.4 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{1000}{300} = 21.3 \text{ \AA};$$

$$r_{22} = -d_{11} E = -21.3 \text{ \AA};$$

$$r_{23} = d_{14} E = -1.7 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{1000}{300} = 0.012''.$$

Итак, под действием разности потенциалов в тысячи вольт единичный кубик кварца изменяется в размере на несколько десятков ангстремов и претерпевает изменение в углах в несколько сотых секунды. Если расстояние между электродами уменьшить в 10 раз, т. е. если  $d = 0.1$  см, а остальные условия оставить теми же, то  $E_1 = E = \frac{v}{d}$  увеличивается в 10 раз; во столько же раз увеличивается относительное удлинение  $r_{11}$ ; полное же удлинение, равное  $r_{11} \cdot d = \frac{r_{11}}{10}$ , очевидно, не изменится. Отсюда следует, что действительное удлинение по оси  $X_1$  в указанных условиях не зависит от толщины пластинки кварца и всецело определяется сообщаемой разностью потенциалов.

**Пьезоэлектрические поверхности и кривые.** Пьезоэлектрические свойства кристаллов могут быть наглядно представлены указательными поверхностями и кривыми, в которых радиусами-векторами служат те или иные пьезоэлектрические величины. Особый интерес представляют *поверхности продольных пьезоэффектов*. Радиусы-векторы этих поверхностей пропорциональны зарядам, образующимся на единице поверхности, перпендикулярной к растягивающему или сжимающему усилию  $t'_{33}$ , действующему вдоль радиуса-вектора; иными словами, радиусы-векторы этих поверхностей пропорциональны  $d'_{33}$ . Применяя формулы преобразования (17), можно показать, что для кварца

$$d'_{33} = d_{11} \sin^3 \rho \cos 3\varphi,$$

где  $\rho$  — полярное расстояние,  $\varphi$  — долгота подвижного конца радиуса-вектора. Сечения этой поверхности показаны на рис. 360.

**Применение пьезоэлектрических кристаллов в пьезометрии, электрометрии и электроакустике.** Пьезометрия. Благодаря существованию строгой пропорциональности между величиной механической нагрузки на пьезоэлектрический кристалл и возникающим на его поверхности зарядом, явлениями пьезоэлектричества широко пользуются для измерения механических сил, ускорений, давлений и т. д. Существуют, например, установки для измерения усилий, воспринимаемых резцами металлообрабатывающих станков; для записи давлений при взрывах в цилиндрах двигателей внутреннего сгорания или в орудийных стволах; для измерения боковых усилий, производимых вагонами и локомотивами на рельсы; для записи вибраций моторов, машин и т. д.

Электрометрия. Две тонкие посеребренные с обеих сторон кварцевые пластинки, вырезанные перпендикулярно к электрической оси  $X_1$ , склеивают между собой так, чтобы электрические оси в обеих пластинках были направлены в одну сторону (рис. 361). Приготовленный таким способом кварцевый элемент может быть использован в качестве пьезоэлектрического вольтметра. Для этого один полюс измеряемого электрического напряжения подводится к внешним обкладкам

элемента, другой — к внутренним обкладкам. Под действием электрического напряжения одна из пластинок элемента расширяется по длине, т. е. по оси  $X_2$ , другая — сжимается, вследствие чего весь препарат изгибается. Изгиб передается с помощью рычагов стрелке, по отклонению которой можно определить электрическое напряжение. Описанный кварцевый элемент может быть использован также и для устройства осциллографа, т. е. прибора для записи электрических колебаний.

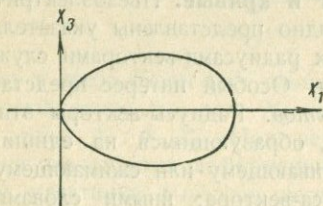
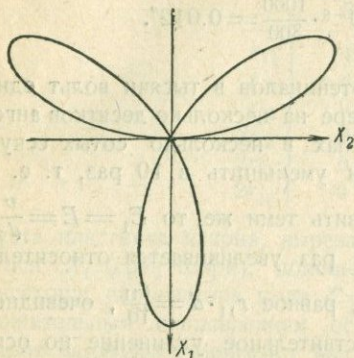


Рис. 360. Сечения пьезоэлектрической поверхности ( $d'_{33}$ ) продольных пьезоэлектрических эффектов.

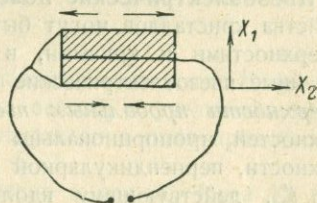


Рис. 361. Двойная кварцевая пластинка, работающая на изгиб.

Микрофоны и адапторы. Пьезоэлектрический микрофон состоит из мембраны, воспринимающей звуковые колебания, и кристаллического элемента из пластинок сегнетовой соли, преобразующего механические колебания мембраны в электрические; последние усиливаются, передаются на большие расстояния и снова преобразуются в звуковые колебания.

Пьезоэлектрические адапторы служат для воспроизведения звука, записанного на граммофонную пластинку. Механические колебания иглы преобразуются адаптором с пьезоэлектрическим элементом из сегнетовой соли в электрические колебания, которые поступают в радиоприемник, где они после надлежащего усиления снова преобразуются в звук.

Применение пьезокварцевых пластинок для стабилизации радиочастот. Мы видели, что пьезокварцевая пластинка деформируется

под влиянием постоянного электрического поля. В переменном поле пластинка будет деформироваться периодически, т. е. совершать колебания. Если переменное электрическое поле колеблется в такт с собственными колебаниями пластинки, то наступает резонанс. При малых деформациях кварц может считаться абсолютно упругим телом; поэтому пьезокварцевые пластинки могут совершать при резонансе с колебаниями электрического поля незатухающие колебания. Как ни малы резонансные амплитуды колебаний кварца, они все же в тысячи раз больше смещений в постоянном электрическом поле. Колеблущаяся кварцевая пластинка в свою очередь является генератором электрических колебаний. Обладая подобно камертону высокой устойчивостью частоты, пьезокварцевая пластинка в известных условиях оказывает стабилизирующее действие на первичный источник электрических колебаний. В так называемых *стандартах частоты*, снабженных пьезокварцевой пластинкой особого („косого“) среза, частота сохраняется постоянной с точностью до единицы на 10 миллионов, что отвечает 1 сек. на 120 дней. В настоящее время почти все радиостанции снабжены для поддержания постоянной частоты (длины волны) пьезокварцевыми стабилизаторами. Пьезокварцевые пластинки находят себе применение также для устройства *кварцевых часов* большой точности; ошибка таких часов имеет порядок  $\pm 0.0005$  сек. в день. Применение кварцевых пластинок для стабилизации было впервые осуществлено Кэди в 1922 г.

**Применение пьезокварца для подводной сигнализации.** Собственная частота  $f$  пьезокварцевой пластинки, вырезанной перпендикулярно к электрической оси  $X_1$ , вычисляется по формуле:

$$f = \frac{1}{2a} \sqrt{\frac{c_{11}}{\rho}}, \quad (65)$$

где  $a$  — толщина пластинки в направлении оси  $X_1$ ;  $c_{11} = 85 \cdot 1 \cdot 10^{-10}$  дин/см<sup>2</sup> — упругая константа кварца в том же направлении;  $\rho$  — плотность кварца. Собственная частота пьезокварцевой пластинки толщиной в 1 мм, вычисленная по этой формуле, равна примерно 1 000 000 Hz. Механические колебания столь высокой частоты не воспринимаются ухом, так как наибольшая слышимая частота не превосходит 20 000 Hz и являются предметом изучения ультразвуки.

Коэффициент поглощения ультразвука, излучаемого колеблющейся пьезокварцевой пластинкой и проходящего через данную среду, вычисляется по формуле:

$$a = \frac{8}{3} \frac{\pi^2 \eta}{\lambda^2 v \rho}, \quad (66)$$

где  $\eta$  — коэффициент вязкости среды,  $\lambda$  — длина ультразвуковой волны,  $v$  — скорость ультразвука,  $\rho$  — плотность среды. Воздух, обладающий малой плотностью, практически является непроводником ультразвука, тогда как, например, вода и трансформаторное масло могут передавать ультразвуки на значительные расстояния.

Из теории диффракции волн следует, что круглый поршневой излучатель направляет акустические волны коническим пучком, половинный угол  $\theta$  которого вычисляется по приближенной формуле:

$$\sin \theta = 0.61 \frac{\lambda}{R},$$

где  $\lambda$  — длина акустической волны,  $R$  — радиус излучателя.

Применяя эту формулу, можно легко видеть, что направленное излучение легко осуществляется с помощью малых излучателей при малых длинах волн, т. е. в случае применения ультразвуков, и встречается большие трудности тогда, когда приходится иметь дело с длинными волнами слышимого звука и соответственными излучателями огромных размеров.

Важно отметить, что интенсивность ультразвуков, получаемых с помощью пьезокварцевых пластин, может достигать значений 10 W на 1 см<sup>2</sup>, превосходя интенсивность звука орудия примерно в 10 000 раз.

Все указанные обстоятельства сделали возможным применение ультразвука для подводной сигнализации, измерения глубин моря (Ланжевэн в 1918 г.) и обнаружения подводных препятствий мореплаванию. Применяемые для этих целей пьезокварцевые излучатели должны иметь возможно большой диаметр, например 25 см. Так как в природе не встречается однородный и однокристалльный кварц таких размеров, чтобы из него можно было изготовить пластинку столь большой площади, то для целей подводной сигнализации приходится изготовлять мозаичные излучатели, составленные из маленьких пластинок, ориентированных своими осями параллельно друг другу. Такие мозаики, толщиной около 2 мм, заклеиваются между стальными дисками толщиной около 30 мм. Так как скорость звука в кварце и стали приблизительно равны друг другу, то вся система может колебаться как одна пьезокварцевая мозаика толщиной 6.2 см и излучать ультразвук с частотой порядка 38 000 Hz.

Ультраакустический приемник состоит из такой же пьезокварцевой мозаики; последняя преобразует воспринимаемые ею ультразвуковые колебания в электрические, которые поступают в радиоприемное устройство. Для измерения глубин и обнаружения подводных скал приемник снабжается устройством для записи времени, потребного для прохождения ультразвука от излучателя до дна моря или до подводной скалы и обратно до приемника.

**Применение пьезокварца для обнаружения пороков металла.** Однородный металл является очень хорошим проводником ультразвуков. Если же в металле имеются пустоты, трещины и другие пороки, то ультразвуковые волны претерпевают в соответствующих местах отражение и поглощение; это делает возможным применение ультразвуков для обнаружения пороков металла (С. Я. Соколов, 1929 г.). Пьезокварцевые дефектоскопы состоят из кварцевого излучателя, прижимаемого с помощью промежуточного слоя трансформаторного масла к исследуемому металлу. В месте выхода ультразвуковых лучей помещается сосудик с маслом; прошедшие через металл ультразвуко-

вые лучи вызывают движения на поверхности масла, легко наблюдаемые в отраженном свете. Отсутствие движений свидетельствует о том, что на пути ультразвуковых лучей встречаются дефекты металла.

**Диффракция света в колеблющемся кристалле.** Если на колеблющуюся пьезокварцевую пластинку поместить кубик, изготовленный из какого-либо прозрачного кристалла, то через этот кубик будут проходить ультразвуковые волны, вызывая в нем периодические изменения показателя преломления. Чередующиеся слои кристалла с большим и меньшим показателями преломления образуют диффракционную решетку. Пропуская вдоль слоев этой решетки параллельный пучок света, получаемый от точечного источника света с помощью линзы (Шеффер и Бергман, 1934 г.), увидим после фокусировки света на экран диффракционную картину (рис. 362), напоминающую диаграмму Лауэ. Измеряя радиусы-векторы диффракционных картин, можно путем несложных вычислений получить с достаточной точностью адиабатические упругие постоянные исследуемого кристалла (стр. 320).

**Влияние колебаний кристалла на его двупреломление.** В прозрачных кристаллах и аморфных телах возникает добавочное двойное преломление лучей света под влиянием упругих деформаций; аналогичные явления должны наблюдаться и при периодической деформации кристаллов, т. е. при колебаниях. Если поместить кварцевую пластинку, вырезанную параллельно оптической оси, в диагональном положении (стр. 374) между скрещенными николями, то такая система будет пропускать свет вследствие существования естественного двойного преломления в кварце. Свет погаснет, если между николями поместить вторую кварцевую пластинку, тождественную первой, в таком положении, чтобы оптические оси обеих пластинок образовали прямой угол, находясь одновременно в плоскостях, перпендикулярных к направлению лучей света. Если теперь возбудить колебания в одной из пластинок, то свет опять пройдет через второй николь. Исследуя прошедший свет с помощью вращающегося зеркала, можно убедиться в том, что лучи пульсируют с удвоенной частотой подаваемого на кварцевую пластинку переменного электрического напряжения. Пульсация света, получаемая этим способом, может быть использована для самых разнообразных целей и, в частности, для измерения скорости света, в телевидении и т. д.

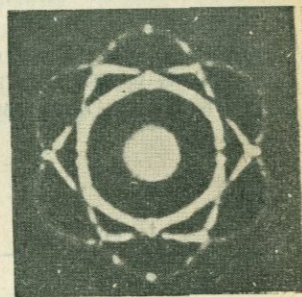


Рис. 362. Диффракция света в колеблющемся кварце.

## УПРУГОСТЬ КРИСТАЛЛОВ

**Историческое введение.** Начало формальной теории упругости кристаллов, основанной на представлении непрерывности и анизотропии кристаллов, было положено трудами Коши (1822—1829 гг.), который показал, что эта теория может быть построена путем простого обоб-

щения установленного Гуком в 1660 г. опытным путем закона пропорциональности между механическим напряжением и вызываемой им деформацией. Грин (1839 г.), исходя из представления о консервативности деформирующих сил, показал, что 36 независимых констант уравнений Коши могут быть редуцированы до 21. Томсон, пользуясь законами термодинамики, установил окончательно (1855 г.), что сведения 36 констант к 21 законно только для изотермической или адиабатической деформаций. Именно с этими случаями чаще всего приходится встречаться на практике. Полное изложение теории дано в „Учебнике кристаллофизики“ Фогта (1910 г.).

**Обобщенный закон Гука.** Теория упругости кристаллов строится на предположении, что компоненты  $t_{ik}$  тензора напряжений связаны линейными зависимостями с компонентами  $r_{lm}$  тензора деформаций. В самом общем виде совокупность линейных уравнений, выражающих зависимость  $t$  от  $r$ , имеет вид:

$$t_{ik} = c_{iklm} r_{lm} \quad (i, k, l, m = 1, 2, 3) \quad (67)$$

или

	$r_{11}$	$r_{22}$	$r_{33}$	$r_{23}$	$r_{32}$	$r_{31}$	$r_{13}$	$r_{12}$	$r_{21}$
$t_{11}$	$c_{1111}$	$c_{1122}$	$c_{1133}$	$c_{1123}$	$c_{1132}$	$c_{1131}$	$c_{1113}$	$c_{1112}$	$c_{1121}$
$t_{22}$	$c_{2211}$	$c_{2222}$	$c_{2233}$	$c_{2223}$	$c_{2232}$	$c_{2231}$	$c_{2213}$	$c_{2212}$	$c_{2221}$
$t_{33}$	$c_{3311}$	$c_{3322}$	$c_{3333}$	$c_{3323}$	$c_{3332}$	$c_{3331}$	$c_{3313}$	$c_{3312}$	$c_{3321}$
$t_{23}$	$c_{2311}$	$c_{2322}$	$c_{2333}$	$c_{2323}$	$c_{2332}$	$c_{2331}$	$c_{2313}$	$c_{2312}$	$c_{2321}$
$t_{32}$	$c_{3211}$	$c_{3222}$	$c_{3233}$	$c_{3223}$	$c_{3232}$	$c_{3231}$	$c_{3213}$	$c_{3212}$	$c_{3221}$
$t_{31}$	$c_{3111}$	$c_{3122}$	$c_{3133}$	$c_{3123}$	$c_{3132}$	$c_{3131}$	$c_{3113}$	$c_{3112}$	$c_{3121}$
$t_{13}$	$c_{1311}$	$c_{1322}$	$c_{1333}$	$c_{1323}$	$c_{1332}$	$c_{1331}$	$c_{1313}$	$c_{1312}$	$c_{1321}$
$t_{12}$	$c_{1211}$	$c_{1222}$	$c_{1233}$	$c_{1223}$	$c_{1232}$	$c_{1231}$	$c_{1213}$	$c_{1212}$	$c_{1221}$
$t_{21}$	$c_{2111}$	$c_{2122}$	$c_{2133}$	$c_{2123}$	$c_{2132}$	$c_{2131}$	$c_{2113}$	$c_{2112}$	$c_{2121}$

Принимая во внимание равенства (стр. 272)

$$t_{ik} = t_{ki}; \quad r_{lm} = r_{ml}$$

и применяя более употребительные, но менее удобные в вопросах преобразования тензоров двухзначные индексы, уравнения (68) можно переписать в сокращенной форме:

	$r_{11}$	$r_{22}$	$r_{33}$	$2r_{23}$	$2r_{31}$	$2r_{12}$
$t_{11}$	$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{13}$	$c_{14}$	$c_{15}$	$c_{16}$
$t_{22}$	$c_{21}$	$c_{22}$	$c_{23}$	$c_{24}$	$c_{25}$	$c_{26}$
$t_{33}$	$c_{31}$	$c_{32}$	$c_{33}$	$c_{34}$	$c_{35}$	$c_{36}$
$t_{23}$	$c_{41}$	$c_{42}$	$c_{43}$	$c_{44}$	$c_{45}$	$c_{46}$
$t_{31}$	$c_{51}$	$c_{52}$	$c_{53}$	$c_{54}$	$c_{55}$	$c_{56}$
$t_{12}$	$c_{61}$	$c_{62}$	$c_{63}$	$c_{64}$	$c_{65}$	$c_{66}$

Сопоставляя обе формы уравнений между собой, легко найти соотношения между константами упругости с двухзначными и четырех-

значными индексами, например:

$$\begin{aligned} c_{11} &= c_{1111}; & c_{12} &= c_{1122}; & c_{14} &= c_{1123} = c_{1132}; \\ c_{42} &= c_{2322}; & c_{44} &= c_{2323} & \text{и т. д.} \end{aligned} \quad (70)$$

Благодаря существованию равенства

$$c_{no} = c_{on} \quad (n, o = 1, 2, 3, 4, 5, 6), \quad (71)$$

которое мы докажем в следующем параграфе, число констант упругости уменьшается с 36 до 21.

Уравнения (68) дают пример связи двух тензоров второго порядка  $t$  и  $r$  с помощью тензора  $s$  четвертого порядка и служат для определения компонент  $t_{ik}$ , когда известны компоненты  $r_{lm}$ . В тех случаях, когда известными считаются  $t_{ik}$ , а подлежащими определению —  $r_{lm}$  употребляются обратные уравнения, которые в самом общем виде могут быть записаны в форме:

$$r_{lm} = s_{lmik} t_{ik} \quad (i, k, l, m = 1, 2, 3), \quad (72)$$

или в развернутом виде

	$t_{11}$	$t_{22}$	$t_{33}$	$t_{23}$	$t_{31}$	$t_{12}$	
$r_{11}$	$s_{11}$	$s_{12}$	$s_{13}$	$s_{14}$	$s_{15}$	$s_{16}$	
$r_{22}$	$s_{21}$	$s_{22}$	$s_{23}$	$s_{24}$	$s_{25}$	$s_{26}$	
$r_{33}$	$s_{31}$	$s_{32}$	$s_{33}$	$s_{34}$	$s_{35}$	$s_{36}$	
$2r_{23}$	$s_{41}$	$s_{42}$	$s_{43}$	$s_{44}$	$s_{45}$	$s_{46}$	
$2r_{31}$	$s_{51}$	$s_{52}$	$s_{53}$	$s_{54}$	$s_{55}$	$s_{56}$	
$2r_{12}$	$s_{61}$	$s_{62}$	$s_{63}$	$s_{64}$	$s_{65}$	$s_{66}$	

(72')

Постоянные  $s_{no}$  носят название *модулей упругости*, которое не следует смешивать с юнговыми модулями, о которых будет речь впереди. Для последних уравнений справедливы соотношения

$$s_{no} = s_{on}. \quad (73)$$

Переход от модулей с четырьмя индексами к модулям с двумя индексами осуществляется сравнением уравнений (72) и (72'); это сравнение приводит, например, к следующим результатам

$$\begin{aligned} s_{12} &= s_{1122}; & s_{14} &= s_{1123} + s_{1132} = 2s_{1123}; & s_{42} &= s_{2322} + s_{3222} = 2s_{2322} \\ s_{55} &= s_{3131} + s_{3113} + s_{1331} + s_{1313} = 4s_{3131} = 4s_{3113} \dots \end{aligned}$$

**Энергия деформации.** Если в изотропном теле произведена деформация  $r$ , то, по закону Гука, сила  $t$ , вызвавшая эту деформацию, равна

$$t = kr,$$

где  $k$  — коэффициент пропорциональности, который в дальнейшем будем считать равным единице. Увеличение деформации на  $dr$  будет сопряжено с затратой работы —  $\delta A$ , равной произведению силы  $t$  на

деформацию  $dr$ , т. е.

$$-\delta A = r dr.$$

Полная работа  $A$  от нулевого значения деформации равна:

$$A = - \int_0^r r dr = -\frac{1}{2} r^2.$$

Для анизотропного тела, в согласии с обобщенным законом Гука, будем иметь

$$-\delta A = t_{11} dr_{11} + t_{22} dr_{22} + t_{33} dr_{33} + 2t_{23} dr_{23} + 2t_{31} dr_{31} + 2t_{12} dr_{12}. \quad (74)$$

Так как работа в идеально упругом теле зависит только от шести компонент  $r_{ik}$ , которые являются независимыми переменными, то полный дифференциал  $dA$  работы должен быть равен:

$$dA = \frac{\partial A}{\partial r_{11}} dr_{11} + \frac{\partial A}{\partial r_{22}} dr_{22} + \frac{\partial A}{\partial r_{33}} dr_{33} + \frac{\partial A}{\partial r_{23}} dr_{23} + \frac{\partial A}{\partial r_{31}} dr_{31} + \frac{\partial A}{\partial r_{12}} dr_{12}. \quad (75)$$

Сравнивая между собой выражения (74) и (75), будем иметь:

$$t_{11} = -\frac{\partial A}{\partial r_{11}}; \quad t_{22} = -\frac{\partial A}{\partial r_{22}}; \quad t_{33} = -\frac{\partial A}{\partial r_{33}}; \\ 2t_{23} = -\frac{\partial A}{\partial r_{23}}; \quad 2t_{31} = -\frac{\partial A}{\partial r_{31}}; \quad 2t_{12} = -\frac{\partial A}{\partial r_{12}}.$$

Второе дифференцирование этих выражений дает:

$$\frac{\partial t_{11}}{\partial r_{22}} = -\frac{\partial^2 A}{\partial r_{11} \partial r_{22}}; \quad \frac{\partial t_{22}}{\partial r_{11}} = -\frac{\partial^2 A}{\partial r_{22} \partial r_{11}} \text{ и т. д.} \quad (76)$$

С другой стороны, дифференцирование уравнений (69) дает:

$$\frac{\partial t_{11}}{\partial r_{22}} = c_{12}; \quad \frac{\partial t_{22}}{\partial r_{11}} = c_{21} \text{ и т. д.} \quad (77)$$

Сравнивая выражения (76) и (77) между собой, получаем:

$$c_{12} = c_{21},$$

или, в общей форме,

$$c_{no} = c_{on} \quad (n, o = 1, 2, 3, 4, 5, 6).$$

Аналогично можно доказать, что

$$s_{no} = s_{on}.$$

**Влияние симметрии на форму тензора констант и модулей упругости.** Применяя тот же метод рассуждения, которым мы пользовались для исследования влияния симметрии на форму тензоров второго и третьего порядка (стр. 271 и 303), и опираясь на формулы преобразования (17'), можно показать, что число точечных групп симметрии 322

упругости однородных сред равно 10. Среди этих групп имеются две предельных:  $m \cdot \infty : m$  и  $\infty / \infty : m$ ; к первой относится большинство гексагональных кристаллов, симметрия упругих свойств которых выражается поверхностями вращения, а также однородные анизотропные тела соответствующей симметрии, например растянутая резина; ко второй группе относятся только однородные изотропные тела, например стекло. В табл. 47 и 48 приведены все 10 форм тензоров констант и модулей упругости однородных сред.

**Деформация кристаллов при одностороннем давлении.** Применим уравнения (72') для частного случая, когда одностороннее давление  $t_{33}$  действует в направлении оси  $X_3$  на единичный кубик кварца с ребрами, параллельными главным осям  $X_1, X_2, X_3$ . Кварц принадлежит к группе минимальной симметрии (3:2). Уравнения упругости (72') в этом случае принимают вид:

	$t_{11}$	$t_{22}$	$t_{33}$	$t_{23}$	$t_{31}$	$t_{12}$	
$r_{11}$	$s_{11}$	$s_{12}$	$s_{13}$	$s_{14}$	0	0	(78)
$r_{22}$	$s_{12}$	$s_{11}$	$s_{13}$	$-s_{14}$	0	0	
$r_{33}$	$s_{13}$	$s_{13}$	$s_{33}$	0	0	0	
$2r_{23}$	$s_{14}$	$-s_{14}$	0	$s_{44}$	0	0	
$2r_{31}$	0	0	0	0	$s_{44}$	$2s_{14}$	
$2r_{12}$	0	0	0	0	$2s_{14}$	$2(s_{11} - s_{12})$	

Опытами Фогта установлены следующие значения изотермических модулей упругости кварца:

$$\begin{aligned}
 s_{11} &= 129.7 \cdot 10^{-14} \frac{\text{см}^2}{\text{дин}}; & s_{12} &= -16.6 \cdot 10^{-14} \frac{\text{см}^2}{\text{дин}}; \\
 s_{33} &= 99.0 \cdot 10^{-14}; & s_{13} &= -15.2 \cdot 10^{-14}; \\
 s_{44} &= 200.4 \cdot 10^{-14}; & s_{14} &= -43.1 \cdot 10^{-14}; \\
 & & s_{66} &= 2(s_{11} - s_{12}) = 292.6 \cdot 10^{-14}.
 \end{aligned}$$

По условию, все компоненты  $t_{ik}$ , кроме  $t_{33}$ , равны нулю; следовательно, уравнения (78) принимают форму:

$$\begin{aligned}
 r_{11} &= s_{13} t_{33}, \\
 r_{22} &= s_{13} t_{33}, \\
 r_{33} &= s_{33} t_{33}, \\
 2r_{23} &= 0, \\
 2r_{31} &= 0, \\
 2r_{12} &= 0.
 \end{aligned}$$

Из этих уравнений видно, что одностороннее давление вдоль оси  $X_3$  вызывает только изменение длин ребер кубика кварца и не вызывает сдвигов, т. е. изменения углов между ребрами. Принимая во внимание знаки величин, входящих в эти уравнения (давление, равное сжимающему усилию, отрицательно), получаем:

$$\begin{aligned}
 r_{11} &> 0, \\
 r_{22} &> 0, \\
 r_{33} &< 0,
 \end{aligned}$$

## Симметрия и форма тензоров констант упругости однородных анизотропных сред в главной системе координат

Симметрия тензора	Подчиненные группы	$t_{ik}$	$r_{11}$	$r_{22}$	$r_{33}$	$2r_{23}$	$2r_{31}$	$2r_{12}$
$\bar{2}$ (21 константа)	1	$t_{11}$ $t_{22}$ $t_{33}$ $t_{23}$ $t_{31}$ $t_{12}$	$c_{11}$ $c_{21}$ $c_{31}$ $c_{41}$ $c_{51}$ $c_{61}$	$c_{12}$ $c_{22}$ $c_{32}$ $c_{42}$ $c_{52}$ $c_{62}$	$c_{13}$ $c_{23}$ $c_{33}$ $c_{43}$ $c_{53}$ $c_{63}$	$c_{14}$ $c_{24}$ $c_{34}$ $c_{44}$ $c_{54}$ $c_{64}$	$c_{15}$ $c_{25}$ $c_{35}$ $c_{45}$ $c_{55}$ $c_{65}$	$c_{16}$ $c_{26}$ $c_{36}$ $c_{46}$ $c_{56}$ $c_{66}$
$2:m$ (13 констант)	2 $m$	$t_{11}$ $t_{22}$ $t_{33}$ $t_{23}$ $t_{31}$ $t_{12}$	$c_{11}$ $c_{12}$ $c_{13}$ $0$ $0$ $c_{16}$	$c_{12}$ $c_{22}$ $c_{23}$ $0$ $0$ $c_{26}$	$c_{13}$ $c_{23}$ $c_{33}$ $0$ $0$ $c_{36}$	$0$ $0$ $0$ $c_{44}$ $c_{45}$ $0$	$0$ $0$ $0$ $c_{45}$ $c_{55}$ $0$	$c_{16}$ $c_{26}$ $c_{36}$ $0$ $0$ $c_{66}$
$m:2:m$ (9 констант)	$2:2$ $2:m$	$t_{11}$ $t_{22}$ $t_{33}$ $t_{23}$ $t_{31}$ $t_{12}$	$c_{11}$ $c_{12}$ $c_{13}$ $0$ $0$ $0$	$c_{12}$ $c_{22}$ $c_{23}$ $0$ $0$ $0$	$c_{13}$ $c_{23}$ $c_{33}$ $0$ $0$ $0$	$0$ $0$ $0$ $c_{44}$ $0$ $0$	$0$ $0$ $0$ $0$ $c_{55}$ $0$	$0$ $0$ $0$ $0$ $0$ $c_{66}$
$\bar{6}$ (7 констант)	3	$t_{11}$ $t_{22}$ $t_{33}$ $t_{23}$ $t_{31}$ $t_{12}$	$c_{11}$ $c_{12}$ $c_{13}$ $c_{14}$ $-c_{25}$ $0$	$c_{12}$ $c_{11}$ $c_{13}$ $-c_{14}$ $c_{25}$ $0$	$c_{13}$ $c_{13}$ $c_{33}$ $0$ $0$ $0$	$c_{14}$ $-c_{14}$ $0$ $c_{44}$ $0$ $c_{25}$	$-c_{25}$ $c_{25}$ $0$ $0$ $c_{44}$ $c_{14}$	$0$ $0$ $0$ $c_{25}$ $c_{14}$ $\frac{c_{11}-c_{13}}{2}$
$4:m$ (7 констант)	$\frac{4}{4}$	$t_{11}$ $t_{22}$ $t_{33}$ $t_{23}$ $t_{31}$ $t_{12}$	$c_{11}$ $c_{12}$ $c_{13}$ $0$ $0$ $c_{16}$	$c_{12}$ $c_{11}$ $c_{13}$ $0$ $0$ $-c_{16}$	$c_{13}$ $c_{13}$ $c_{33}$ $0$ $0$ $0$	$0$ $0$ $0$ $c_{44}$ $0$ $0$	$0$ $0$ $0$ $0$ $c_{44}$ $0$	$c_{16}$ $-c_{16}$ $0$ $0$ $0$ $c_{66}$

Симметрия тензора	Подчиненные группы	$t_{ik}$	$r_{11}$	$r_{23}$	$r_{33}$	$2r_{23}$	$2r_{31}$	$2r_{12}$
$\bar{6} \cdot m$ (6 констант)	3:2 3·m	$t_{11}$	$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{13}$	$c_{13}$	0	0
		$t_{22}$	$c_{12}$	$c_{11}$	$c_{13}$	$-c_{14}$	0	0
		$t_{33}$	$c_{13}$	$c_{13}$	$c_{33}$	0	0	0
		$t_{23}$	$c_{14}$	$-c_{14}$	0	$c_{44}$	0	0
		$t_{31}$	0	0	0	0	$c_{44}$	$\frac{c_{14}}{2}$
		$t_{12}$	0	0	0	0	$c_{14}$	$\frac{c_{11}-c_{12}}{2}$
$m \cdot 4 : m$ (6 констант)	4:2 4·m 4·m	$t_{11}$	$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{13}$	0	0	0
		$t_{22}$	$c_{12}$	$c_{11}$	$c_{13}$	0	0	0
		$t_{33}$	$c_{13}$	$c_{13}$	$c_{33}$	0	0	0
		$t_{23}$	0	0	0	$c_{44}$	0	0
		$t_{31}$	0	0	0	0	$c_{44}$	0
		$t_{12}$	0	0	0	0	0	$c_{66}$
$m \cdot \infty : m$ (5 констант)	$\infty : m$	$t_{11}$	$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{13}$	0	0	0
	$\infty \cdot m$							
	$\infty : 2$	$t_{22}$	$c_{12}$	$c_{11}$	$c_{13}$	0	0	0
	$\infty$							
	$m \cdot 6 : m$	$t_{33}$	$c_{13}$	$c_{13}$	$c_{33}$	0	0	0
	$6 : m$							
	$6 \cdot m$	$t_{23}$	0	0	0	$c_{44}$	0	0
$6 : 2$								
$6$								
$m \cdot 3 : m$	$t_{31}$	0	0	0	0	$c_{44}$	0	
$3 : m$	$t_{12}$	0	0	0	0	0	$\frac{c_{11}-c_{12}}{2}$	
$\bar{6}/4$ (3 константы)	$\bar{6}/2$ $3/4$ $3/4$ $3/2$	$t_{11}$	$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{12}$	0	0	0
		$t_{22}$	$c_{12}$	$c_{11}$	$c_{12}$	0	0	0
		$t_{33}$	$c_{12}$	$c_{12}$	$c_{11}$	0	0	0
		$t_{23}$	0	0	0	$c_{44}$	0	0
		$t_{31}$	0	0	0	0	$c_{44}$	0
		$t_{12}$	0	0	0	0	0	$c_{44}$
$\infty/\infty \cdot m$ (2 константы)	$\infty/\infty$	$t_{11}$	$c$	$c_1$	$c_1$	0	0	0
		$t_{22}$	$c_1$	$c$	$c_1$	0	0	0
		$t_{33}$	$c_1$	$c_1$	$c$	0	0	0
		$t_{23}$	0	0	0	$\frac{c-c_1}{2}$	0	0
		$t_{31}$	0	0	0	0	$\frac{c-c_1}{2}$	0
		$t_{12}$	0	0	0	0	0	$\frac{c-c_1}{2}$

Симметрия и форма тензоров модулей упругости анизотропных сред  
в главной системе координат

Симметрия тензора	Подчиненные группы	$r_{ik}$	$t_{11}$	$t_{22}$	$t_{33}$	$t_{23}$	$t_{31}$	$t_{12}$
$\bar{2}$ (21 константа)	1	$r_{11}$ $r_{22}$ $r_{33}$ $2r_{23}$ $2r_{31}$ $2r_{12}$	$s_{11}$ $s_{21}$ $s_{31}$ $s_{41}$ $s_{51}$ $s_{61}$	$s_{12}$ $s_{22}$ $s_{32}$ $s_{42}$ $s_{52}$ $s_{62}$	$s_{13}$ $s_{23}$ $s_{33}$ $s_{43}$ $s_{53}$ $s_{63}$	$s_{14}$ $s_{24}$ $s_{34}$ $s_{44}$ $s_{54}$ $s_{64}$	$s_{15}$ $s_{25}$ $s_{35}$ $s_{45}$ $s_{55}$ $s_{65}$	$s_{16}$ $s_{26}$ $s_{36}$ $s_{46}$ $s_{56}$ $s_{66}$
2:m (13 констант)	2 m	$r_{11}$ $r_{22}$ $r_{33}$ $2r_{23}$ $2r_{31}$ $2r_{12}$	$s_{11}$ $s_{12}$ $s_{13}$ 0 0 $s_{16}$	$s_{12}$ $s_{22}$ $s_{23}$ 0 0 $s_{26}$	$s_{13}$ $s_{23}$ $s_{33}$ 0 0 $s_{36}$	0 0 0 $s_{44}$ $s_{45}$ 0	0 0 0 $s_{45}$ $s_{55}$ 0	$s_{16}$ $s_{26}$ $s_{36}$ 0 0 $s_{66}$
m:2:m (9 констант)	2:2 2:m	$r_{11}$ $r_{22}$ $r_{33}$ $2r_{23}$ $2r_{31}$ $2r_{12}$	$s_{11}$ $s_{12}$ $s_{13}$ 0 0 0	$s_{12}$ $s_{22}$ $s_{23}$ 0 0 0	$s_{13}$ $s_{23}$ $s_{33}$ 0 0 0	0 0 0 $s_{44}$ 0 0	0 0 0 0 $s_{55}$ 0	0 0 0 0 0 $s_{66}$
$\bar{6}$ (7 констант)	3	$r_{11}$ $r_{22}$ $r_{33}$ $2r_{23}$ $2r_{31}$ $2r_{12}$	$s_{11}$ $s_{12}$ $s_{13}$ $s_{14}$ $-s_{25}$ 0	$s_{12}$ $s_{11}$ $s_{13}$ $-s_{14}$ $s_{25}$ 0	$s_{13}$ $s_{13}$ $s_{33}$ 0 0 0	$s_{14}$ $-s_{14}$ 0 $s_{44}$ 0 $2s_{25}$	$-s_{25}$ $s_{25}$ 0 0 $s_{44}$ $2s_{14}$	0 0 0 $2s_{25}$ $2s_{14}$ $2(s_{11}-s_{12})$
4:m (7 констант)	4 4	$r_{11}$ $r_{22}$ $r_{33}$ $2r_{23}$ $2r_{31}$ $2r_{12}$	$s_{11}$ $s_{12}$ $s_{13}$ 0 0 $s_{16}$	$s_{12}$ $s_{11}$ $s_{13}$ 0 0 $-s_{16}$	$s_{13}$ $s_{13}$ $s_{33}$ 0 0 0	0 0 0 $s_{44}$ 0 0	0 0 0 0 $s_{44}$ 0	$s_{16}$ $-s_{16}$ 0 0 0 $s_{66}$

Симметрия тензора	Подчиненные группы	$r_{ik}$	$t_{11}$	$t_{22}$	$t_{33}$	$t_{33}$	$t_{31}$	$t_{12}$
$\bar{6} \cdot m$ (6 констант)	3 : 2 3 · m	$r_{11}$ $r_{22}$ $r_{33}$ $2r_{23}$ $2r_{31}$ $2r_{12}$	$s_{11}$ $s_{12}$ $s_{13}$ $s_{14}$ 0 0	$s_{12}$ $s_{11}$ $s_{13}$ $-s_{14}$ 0 0	$s_{13}$ $s_{13}$ $s_{33}$ 0 0 0	$s_{14}$ $-s_{14}$ $s_{33}$ 0 0 0	0 0 0 0 $s_{44}$ $2s_{14}$	0 0 0 0 0 $2s_{14}$ $2(s_{11}-s_{12})$
$m \cdot 4 : m$ (6 констант)	4 : 2 4 · m 4 · m	$r_{11}$ $r_{22}$ $r_{33}$ $2r_{23}$ $2r_{31}$ $2r_{12}$	$s_{11}$ $s_{12}$ $s_{13}$ 0 0 0	$s_{12}$ $s_{11}$ $s_{13}$ 0 0 0	$s_{13}$ $s_{13}$ $s_{33}$ 0 0 0	0 0 0 $s_{44}$ 0 0	0 0 0 0 $s_{44}$ 0	0 0 0 0 0 $s_{66}$
$m \cdot \infty : m$ (5 констант)	$\infty : m$ $\infty \cdot m$ $\infty : 2$ $\infty$ $m \cdot 6 : m$ 6 : m 6 · m 6 : 2 6 $m \cdot 3 : m$ 3 : m	$r_{11}$ $r_{22}$ $r_{33}$ $2r_{23}$ $2r_{31}$ $2r_{12}$	$s_{11}$ $s_{12}$ $s_{13}$ 0 0 0	$s_{12}$ $s_{11}$ $s_{13}$ 0 0 0	$s_{13}$ $s_{13}$ $s_{33}$ 0 0 0	0 0 0 $s_{44}$ 0 0	0 0 0 0 $s_{44}$ 0	0 0 0 0 0 $2(s_{11}-s_{12})$
$\bar{6}/4$ (3 константы)	$\bar{6}/2$ $3/\bar{4}$ $3/4$ $3/2$	$r_{11}$ $r_{22}$ $r_{33}$ $2r_{23}$ $2r_{31}$ $2r_{12}$	$s_{11}$ $s_{12}$ $s_{12}$ 0 0 0	$s_{12}$ $s_{11}$ $s_{12}$ 0 0 0	$s_{12}$ $s_{12}$ $s_{11}$ 0 0 0	0 0 0 $s_{44}$ 0 0	0 0 0 0 $s_{44}$ 0	0 0 0 0 0 $s_{44}$
$\infty/\infty \cdot m$ (2 константы)	$\infty/\infty$	$r_{11}$ $r_{22}$ $r_{33}$ $2r_{23}$ $2r_{31}$ $2r_{12}$	$s$ $s_1$ $s_1$ 0 0 0	$s_1$ $s$ $s_1$ 0 0 0	$s_1$ $s_1$ $s$ 0 0 0	0 0 0 $2(s-s_1)$ 0 0	0 0 0 0 $2(s-s_1)$ 0	0 0 0 0 0 $2(s-s_1)$

т. е. кубик кварца должен в указанных условиях укоротиться по оси  $X_3$  и одинаково расшириться по осям  $X_1$  и  $X_2$ . Другими словами, кварц при сжатии вдоль оси  $X_3$  будет вести себя, как изотропное тело.

Иначе будет обстоять дело, если кубик кварца будет подвергнут сжатию вдоль оси  $X_1$  или вдоль оси  $X_2$ . В этих случаях будем иметь:

$$\begin{aligned} r_{11} &= s_{11}t_{11} < 0, & r_{11} &= s_{12}t_{22} > 0, \\ r_{22} &= s_{12}t_{11} > 0, & r_{22} &= s_{11}t_{22} < 0, \\ r_{33} &= s_{13}t_{11} > 0, & r_{33} &= s_{13}t_{22} > 0, \\ 2r_{23} &= s_{14}t_{11} > 0, & 2r_{23} &= -s_{14}t_{22} < 0, \\ 2r_{31} &= 0, & 2r_{31} &= 0, \\ 2r_{12} &= 0, & 2r_{12} &= 0. \end{aligned}$$

Как видно из этих уравнений, кварц при сжатии по оси  $X_1$  должен укоротиться вдоль оси  $X_1$  и расшириться по осям  $X_2$  и  $X_3$ , но это расширение не будет одинаково; кроме того, должно произойти уменьшение угла между ребрами параллельными осям  $X_2$  и  $X_3$  ( $2r_{23}$  положительно).

При сжатии кварцевого кубика по оси  $X_2$  происходит его укорочение по этой оси и удлинение по осям  $X_1$  и  $X_3$  и увеличение угла между ребрами, параллельными осям  $X_2$  и  $X_3$ .

Подводя итог трем рассмотренным случаям деформации кварца под влиянием одностороннего давления, можно сказать, что при сжатии кварца по оси  $X_3$  шар, мысленно вписанный в кубик кварца, превращается в сплюснутый по оси  $X_3$  эллипсоид вращения; при сжатии по осям  $X_1$  и  $X_2$  шар превращается в трехосный эллипсоид.

#### Деформация кристаллов под действием всестороннего давления.

Мы рассмотрим этот случай деформации также на примере единичного кубика кварца с ребрами, параллельными осям  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ . Всестороннее гидростатическое давление действует на все грани кубика одинаково, следовательно,

$$t_{11} = t_{22} = t_{33} = \pi < 0;$$

оно направлено нормально к граням, поэтому касательные напряжения равны нулю:

$$t_{23} = t_{31} = t_{12} = 0.$$

Уравнения (78) принимают вид:

$$\begin{aligned} r_{11} &= (s_{11} + s_{12} + s_{13}) \pi < 0, \\ r_{22} &= (s_{12} + s_{11} + s_{13}) \pi < 0, \\ r_{33} &= (s_{13} + s_{13} + s_{33}) \pi < 0, \\ 2r_{23} &= 0, \\ 2r_{31} &= 0, \\ 2r_{12} &= 0. \end{aligned}$$

Эти уравнения показывают, что при всестороннем давлении кристалл кварца сжимается по всем трем осям; по осям  $X_1$  и  $X_2$  он сжимается одинаково, но больше, чем по оси  $X_3$ . При этих условиях симметрия внешней формы и структуры кварца сохраняется; в частности,  $X_3$  остается осью симметрии третьего порядка. Этот вывод справедлив для всех кристаллов. В этом отношении расширение или сжатие кристаллов при изменении внешнего давления вполне аналогично термическому расширению. С математической точки зрения, это означает, что тензор всестороннего давления

$$\begin{array}{ccc} \pi & 0 & 0 \\ 0 & \pi & 0 \\ 0 & 0 & \pi, \end{array}$$

имеющий одну компоненту, есть скаляр, как и температура.

**Модуль Юнга и коэффициент растяжения.** Если произвольно ориентированный по отношению к главным осям единичный кубик кристалла подвергается действию растягивающего напряжения  $t'_{33}$  вдоль одного из ребер, которое мы примем за ось  $X'_3$ , то одно из уравнений упругости (72'), а именно, то, которое отвечает третьей строке тензора  $s_{no}$ , будет иметь вид:

$$r'_{33} = s'_{33} t'_{33}.$$

Величина  $s'_{33}$  называется коэффициентом растяжения в направлении  $X_3$ . Если растягивающему усилию  $F$  подвергается не единичный кубик, а стержень длиной  $l$ , имеющий поперечное сечение  $q$  и получающий удлинение  $\Delta l$ , то

$$\begin{aligned} r'_{33} &= \frac{\Delta l}{l}, \\ t'_{33} &= \frac{F}{q}, \\ s'_{33} &= \frac{\Delta l q}{l f}. \end{aligned} \quad (79)$$

Величина  $s'_{33}$  является не только мерой растяжения вдоль оси  $X'_3$ , но также и мерой изгиба стержней, длина которых принимается за ось  $X'_3$ . Это становится понятным, если принять во внимание, что выпуклая сторона изогнутого стержня претерпевает растяжение, а вогнутая — сжатие. Опыт и теория показывают, что стрела прогиба стержня при прочих равных условиях пропорциональна  $s'_{33}$ .

Пользуясь формулами преобразования тензора четвертого порядка (17') и принимая во внимание, что они рассчитаны на компоненты с четырехзначными индексами, можно в каждом конкретном случае найти зависимость коэффициента

$$s'_{33} = s'_{3333}$$

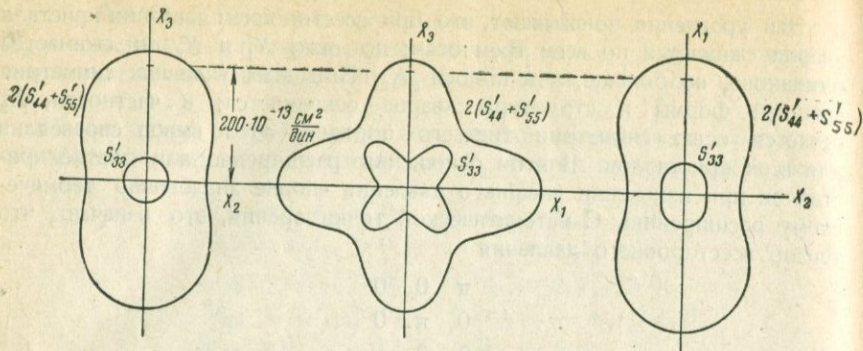


Рис. 364. Сечения поверхностей  $s'_{33}$  и  $2(s'_{33} + s'_{55})$  сегнетовой соли.

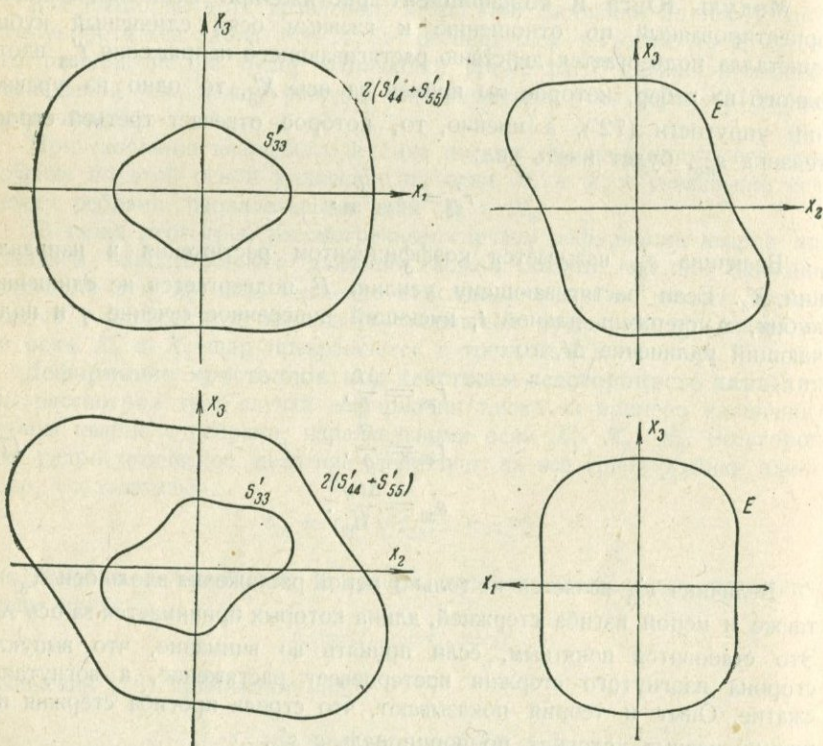


Рис. 363. Сечения поверхностей коэффициентов растяжения (изгиба)  $s'_{33}$  и модуля кручения  $2(s'_{44} + s'_{55})$  правого кварца. Ось  $X_1$  в нижнем рисунке направлена положительным концом к наблюдателю.

Рис. 365. Сечения поверхности модуля Юнга правого кварца. Ось  $X_1$  в верхнем рисунке направлена к наблюдателю.

от направления оси  $X'_3$ , т. е. от косинусов углов, образуемых осями  $X'_1, X'_2, X'_3$  с главными осями  $X_1, X_2, X_3$ .

В самом общем виде эта зависимость имеет вид:

$$s'_{3333} = c_{i3} c_{k3} c_{l3} c_{m3} s_{iklm},$$

где величины  $c$  с двумя индексами — косинусы углов (не смешивать с модулями упругости).

Для кварца и, вообще, для кристаллов минимальной симметрии 3:2 имеем:

$$s'_{33} = s_{11} (1 - c_{33}^2)^2 + s_{33} c_{33}^4 + (2s_{13} + s_{44}) c_{33}^2 (1 - c_{33}^2) + \\ + 2s_{14} c_{23} c_{33} (3c_{13} + c_{23}^2).$$

Это уравнение дает возможность построить *поверхность коэффициентов растяжения*, в которой каждый радиус-вектор пропорционален соответствующему значению  $s'_{33}$ ; сечения этой поверхности координатными плоскостями показаны на рис. 363.

Для кристаллов сегнетовой соли имеем:

$$s'_{33} = s_{11} c_{13}^4 + s_{22} c_{23}^4 + s_{33} c_{33}^4 + \\ + (2s_{23} + s_{44}) c_{23}^2 c_{33}^2 + (2s_{13} + s_{55}) c_{23}^2 c_{13}^2 + (2s_{12} + s_{66}) c_{13}^2 c_{23}^2$$

Соответствующие кривые приведены на рис. 364.

Обратная величина коэффициента растяжения носит название модуля Юнга:

$$E = \frac{1}{s'_{33}}.$$

Эта величина играет большую роль в вопросах колебания пьезокварцевых стержней. Сечения поверхности модулей Юнга для кварца показаны на рис. 365.

**Поверхности модулей кручения.** Пользуясь формулами преобразования тензоров  $c_{ikl}$  и  $s_{ikl}$ , можно построить множество указательных поверхностей, кроме описанных выше поверхностей коэффициентов растяжения  $s'_{33}$  и модулей Юнга  $1/s'_{33}$ . К таким поверхностям относятся и поверхности модулей кручения.

В теории упругости доказывается, что при закручивании кристаллического цилиндра, ось которого принимается за ось  $X'_3$ , происходят сдвиги  $2r_{23}$  и  $2r_{31}$ , зависящие от величин  $s'_{44}$  и  $s'_{55}$ . Угол кручения пропорционален среднему значению из этих величин, т. е.  $\frac{1}{2}(s'_{44} + s'_{55})$ . Последнее выражение (или обратная ему величина) и называется модулем кручения.

Сечения поверхностей модулей кручения координатными плоскостями для кварца и сегнетовой оси показаны на рис. 363 и 364.

# ОПТИКА КРИСТАЛЛОВ

## ВВЕДЕНИЕ

**Некоторые сведения из общей оптики.** Из произвольной точки  $A$  светящегося тела свет доходит до любой точки  $B$  освещенного тела по прямой  $AB$ , если среда, разделяющая оба тела, однородна.

Если луч света  $AB$  падает на зеркальную поверхность, то отраженный от нее луч  $BC$  образует с перпендикуляром к плоскости зеркала угол, равный углу между падающим лучом и тем же перпендикуляром. Иначе говоря: угол падения равен углу отражения (рис. 366).

Если луч света из прозрачной изотропной среды  $I$  вступает в другую прозрачную изотропную среду  $II$ , то он преломляется. Падающий луч и преломленный луч (рис. 367) располагаются в одной плоскости с перпендикуляром к поверхности раздела обеих сред, т. е. в плоскости

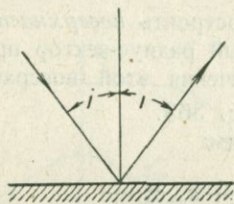


Рис. 366. Отражение луча.

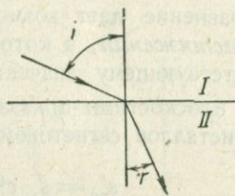


Рис. 367. Преломление луча.

падения. Каков бы ни был угол падения  $i$ , отношение синуса угла падения к синусу угла преломления остается для двух данных сред постоянным (Декарт, 1637 г.; Снеллиус, 1618 г.):

$$\frac{\sin i}{\sin r} = n_{12}. \quad (80)$$

Это отношение носит название *относительного показателя преломления из среды I в среду II*. Индексы у буквы  $n$  указывают порядок прохождения луча через среды. При обратном пути луча будет иметь место соотношение:

$$\frac{\sin r}{\sin i} = \frac{1}{n_{12}} = n_{21}. \quad (81)$$

Когда говорят просто о показателе преломления одного вещества, то имеют в виду, что луч идет из пустоты в данное вещество. Показатели преломления огромного большинства веществ больше единицы. Некоторые металлы (калий, натрий, серебро, золото и др.) имеют показатели преломления меньше единицы. Показатель преломления пустоты равен единице. Воздух имеет показатель преломления, близкий к единице. Преломление света всегда сопровождается частичным его отражением.

Если луч света проходит последовательно несколько сред ( $I, II, III, IV$ ), то имеет место равенство:

$$n_{14} = n_{12} \cdot n_{23} \cdot n_{34}. \quad (82)$$

Из двух сред та, которая обладает большим показателем преломления, называется более преломляющей. Луч света, вступая в более преломляющую среду, приближается к перпендикуляру к плоскости раздела сред; при вхождении луча в менее преломляющую среду происходит отклонение луча от этого перпендикуляра.

Пусть луч света идет из более преломляющей среды II в менее преломляющую среду I (рис. 368). Будем увеличивать постепенно угол  $r$  до тех пор, пока угол  $i$  примет максимальное значение  $I=90^\circ$ ; отвечающий ему максимальный угол  $r$  обозначим  $R$ . Если первая среда есть пустота или воздух, то показатель преломления  $n$  второй среды может быть вычислен по формуле:

$$\frac{\sin 90^\circ}{\sin R} = \frac{1}{\sin R} = n. \quad (83)$$

Если угол падения будет  $> R$ , то  $\sin i$  должен быть  $> 1$ , что невозможно. Поэтому при  $r > R$  преломления быть не может: падающий луч полностью отражается. Это явление называется *полным внутренним отражением*.

При прохождении белого луча через стеклянную призму происходит разложение (дисперсия) света на его составляющие спектральные цвета. Удобно различать между собой восемь цветов (вместо обычно принимаемых семи), изображаемых обыкновенно на круге (рис. 369) в порядке увеличения показателя преломления. Наименее

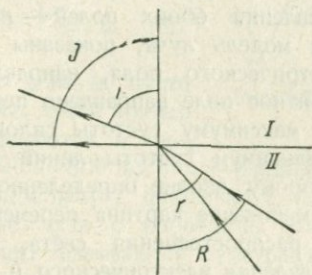


Рис. 368. Полное внутреннее отражение.

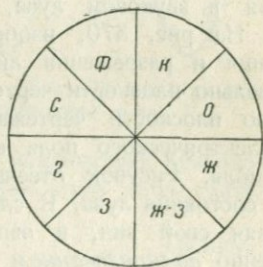


Рис. 369. Розетка спектральных цветов.

преломляемым является красный цвет, за ним идут оранжевый, желтый и т. д. Больше всего преломляются фиолетовые лучи.

Свет распространяется в прозрачной среде не мгновенно, а с определенной скоростью. В пустоте (воздухе) лучи всех цветов имеют одинаковую скорость:

$$v = 3 \cdot 10^{10} \frac{\text{см}}{\text{сек}} = 300\,000 \frac{\text{км}}{\text{сек}}.$$

В твердых и жидких телах скорость света всегда меньше скорости света в пустоте (газах); кроме того, скорости света различной

спектральной окраски заметно различаются между собой. Красные лучи обладают наибольшей скоростью; фиолетовые — наименьшей. Существует следующая зависимость между показателем преломления  $n$  и скоростями света в пустоте ( $v_0$ ) и в данной среде ( $v$ ):

$$n = \frac{v_0}{v}. \quad (84)$$

Свет распространяется волнами. Согласно электромагнитной теории света (Максвелл, 1871 г.), световые волны состоят из сгущений и разрежений силовых линий электрического и магнитного полей,

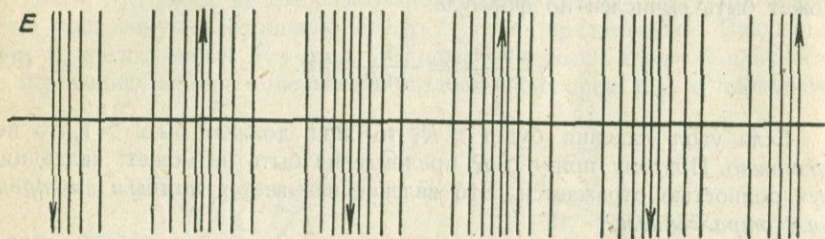


Рис. 370. Сгущения и разрежения силовых линий электрического поля в электромагнитной модели светового луча.

направленных перпендикулярно к лучу и друг к другу. Поэтому колебания в световом луче следует считать *продольными*, как и колебания в звуковом луче, а направления обоих полей — *поперечными*. На рис. 370, изображающем модель луча, показаны только сгущения и разрежения линий электрического поля, направленного параллельно плоскости чертежа. Магнитное поле направлено перпендикулярно плоскости чертежа, причем максимуму густоты силовых линий электрического поля отвечает максимум густоты линий магнитного поля. Рисунок отвечает некоторому вполне определенному моменту состояния луча. В следующее мгновение картина перемещается, сохраняя свой вид, в направлении распространения света, причем в линейно *поляризованном* луче направления электрического и магнитного полей остаются постоянными, а в *естественном* луче — беспорядочно изменяются (рис. 371).

Изменение густоты линий электрического и магнитного полей (напряженности полей) по направлению луча в случае монохроматического (одноцветного) света следует закону синуса, поэтому мгновенное состояние луча формально может быть изображено синусоидой (рис. 372). Максимумам (гребням) и минимумам (долинам) синусоиды отвечают максимумы напряженности обоих полей.

Расстояние  $\lambda$  между ближайшими соответственными точками синусоиды называется длиной волны. Путь, пройденный лучом в 1 сек., численно равен скорости света  $v$ . Пусть на этом пути длина волны  $\lambda$  укладывается  $\nu$  раз. Тогда имеем

$$v = \nu \cdot \lambda. \quad (85)$$

Величина  $\nu$  называется *частотой*. Ею характеризуется *цвет* монохроматического луча. Если сравниваются между собой цвета лучей в пустоте, то каждому цвету будет отвечать также вполне определенная длина волны, так как скорость света в пустоте для всех лучей постоянна. Но если данный монохроматический луч переходит из одной среды в другую, то частота его сохраняется, а длина волны изменяется. Например, если луч переходит из пустоты в какую-либо твердую или жидкую среду, то длина волны почти всегда уменьшается (для упомянутых выше металлов — калий, серебро и т. д. — увеличивается).

Применяя формулу (85) для пустоты

$$v_0 = \nu \cdot \lambda_0$$

и для среды

$$v = \nu \lambda,$$

будем иметь:

$$\frac{v_0}{v} = \frac{\lambda_0}{\lambda} = n. \quad (85')$$

Длины волн (в пустоте) видимых лучей примерно укладываются в одну октаву: 400 — 800  $\mu\text{m}$  ( $\mu\text{m}$  — миллионные доли миллиметра). Красные лучи имеют наибольшую, фиолетовые — наименьшую длину волны (табл. 49). Невидимые лучи с короткими волнами ( $< 400 \mu\text{m}$ ) называются ультрафиолетовыми, лучи с длинными волнами ( $> 800 \mu\text{m}$ ) — инфракрасными. Частота видимых лучей имеет порядок  $10^{15}$  Hz.

**Модель поляризованного луча в изотропной среде.** Как уже было отмечено выше, моделью линейно поляризованного луча может служить равномерно движущаяся вдоль своей оси синусоида. Передвигая синусоиду  $AB$  с постоянной скоростью перед щелью  $CD$  в плоскости чертежа (рис. 373), заметим, что точка синусоиды, видимая в щель, совершает гармонические колебания в направлении, перпендикулярном к лучу.

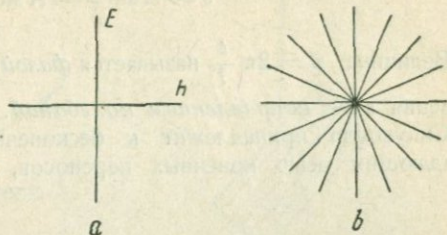


Рис. 371. Луч направлен перпендикулярно к плоскости чертежа; в линейно поляризованном луче направления электрического ( $E$ ) и магнитного ( $H$ ) поля сохраняются ( $a$ ); в естественном луче эти направления беспорядочно изменяются ( $b$ ).

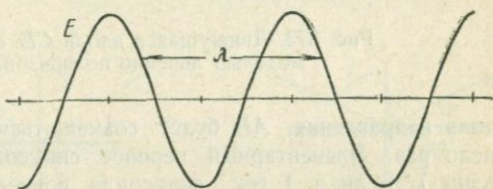


Рис. 372. Синусоида, изображающая мгновенное состояние луча.

Таблица 49

Приближенные значения длин волн  $\lambda$  в воздухе для характерных спектральных цветов

Цвет	$\lambda$ в $\mu\text{m}$
Фиолетовый . . . . .	400—430
Синий . . . . .	430—480
Голубой . . . . .	480—500
Зеленый . . . . .	500—530
Зелено-желтый . . . . .	530—570
Желтый . . . . .	570—590
Оранжевый . . . . .	590—630
Красный . . . . .	630—800

Наибольшее отклонение колеблющейся точки от оси синусоиды называется *амплитудой*  $A$ . Время полного колебания точки называется *периодом колебания*  $T$ . Зависимость величины отклонения  $s$  точки от времени  $t$  выражается законом синуса

$$s = A \sin \varphi = A \sin 2\pi \frac{t}{T}. \quad (86)$$

Величина  $\varphi = 2\pi \frac{t}{T}$  называется *фазой колебания*, а направление отклонения  $s$  — *направлением колебаний*.

Синусоида принадлежит к бесконечным симметричным фигурам, обладающим осью конечных переносов, а потому при передвижении

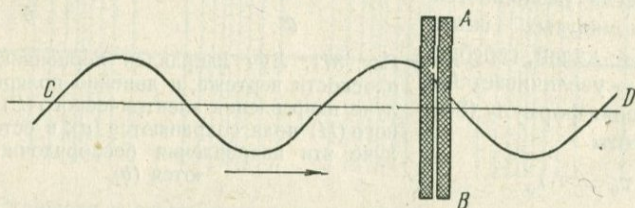


Рис. 373. Движущаяся вдоль  $CD$  синусоида является моделью линейно поляризованного луча.

вдоль направления  $AB$  будет совмещаться сама с собой бесконечное число раз. Элементарный перенос синусоиды, очевидно, равен длине волны  $\lambda$ . Если в 1 сек. синусоида совместилась сама с собой  $\nu$  раз, то путь, пройденный ею в 1 сек., или скорость света, будет равна, как уже было сказано выше,

$$v = \nu \lambda.$$

Точка, видимая в щель, приходит в свое исходное положение всякий раз, когда синусоида совмещается со своим исходным положением. За 1 сек. эта точка должна, следовательно, сделать  $\nu$  полных колебаний. Частота  $\nu$  есть обратная величина периода колебаний:

$$\nu = \frac{1}{T}.$$

Условимся считать, что плоскость синусоиды совпадает с плоскостью электрических векторов луча света. Будем называть ее *плоскостью колебаний*. Перпендикулярную ей плоскость магнитных векторов будем называть *плоскостью поляризации* луча.

**Поляризация света при отражении и преломлении.** Естественный свет частично поляризуется при всяком отражении и преломлении, если только угол падения больше  $0^\circ$ . Количество поляризованного света в отраженных и преломленных лучах при абсолютной прозрачности сред одинаково, но процент поляризованного света в отраженных и преломленных лучах неодинаков, так как общая яркость отраженного света не равна

общей яркости преломленного. Доля поляризованного света при отражении от серебряного зеркала ничтожна, тогда как свет, отраженный от непосеребренного и зачерненного с одной стороны стекла, заметно поляризован.

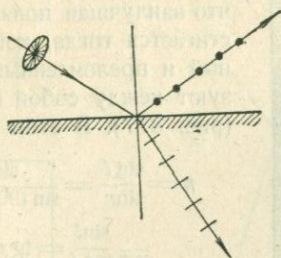


Рис. 374. Поляризация естественного света при отражении и преломлении.

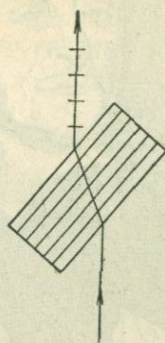


Рис. 375. Стопка стекол для получения поляризованного света.

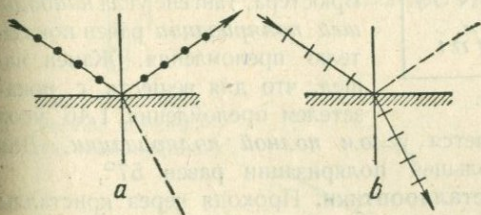


Рис. 376. Отражение (а) и преломление (b) поляризованного света.

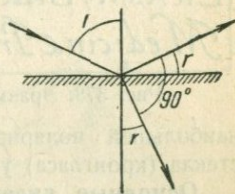


Рис. 377. Закон Брюстера. Наилучшая поляризация достигается тогда, когда отраженный и преломленный лучи образуют между собой прямой угол.

Плоскость колебаний в отраженном луче перпендикулярна к плоскости падения; в преломленном свете колебания совершаются в плоскости падения (рис. 374).

Относительное количество поляризованного света возрастает при повторном отражении и преломлении света. На этом основано употребление стопки стекол в качестве *поляризатора* для проходящего света (рис. 375).

Поляризованный луч почти не отражается от границы двух прозрачных сред, если направление колебаний лежит в плоскости падения, и лучше всего отражается, когда направление колебаний перпендикулярно к плоскости падения (рис. 376, а). На этом основано употребление черного зеркала в качестве *анализатора* для определения на-



ERASM, BARTHOLINUS.  
*Medicinæ Prof. Hafni*

Рис. 378. Эразм Бартолин.

наибольшей поляризации является *углом полной поляризации*. Для стекла (кронгласа) угол наибольшей поляризации равен  $57^\circ$ .

**Основные явления кристаллооптики.** Проходя через кристаллы всех систем, кроме кубической, свет претерпевает *двойное лучепреломление*. Это явление было впервые открыто в кристаллах исландского шпата (кальцита,  $\text{CaCO}_3$ ) голландским ученым Эразмом Бартолином в 1669 г. (рис. 378). Оно состоит в том, что все предметы, рассматриваемые через выбитый по спайности ромбоэдр кальцита, кажутся раздвоенными. Если пластинку исландского шпата положить на лист бумаги с изображением точки, то через кристалл увидим две точки; одна из них при вращении пластинки около вертикальной оси будет оставаться на месте, другая будет описывать окружность вокруг первой. Положив пластинку кристалла кальцита на картон с отверстием и осветив последнее снизу, нетрудно установить, что проходящий через отверстие пучок света разложится на два пучка: один, состоящий из так называемых *обыкновенных лучей*, пойдет нормально к пластинке без преломления, другой, состоящий из *необыкновенных лучей*, отклонится внутри кристалла, но выйдет из него по тому же направлению, как и первый пучок (рис. 379).

Исследование лучей, прошедших через кристалл исландского шпата, с помощью стопки стекол, зачерненной стеклянной пластинки или с помощью второй пластинки исландского шпата показывает, что как

правления колебаний в поляризованном свете. Условия наилучшего преломления обратны: поляризованный луч лучше всего преломляется, когда колебания совершаются в плоскости падения (рис. 376, *b*).

Брюстер (1815 г.) показал, что наилучшая поляризация достигается тогда, когда отраженный и преломленный лучи образуют между собой прямой угол (рис. 377). В этом случае

$$n = \frac{\sin i}{\sin r} = \frac{\sin i}{\sin(90^\circ - i)} = \frac{\sin i}{\cos i} = \operatorname{tg} i, \quad (87)$$

$$n = \operatorname{tg} i.$$

Следовательно, по закону Брюстера, тангенс угла *наибольшей поляризации* равен показателю преломления. Жамен нашел, что для веществ с показателем преломления 1.46 угол

обыкновенный, так и необыкновенный лучи полностью поляризованы. Плоскость колебаний необыкновенного луча совпадает с плоскостью, определяемой обоими лучами; колебания в необыкновенном луче совершаются в плоскости, перпендикулярной к первой.

На ряду с двойным лучепреломлением и поляризацией проходящих лучей в некоторых кристаллах имеет место *вращение плоскости*

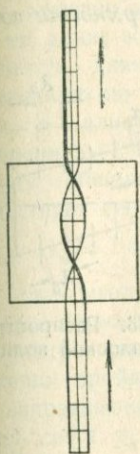


Рис. 380. Вращение плоскости поляризации.

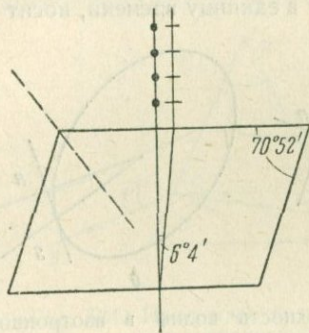


Рис. 379. Двойное лучепреломление в исландском шпате.

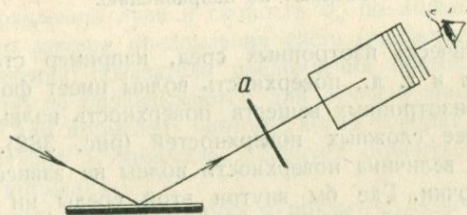


Рис. 381. Наблюдение интерференционной окраски кристаллической пластинки *a* с помощью черного зеркала и стопки стекол.

*поляризации*. Это явление наблюдается, например, при пропускании линейно поляризованного света через пластинку кварца, вырезанную перпендикулярно к оптической оси (рис. 380); поляризованный монохроматический луч, который мы можем себе представить в форме ленты, при этом как бы закручивается. В результате этого направление колебаний в прошедшем через кристалл луче оказывается повернутым на некоторый угол по отношению к первоначальному направлению колебаний.

При рассматривании тонкой кристаллической пластинки, например слюдяной, через косо поставленную стопку стекол в белом поляризованном свете, который может быть получен, как описано выше, отраженном пучка естественного света от зачерненного с одной стороны стекла, наблюдается *интерференционная окраска*, зависящая от толщины пластинки и ее ориентировки по отношению к направлению проходящего света (рис. 381).

Основной задачей оптики кристаллов является изучение четырех указанных выше явлений: двойного преломления, поляризации, вращения плоскости поляризации и интерференционной окраски кристаллов.

## ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ

**Поверхность волны, луч и нормаль к волне.** Поверхность, до которой свет из светящейся точки, расположенной внутри исследуемой среды, доходит в единицу времени, носит название *поверхности волны*.

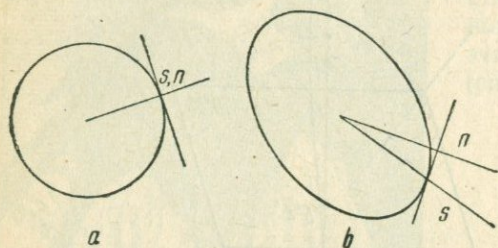


Рис. 382. Поверхность волны в изотропной среде (а); луч и нормаль к волне совпадают по направлению. Поверхность волны в оптически анизотропной среде (б); луч и нормаль к волне не совпадают по направлению.

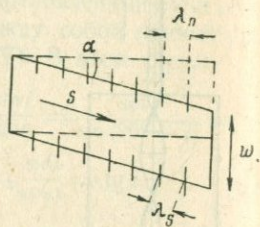


Рис. 383. Распространение плоской волны.

Для оптически изотропных сред, например стекла, кристаллов каменной соли и т. д., поверхность волны имеет форму сферы; для оптически анизотропных веществ поверхность волны имеет вид эллипсоида или более сложных поверхностей (рис. 382). В однородной среде или более сложных поверхностей (рис. 382). В однородной среде форма и величина поверхности волны не зависит от положения светящейся точки. Где бы внутри этой среды ни находилась светящаяся точка, поверхности волны будут равны и параллельны друг другу. Радиусы-векторы поверхности волны по направлению совпадают с *лучами*  $s$ ; свет распространяется по направлению лучей. Для сферической волны луч перпендикулярен к соответствующему элементу поверхности волны или к касательной плоскости в точке встречи луча с поверхностью; иначе говоря, луч не отличается от *нормали к волне*  $n$ . В анизотропной среде луч и отвечающая ему (сопряженная) нормаль к волне не совпадают друг с другом. Ниже мы будем называть нормаль к волне просто *нормалью* или *волновой нормалью*.

Чтобы построить нормаль, сопряженную данному лучу, нужно через точку пересечения луча с поверхностью волны провести касательную плоскость и опустить на нее из центра поверхности волны перпендикуляр, последний и будет нормалью к волне.

В частном случае лучи могут распространяться параллельным пучком; последний может быть получен либо от удаленного источника света, либо с помощью линзы, если источник света находится в ее главном фокусе. Параллельному пучку света  $s$  отвечает плоская волна  $w$ ; в оптически изотропной среде лучи перпендикулярны к плоской волне;

в оптически анизотропной среде лучи направлены косо к плоской волне (рис. 383). Реальное существование имеет пучок параллельных лучей, но не отвечающий ему пучок нормалей; световая энергия передается лучами, но не нормальями.

Введение в оптику кристаллов понятия нормали имеет большое значение для определения направления колебаний в луче и направления самого луча. Колебания в луче совершаются в плоскости волны и перпендикулярно к нормали. На рис. 383 направление колебаний в луче показано штрихами, расположенными друг от друга на расстоянии, равном длине волны. Следует различать длину волны  $\lambda_s$ , измеренную по направлению луча, и длину волны  $\lambda_n$ , измеренную по нормали. Между обеими величинами существует соотношение:

$$\lambda_n = \lambda_s \cos \alpha, \quad (88)$$

где  $\alpha$  — угол, образуемый лучом и нормалью. Аналогично следует различать путь, реально пройденный светом по направлению луча, и путь по направлению нормали, а также скорость света  $v_s$  по направлению луча и скорость  $v_n$  по нормали.

Важно отметить, что законы преломления света (преломленный луч лежит в плоскости падения; показатель преломления постоянен и не зависит от угла падения) не оправдываются для лучей в анизотропной среде, но сохраняются для нормалей; поэтому, когда говорят о показателях преломления „лучей“ в кристалле, следует помнить, что речь идет не о лучах, а о нормальях.

Пусть луч света  $s$  вступает из воздуха в призму с известным преломляющим углом  $A$ , изогнутую из оптически анизотропного однородного материала, под углом падения  $i$ . Предположим, что показатель преломления одной из образовавшихся вследствие двойного преломления волн известен и равен  $n$ . Пользуясь формулой

$$n = \frac{\sin i}{\sin r},$$

мы можем найти углы  $r$ ,  $r'$  и  $i'$  и в конечном счете построить путь нормали (рис. 384), но не луча. По выходе из призмы луч и сопряженная нормаль должны иметь одно направление, но разные точки выхода.

Следовательно, знание показателей преломления оптически анизотропных сред позволяет нам определить направление выходящих из оптической системы лучей, но не точки их выхода. Для большинства встречающихся на практике задач только это и требуется, так как обычно приходится иметь дело с широким параллельным пучком лучей света, который по выходе в воздух в большей своей части совпадает с пучком нормалей.

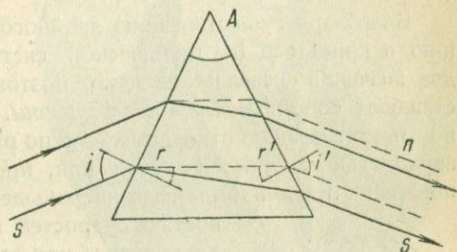


Рис. 384. Преломление света в оптически анизотропной призме.

Из изложенного следует, что формула (84) для анизотропной среды может быть переписана в форме:

$$n = \frac{v_0}{v_n}. \quad (89)$$

**Двойные оптические поверхности.** Двойными оптическими поверхностями называются центральные поверхности, радиусы-векторы которых пропорциональны величинам:

$$v_s; v_n; \frac{1}{v_s}; \frac{1}{v_n}.$$

Благодаря существованию двойного преломления каждому направлению в кристалле (не кубической системы) в общем случае отвечают два значения указанных величин, поэтому оптические поверхности представляют собой *двойные поверхности*. Мы будем именовать эти поверхности по названию откладываемых по радиусам-векторам величин: 1) поверхностью скоростей лучей или, просто, *поверхностью лучей* (эта поверхность нами была названа раньше поверхностью волны); 2) поверхностью скоростей нормалей или, сокращенно — *поверхностью нормалей*; 3) *поверхностью обратных скоростей лучей* и 4) *поверхностью показателей преломления*. Последнее название находит себе обоснование в формуле (87), из которой видно,

что величина  $\frac{1}{v_n}$  пропорциональна показателю преломления.

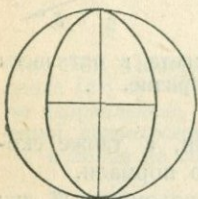


Рис. 385. Двойная поверхность показателей преломления в исландском шпате: сфера и вписанный в нее вытянутый эллипсоид вращения.

Мы назвали двойные поверхности *центральными* потому, что, как показывает опыт, скорости света  $v_s$  или  $v_n$ , а следовательно, и показатели преломления для двух диаметрально противоположных направлений равны друг другу.

Измеряя показатели преломления обыкновенной и необыкновенной волн по различным направлениям (нормалей) в кристалле исландского шпата, можно опытным путем построить двойную поверхность показателей и убедиться, что она состоит из сферы и вписанного в нее вытянутого эллипсоида вращения (рис. 385). Сфера отвечает обыкновенной волне, эллипсоид — необыкновенной волне. Обе фигуры соприкасаются в двух диаметрально противоположных точках, определяющих *оптическую ось*, совпадающую по направлению с осью симметрии третьего порядка ромбоэдра.

Говоря об одной двойной поверхности того или иного кристалла, мы имеем в виду, что она построена для монохроматического света, характеризуемого, как было уже указано, не длиной волны, а частотой  $\nu$ .

**Эллипсоид Френеля и эллипсоид показателей преломления.** О. Ж. Френель (рис. 386) показал в 1822 г., что двойная поверхность лучей может быть построена с помощью воображаемого эллипсоида (получившего название эллипсоида Френеля), определенным образом ориентированного внутри кристаллической среды (рис. 387). Для эллип-

соида Френеля, как и для всех оптических поверхностей, справедливо замечание, сделанное ранее для поверхности волны: где бы ни был взят центр эллипсоида Френеля в данной однородной анизотропной среде, его форма и направления главных осей сохраняются. Чтобы узнать скорости обих лучей в данном направлении  $S$ , следует рассечь эллипсоид через центр плоскостью, перпендикулярной к  $S$ , и отложить величины главных полуосей эллипса сечения в направлении  $S$ .

Тем же приемом могут быть построены двойные поверхности показателей из *эллипсоида показателей*, иначе называемого *оптической индикатрисой*.

Важно помнить, что радиусы-векторы эллипсоида Френеля и оптической индикатрисы направлены перпендикулярно к отвечающим им лучам и нормальям. Оба эллипсоида относятся к монохроматическому свету.

**Классификация кристаллов по форме эллипсоида Френеля и эллипсоида показателей.** В наиболее общем виде эллипсоид имеет три взаимно-перпендикулярные оси симметрии второго порядка (главные оси эллипсоида), три плоскости симметрии (главные плоскости), перпендикулярные осям, и центр симметрии (рис. 388); группа симметрии эллипсоида общего вида  $m \cdot 2 : m$ . Главные оси эллипсоида различаются по величине и обычно именуются: *большой, средней и малой осями*.

Всякое сечение эллипсоида есть вообще эллипс. В частном случае две из главных осей могут быть равны друг другу; определяемое ими сечение должно тогда быть кругом. Такой эллипсоид называется эллипсоидом вращения; его главная ось,



Рис. 386. О. Ж. Френель.

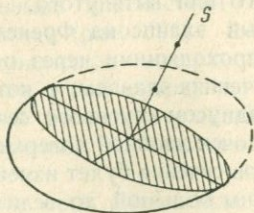


Рис. 387. Построение двойной поверхности лучей с помощью эллипсоида Френеля.

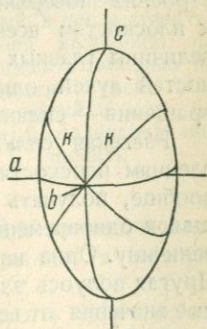


Рис. 388. Эллипсоид с тремя осями симметрии:  $a, b, c$ . Круговые сечения  $k$  проходят по средней оси  $b$ .

перпендикулярная к *круговому сечению*, является осью вращения или осью симметрии бесконечного порядка. Симметрия эллипсоида вращения принадлежит к группе  $m \cdot \infty : m$ . Если осью вращения служит большая ось, то эллипсоид называется *вытянутым*; эллипсоид называется *сплюснутым*, если ось  $\infty$  совпадает с малой осью. При равенстве всех трех главных осей эллипсоид превращается в шар, имеющий симметрию  $\infty / \infty \cdot m$ .

Если будем рассекать эллипсоид по средней оси, то получим эллиптические сечения с одной постоянной главной осью, равной средней оси эллипсоида, и другой переменной осью; величина ее будет иметь некоторое промежуточное значение между величинами большой и малой осей эллипсоида, и при известном наклоне плоскости сечения к большой оси эллипсоида станет равной средней оси эллипсоида. В этом случае сечение будет кругом. Всякий эллипсоид с тремя неравными осями имеет два таких *круговых сечения*.

Перпендикуляры к двум круговым сечениям эллипсоида Френеля носят название *бирадиалей*; аналогичные перпендикуляры в эллипсоиде показателей называются *бинормальями*, или *оптическими осями*. В эллипсоиде вращения есть только одно круговое сечение, а следовательно, и одна оптическая ось. В шаре любой диаметр есть оптическая ось.

Оптические свойства кристаллов кубической системы выражаются шаром; это — *оптически изотропные* кристаллы. Кристаллы гексагональной и тетрагональной систем называются *одноосными*; их оптические свойства описываются с помощью эллипсоида вращения, причем оптическая ось совпадает по направлению с главной осью симметрии. Кристаллы остальных систем *двуосны*; им отвечает эллипсоид с двумя оптическими осями. Главные оси его совпадают с имеющимися осями симметрии кристалла, главные плоскости — с имеющимися плоскостями симметрии кристалла.

**Построение поверхности лучей одноосных кристаллов с помощью эллипсоида Френеля.** Как было уже указано раньше, для построения поверхности лучей следует откладывать по перпендикулярам к плоскостям всевозможных центральных сечений эллипсоида Френеля величины главных полуосей эллипсов сечения. Для построения поверхностей лучей одноосных кристаллов следует исходить из эллипсоида вращения — сплюснутого или вытянутого.

Рассекая сплюснутый эллипсоид Френеля по всевозможным направлениям плоскостями, проходящими через центр эллипсоида, мы будем, вообще, получать в сечениях эллипсы, у которых одна полуось, являющаяся одновременно радиусом кругового сечения, будет сохранять свою величину. Одна из оболочек двойной поверхности поэтому будет сферой. Другая полуось эллипсов сечения будет изменяться, принимая всевозможные значения от величины большой до величины малой полуоси эллипсоида Френеля; вторая оболочка поэтому будет эллипсоидом, а именно — вытянутым эллипсоидом вращения. В направлении оптической оси обе оболочки двойной поверхности соприкасаются, так как главные оси соответствующего сечения эллипсоида, т. е. кругового сечения, равны друг другу. Итак, из сплюснутого эллипсоида Френеля мы полу-

чаем двойную поверхность, состоящую из сферы с радиусом, равным радиусу кругового сечения, и из вытянутого эллипсоида вращения, большая полуось которого также равна радиусу кругового сечения эллипсоида Френеля, а малая ось равна малой оси эллипсоида Френеля (рис. 389).

Применяя тот же метод рассуждения, легко понять, что из вытянутого эллипсоида Френеля получается двойная поверхность, состоящая из сплюснутого эллипсоида и вписанного в него шара (рис. 390).

Эллипсоидальной оболочке двойной поверхности одноосных кристаллов отвечают лучи обыкновенные, сферической — необыкновенные.

**Построение поверхности нормалей одноосных кристаллов.** Двойная поверхность волновых нормалей кристаллов может быть построена из поверхности лучей. Для этого следует провести ко всем точкам поверхности лучей касательные плоскости и опустить на них из центра

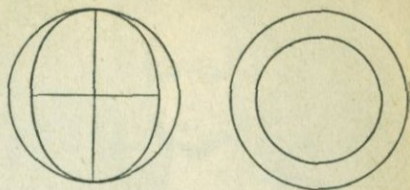


Рис. 389. Поверхность лучей одноосных положительных кристаллов, получаемых из сплюснутого эллипсоида вращения Френеля.

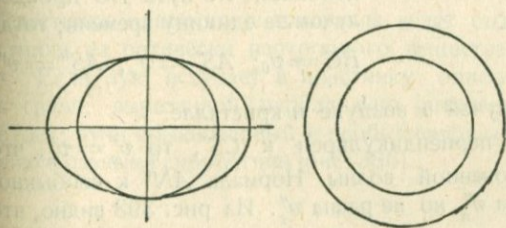


Рис. 390. Поверхность лучей одноосных отрицательных кристаллов.

нормали; геометрическое место точек пересечения нормалей с касательными плоскостями образует поверхность нормалей (рис. 391).

Для положительных кристаллов поверхность нормалей представляет собой сферу, в которую вписан вытянутый оваллоид вращения. Для отрицательных кристаллов будем иметь сплюснутый оваллоид вращения, в который вписана сфера.

Если отношение главных осей эллипсоида близко к единице, как это в действительности наблюдается для большинства кристаллов, форма оваллоида мало отличается от формы эллипсоида.

Сопоставляя между собой двойные поверхности лучей и нормалей, легко видеть, что лучи, идущие по оптической оси и перпендикулярно ей, совпадают с сопряженными нормальями по величине и по направлению.

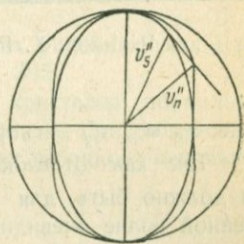
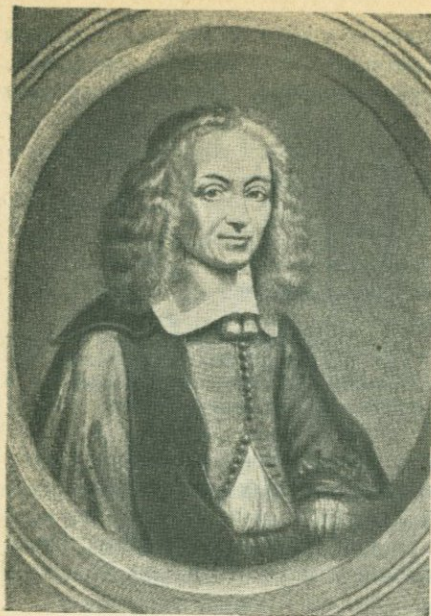


Рис. 391. Поверхность нормалей (сфера и вписанный в нее вытянутый оваллоид вращения), получаемая с помощью поверхности лучей (шар и вписанный в него вытянутый эллипсоид вращения).



Р.с. 392. Х. Гюйгенс.

Построение Гюйгенса для одноосных кристаллов. Двойное преломление в исландском шпате было впервые истолковано с помощью поверхности лучей Гюйгенсом в 1690 г. (рис. 392). Пусть плоская волна  $AB$  падает из воздуха на грань  $AC$  одноосного кристалла. Положим, что за время, потребное для прохождения в воздухе пути  $BC$ , из точки  $A$  волна распространилась в кристалле до границ, определяемых двойной поверхностью лучей, показанной на рис. 393. Проведем через точку  $C$  две касательных плоскости  $CS'$  и  $CS''$  к обеим оболочкам двойной поверхности. Соединим точки касания  $S'$  и  $S''$  с точкой  $A$  прямыми. Предположим, что путь  $BC$  пройден лучом за единицу времени; тогда  $BC = v_0$ ;  $AS' = v'_s$ ;  $AS'' = v''_s$ ,

где  $v_0$ ,  $v'_s$ ,  $v''_s$  — скорости лучей в воздухе и кристалле.

Так как отрезок  $AS'$  перпендикулярен к  $CS'$ , то  $v'_s = v'_n$ , что и должно быть для обыкновенной волны. Нормаль  $AN''$  к необыкновенной волне очевидно равна  $v''_n$ , но не равна  $v''_s$ . Из рис. 393 видно, что

$$v_0 = AC \sin i; \quad v'_n = AC \sin r'; \quad v''_n = AC \sin r'',$$

откуда получаем:

$$\frac{v_0}{v_n} = \frac{\sin i}{\sin r'} = n',$$

$$\frac{v_0}{v''_n} = \frac{\sin i}{\sin r''} = n'',$$

где  $n'$  и  $n''$  — показатели преломления обыкновенной и необыкновенной волн. Последние равенства показывают, что известный нам закон преломления нормалей может быть выведен с помощью поверхности лучей построением Гюйгенса; это служит подтверждением правильности самого построения и теории Френеля в ее геометрической части.

В частном случае построением Гюйгенса можно объяснить описанное выше явление двойного преломления в исландском шпате, когда луч света падает на грань ромбоэдра этого кристалла перпендикулярно. Важно отметить, что в этом случае преломляется только необыкновенный луч; нормали не преломляются (рис. 394).

Аналогично можно показать, что луч, падающий нормально на пластинку, вырезанную перпендикулярно к оптической оси, не преломляется и не раздваивается на обыкновенный и необыкновенный лучи.

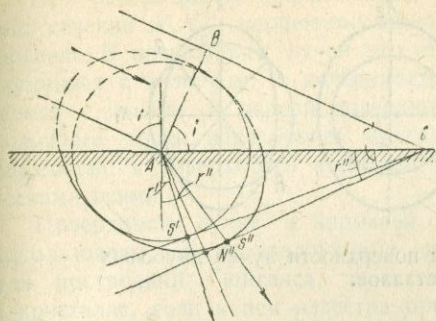


Рис. 393. Построение Гюйгенса.  $AB$  — фронт падающей на грань кристалла плоской волны;  $S'C$  и  $S''C$  — два фронта преломленных волн;  $AS'$  и  $AS''$  — преломленные лучи

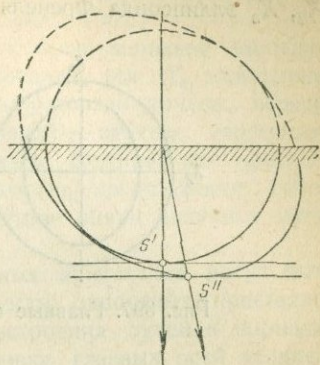


Рис. 394. Построение Гюйгенса для лучей, падающих нормально на пластинку одноосного кристалла, вырезанную произвольно.

Пластинка одноосного кристалла ведет себя в этих условиях, как пластинки из оптически изотропного вещества (рис. 395).

Если луч вступает в пластинку одноосного кристалла нормально к грани, вырезанной параллельно оптической оси, то преломления не будет; лучи обыкновенный и необыкновенный пойдут по одному направлению с разными скоростями (рис. 396).

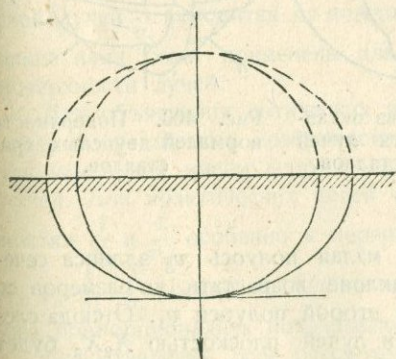


Рис. 395. Построение Гюйгенса для лучей, падающих нормально на пластинку одноосного кристалла, вырезанную перпендикулярно к оптической оси.

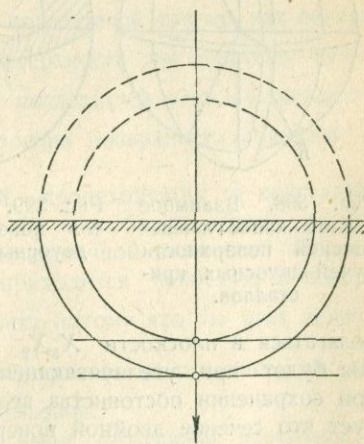


Рис. 396. Построение Гюйгенса для лучей, падающих нормально на пластинку одноосного кристалла, вырезанную параллельно оптической оси.

**Поверхности лучей и нормалей двuosных кристаллов.** Способ построения поверхностей лучей и нормалей двuosных кристаллов тот же, что и для одноосных. Обозначим величины полуосей главных осей  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  эллипсоида Френеля через  $v_1, v_2, v_3$ , причем,  $v_1 > v_2 > v_3$ . Рас-

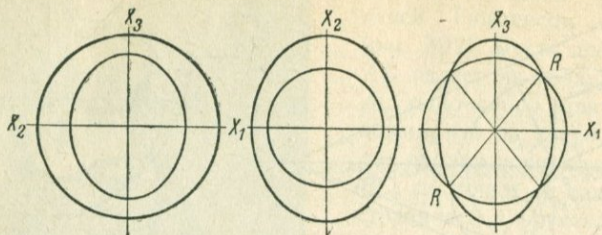


Рис. 397. Главные сечения поверхности лучей двuosных кристаллов.

смотрим семейство сечений эллипсоида Френеля по оси  $X_1$ . Примем за первое сечение то, которое одновременно проходит и через ось  $X_3$ . Применяя правило Френеля, мы должны отложить по перпендикуляру к этому сечению, т. е. по оси  $X_2$ , отрезки  $v_1$  и  $v_3$ . Наклоняя первое сечение к оси  $v_2$ , мы заметим, что перпендикуляр к сечению будет всегда рас-

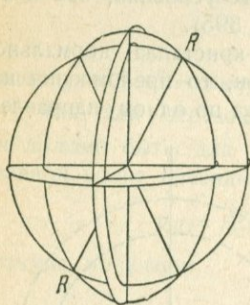


Рис. 398. Взаимное расположение главных сечений поверхности лучей двuosных кристаллов.

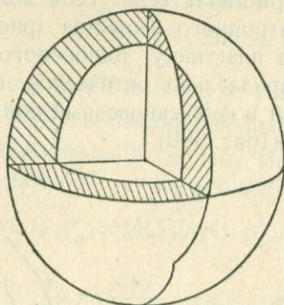


Рис. 399. Один из октантов поверхности лучей двuosных кристаллов.

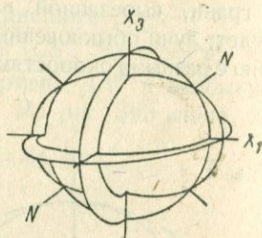


Рис. 400. Поверхность нормалей двuosных кристаллов.

полагаться в плоскости  $X_3X_2$  и что малая полуось  $v_3$  эллипса сечения будет при увеличивающемся наклоне возрастать до размеров  $v_2$  при сохранении постоянства величины второй полуоси  $v_1$ . Отсюда следует что сечение двойной поверхности лучей плоскостью  $X_2X_3$  будет представлять собой круг с радиусом  $v_1$ , внутри которого расположен эллипс с полуосями  $v_3$  и  $v_2$ . Аналогично могут быть построены и два других главных сечения искомой поверхности лучей (рис. 397).

Общее представление о форме поверхности лучей двuosных кристаллов можно получить из рассмотрения рис. 398 и 399; в частности,

из них можно видеть, что по направлениям бирадиалей скорости обоих лучей одинаковы.

От поверхности лучей нетрудно перейти к поверхности нормалей, пользуясь правилами, изложенными раньше (рис. 400).

При рассмотрении обеих поверхностей особого внимания заслуживает сечение  $X_1X_3$ , перпендикулярное к средней оси  $X_2$  эллипсоида Френеля. В поверхности лучей это сечение образовано кругом, пересекающимся с эллипсом; в поверхности нормалей — кругом, пересекающимся с овалом. В первой поверхности линии, соединяющие противоположные точки пересечения круга и эллипса, представляют собой бирадиали; в поверхности нормалей аналогичные линии являются оптическими осями.

Поверхности лучей и нормалей двусных кристаллов могут быть использованы, как и аналогичные поверхности одноосных кристаллов для построений Гюйгенса, т. е. для построения лучей и нормалей в кристалле, если в нем известна ориентировка главных осей эллипсоида Френеля и задан первоначальный угол падения входящего в кристалл луча.

**Вывод поверхностей обратных скоростей из эллипсоида показателей.** До сих пор мы рассматривали подробно только две из четырех возможных двойных оптических поверхностей, а именно поверхность лучей  $v_s$  и поверхность нормалей  $v_n$  и выводили их из эллипсоида Френеля. Этим двум поверхностям достаточно для решения всех обычно встречающихся задач, связанных с явлением двойного лучепреломления кристаллов. Для решения тех же задач, однако, могут быть использованы две поверхности с радиусами-векторами  $\frac{1}{v_s}$  и  $\frac{1}{v_n}$ . Поверхность показателей  $\frac{1}{v_n}$  выводится из эллипсоида показателей так же, как поверхность лучей из эллипсоида Френеля; поверхность же обратных скоростей лучей  $\frac{1}{v_s}$  выводится из поверхности показателей теми же приемами, какие нами были применены для построения поверхности нормалей из поверхности лучей.

Для объяснения оптических явлений, происходящих в кристаллах, следует предпочесть поверхности  $v_s$  и  $v_n$  и особенно первую из них, так как в ней имеем дело с наиболее привычной величиной скорости лучей. Для практических целей часто приходится прибегать к поверхностям  $\frac{1}{v_n}$  и  $\frac{1}{v_s}$  особенно к первой из них, потому что из всех величин  $v_s, v_n, \frac{1}{v_s}, \frac{1}{v_n}$  только последняя легко измеряется на практике, так как она пропорциональна показателю преломления.

Сопоставление всех рассмотренных выше оптических поверхностей кристаллов дано в табл. 50.

**Оптический знак одноосных кристаллов.** Одноосные кристаллы, оптические свойства которых описываются с помощью сплюснутого эллипсоида Френеля или вытянутого эллипсоида показателей, называются *положительными*; вытянутым эллипсоидом Френеля или сплюснутым

эллипсоидом показателей описываются оптические свойства *отрицательных* кристаллов.

Принимая во внимание, что главные полуоси эллипсоида Френеля равны скорости  $v_o$  обыкновенного луча и экстремальному (максимальному или минимальному) значению скорости  $v_e$  необыкновенного луча, можно характеризовать оптический знак одноосных кристаллов следующими неравенствами:

$$v_o > v_e \text{ (положительные кристаллы),}$$

$$v_o < v_e \text{ (отрицательные кристаллы).}$$

Аналогичные неравенства имеют место и для показателей преломления:

$$n_o < n_e \text{ (положительные кристаллы),}$$

$$n_o > n_e \text{ (отрицательные кристаллы).}$$

**Угол оптических осей и оптический знак двuosных кристаллов.**

Угол  $2V$ , образуемый бинормальями, называется *углом оптических осей*. Отсчет угла оптических осей производится от малой оси эллипсоида Френеля или от большой оси эллипсоида показателей. Простой расчет с применением уравнений эллипса приводит к следующему соотношению между половинным углом оптических осей и главными скоростями света  $v_1, v_2, v_3$  (в данном случае нет надобности различать скорости лучей и нормалей, так как эти величины по направлениям главных осей равны между собой) или главными показателями преломления  $n_1, n_2, n_3$ :

$$\operatorname{tg} V = \sqrt{\frac{v_1^2 - v_2^2}{v_2^2 - v_3^2}} = \sqrt{\frac{\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}}{\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_3^2}}} \quad (90)$$

Предполагается, что  $v_1 > v_2 > v_3$  и  $n_1 < n_2 < n_3$ .

Двuosные кристаллы, как и одноосные, различаются по *оптическому знаку*. Если  $V < 45^\circ$ , то кристалл считается положительным; если  $V > 45^\circ$  — отрицательным. Оптический знак двuosных кристаллов может быть определен и по другим признакам. Например, в положительных кристаллах наибольшая ось поверхности нормалей является биссектрисой острого угла оптических осей, а в отрицательных кристаллах — биссектрисой тупого угла. Для этих биссектрис установилось название *острой и тупой биссектрис*. Другие признаки оптического знака двuosных кристаллов сведены в табл. 50.

**Направление колебаний в луче и нормали.** Как говорилось выше, по любому направлению  $s$  в оптически анизотропной среде в общем случае идут два луча  $s'$  и  $s''$ ; им отвечают две сопряженные нормали  $n'$  и  $n''$ . Колебания реально совершаются не в нормальных, а в лучах, и притом не обязательно перпендикулярно к ним. Направление колебаний в луче лежит в плоскости, определяемой этим лучом и его сопряженной нормалью; поэтому, если мы продолжим отрезки изображающие на рис. 401 направление колебаний луча  $s'$ , то пересечем нормаль  $n'$  и притом всегда под прямым углом. Направление колебаний луча,

перенесенное условно на сопряженную нормаль, называется *направлением колебаний нормали*. На рис. 401 луч  $s'$  и его сопряженная нормаль  $n'$  лежат в плоскости чертежа. По направлению луча  $s'$  идет второй луч  $s''$ ; его сопряженная нормаль  $n''$  не показана на чертеже,

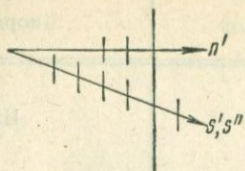


Рис. 401. Направление колебаний в нормалях, сопряженных двум лучам, идущим по одному направлению.

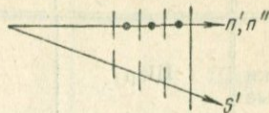


Рис. 402. Направление колебаний в лучах, сопряженных двум нормалям, идущим по одному направлению.

так как она располагается в плоскости, перпендикулярной к чертежу. Плоскости  $s'n'$  и  $s''n''$  называются *плоскостями колебаний*; эти плоскости взаимно-перпендикулярны, тогда как направления колебаний лучей  $s'$  и  $s''$  неперпендикулярны друг к другу.

Аналогичное построение можно сделать и для двух нормалей  $n'$  и  $n''$ , идущих по одному направлению  $n$  (рис. 402). Этим нормалям отвечают

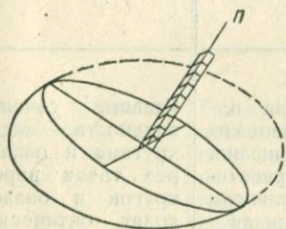


Рис. 403. Определение направлений колебаний в нормалях с помощью эллипсоида показателей.

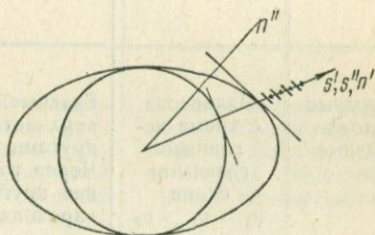


Рис. 404. Направление колебаний в сопряженных лучах и нормалях одноосных кристаллов.

два луча  $s'$  и  $s''$ , не совпадающих по направлению. Плоскость  $n''s''$ , как и в предыдущем случае, перпендикулярна к чертежу, но на этот раз и направление колебаний в луче  $s''$  и нормали  $n''$  перпендикулярны к плоскости рисунка. Кроме того, колебания в нормалях  $n'$  и  $n''$  взаимно-перпендикулярны, чего нет для двух лучей, идущих в одном направлении.

Направления колебаний в двух совпадающих нормалях определяются очень просто с помощью эллипсоида показателей. Для этого следует рассеять эллипсоид показателей плоскостью, перпендикулярной к нормалям; определяемые направления колебаний и плоскости колебаний будут параллельны главным осям эллипса сечения (рис. 403).

Оптически изотропные	Шар	Шар	Шар
Одноосные положи- тельные	Сплюснутый эллипсоид вращения $v_o > v_e$	Вытянутый эллипсоид вращения внутри шара	Вытянутый овалويد вра- щения внутри шара
Одноосные отрицатель- ные	Вытянутый эллипсоид вращения $v_e > v_o$	Шар внутри сплюсну- того эллипсоида вра- щения	Шар внутри сплюсну- того овалоида враще- ния
Двуосные положи- тельные	Эллипсоид с тремя не- равными главными осями $v_1 > v_2 > v_3$ $v_1 - v_2 < v_2 - v_3$	Главные сечения по- верхности образованы кругами и эллипсами. Через точки пересече- ния круга с эллипсом проходят бирадиали	Главные сечения по- верхности образованы кругами и овалами. Че- рез точки пересечения кругов и овалов про- ходят оптические оси. Наибольшая ось поверх- ности есть острая бис- сектриса
Двуосные отрицатель- ные	Эллипсоид с тремя не- равными осями $v_1 > v_2 > v_3$ $v_1 - v_2 > v_2 - v_3$	См. выше	Главные сечения поверх- ности образованы кру- гами и овалами. Через их точки пересечения проходят оптические оси. Наибольшая ось поверх- ности есть тупая бис- сектриса

## поверхностей кристаллов

Эллипсоид показателей	Поверхность показателей	Поверхность обратных скоростей лучей
Шар	Шар	Шар
Вытянутый эллипсоид вращения $n_e > n_o$	Шар внутри сплюснутого эллипсоида вращения	Шар внутри сплюснутого овалоида вращения
Сплюснутый эллипсоид вращения $n_o > n_e$	Вытянутый эллипсоид вращения внутри шара	Вытянутый овалويد вращения внутри шара
Эллипсоид с тремя неравными главными осями $n_1 < n_2 < n_3$ $n_3 - n_2 > n_2 - n_1$	Главные сечения поверхности образованы кругами и эллипсами. Через точки их пересечения проходят оптические оси. Наибольшая ось поверхности есть острая биссектриса	Главные сечения поверхности образованы кругами и овалами. Через их точки пересечения проходят бирадиали
Эллипсоид с тремя неравными осями $n_1 < n_2 < n_3$ $n_3 - n_2 < n_2 - n_1$	Главные сечения поверхности образованы кругами и эллипсами. Через точки их пересечения проходят оптические оси. Наибольшая ось есть тупая биссектриса	См. выше

Аналогично находятся плоскости колебаний, но не направления колебаний для двух совпадающих по направлению лучей с помощью эллипсоида Френеля.

Для определения направлений колебаний двух лучей, идущих по одному направлению, можно воспользоваться поверхностью лучей. Для этого в самом общем виде поступаем следующим образом. Из центра поверхности лучей проводим прямую  $s$ , по которой идут оба интересующих нас луча  $s'$  и  $s''$ . Через две точки пересечения этой прямой с обеими оболочками поверхности лучей проводим касательные плоскости. Из центра поверхности на эти плоскости опускаем нормали  $n'$  и  $n''$ . Перпендикуляр, опущенный из любой точки прямой  $s$  на нормаль  $n'$ , дает направление колебаний луча  $s'$ ; аналогичный перпендикуляр на нормаль  $n''$  дает направление колебаний луча  $s''$ .

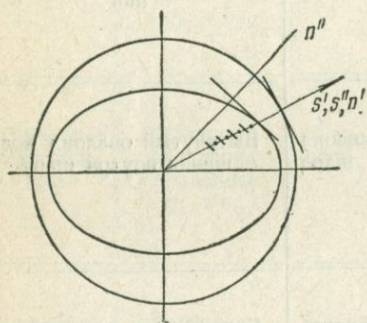


Рис. 405. Направление колебаний в сопряженных лучах и нормалях в главном сечении  $X_2X_3$  двуосных кристаллов.

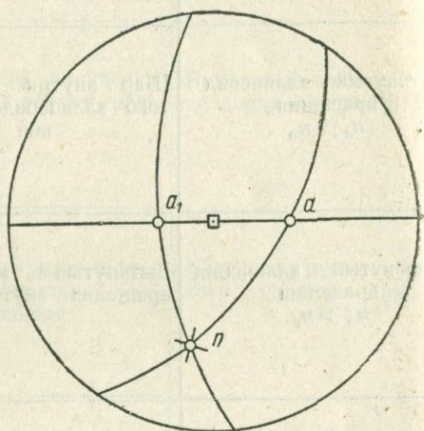


Рис. 406. Определение направлений колебаний в нормали  $n$ , если известно расположение оптических осей  $a$  и  $a_1$ .

В частных случаях, когда  $s'$ ,  $s''$ ,  $n'$ ,  $n''$  лежат в одной плоскости, это построение оказывается довольно простым. На рис. 404 и 405 приведены примеры построения для всех сечений поверхности лучей одноосных кристаллов и для одного из сечений той же поверхности двуосных кристаллов.

**Теорема Френеля для определения направлений колебаний нормали.** На практике часто приходится решать задачу определения направлений колебаний нормали, если известно ее положение по отношению к оптическим осям. Пусть  $a$  и  $a_1$  (рис. 406) — выходы оптических осей, а  $n$  — выход нормали на поверхность шара. Проводим дуги больших кругов  $an$  и  $a_1n$ . Углы, образованные этими дугами в точке  $n$ , делим пополам двумя касательными к шару в точке  $n$ . Направления этих касательных, отмеченных на рис. 406 крестиком, и будут искомыми направлениями колебаний нормали.

**Коническая рефракция.** Если через пластинку двуосного кристалла, вырезанную перпендикулярно к одной из оптических осей, пропустить весьма тонкий пучок параллельных лучей естественного

света, направив его нормально к пластинке, то на экране, поставленном на пути прошедшего через пластинку света, можно увидеть в лупу светлое кольцо (рис. 407). Это явление носит название *внутренней конической рефракции*. Для наблюдения конической рефракции следует брать кристаллы с большой разницей показателей преломления  $n_3 - n_1$  и употреблять толстые пластинки. Для получения светлого кольца диаметром в 1 мм нужно взять пластинки из кристалла сахара (или ряд наложенных друг на друга пластинок) толщиной 66 мм; тот же результат может быть получен с пластинкой винной кислоты толщиной 15 мм и с пластинкой ромбической серы толщиной 8 мм. Тонкий пучок лучей для наблюдения внутренней конической рефракции можно получить пропусканием света через отверстие в фольге, сделанное уколком иглы.

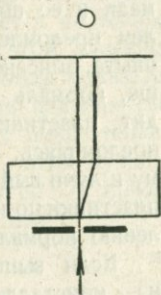


Рис 407. Наблюдение внутренней конической рефракции.

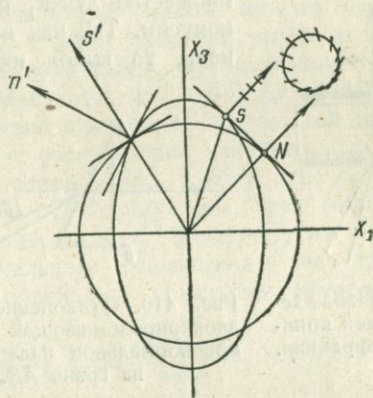


Рис. 408. К теории внутренней и внешней конической рефракции.

Явления внутренней и внешней (см. ниже) конической рефракции были предсказаны Гамильтоном в 1832 г. в результате рассмотрения свойств поверхности лучей, впервые построенной Френелем. Экспериментальное подтверждение выводов Гамильтона было дано Ллойдом в 1833 г.

Рассмотрим сечение поверхности лучей плоскостью  $X_1 X_3$  (рис. 408). Плоскость  $NS$ , касательная к круговому и эллиптическому сечениям поверхности лучей и перпендикулярная к плоскости чертежа, соприкасается с поверхностью лучей по окружности, отдельно изображенной на чертеже. Диаметр этой окружности равен отрезку  $NS$ .

Вообще, плоскость может касаться поверхности лучей только в одной точке, поэтому каждому лучу в общем случае отвечает одна особенная нормаль. В данном случае плоскость касается поверхности по окружности, через точки которой и центр поверхности можно провести бесчисленное множество лучей, образующих цилиндрическую поверхность. Всем этим лучам отвечает одна сопряженная нормаль  $N$ . Пользуясь известным правилом определения направления колебаний в луче и нормали, легко убедиться, что колебания в лучах цилиндри-

ческой поверхности происходят по направлению радиусов-векторов, соединяющих все точки окружности  $NS$  с одной точкой  $N$ ; другими словами, колебания в нормали  $N$  направлены по всем направлениям в плоскости  $NS$ . Отсюда следует, что нормаль  $N$  есть оптическая ось, перпендикулярно к ней располагается круговое сечение эллипсоида показателей, не показанное на рисунке. Сделанное построение целиком объясняет явление внутренней конической рефракции. Когда естественный луч падает нормально к пластинке, вырезанной из кристалла по плоскости  $NS$ , то он претерпевает не двойное преломление, как это было бы в случае употребления пластинки произвольного среза, а разлагается на бесчисленное множество лучей, расходящихся внутри кристалла конусом. Так как все эти лучи имеют общую нормаль, то выход их в воздух будет определяться

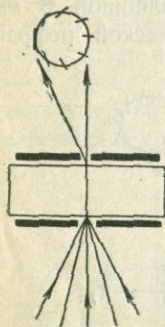


Рис. 409. Наблюдение внешней конической рефракции.

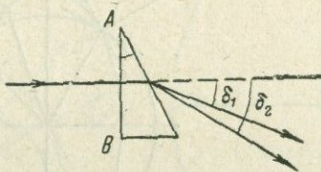


Рис. 410. Отклонение луча в двоякопреломляющей призме при нормальном падении света на грань  $AB$ .

углом падения нормали и ее показателем преломления. В опыте, описанном выше, нормаль проходит пластинку, не преломляясь, поэтому и лучи выйдут из пластинки по направлению нормали.

Если вышедший из кристалла

цилиндрический пучок света пропустить через николю, то заметим, что небольшой участок кольца будет темным. При вращении николя вокруг направления лучей темнота будет перемещаться по кольцу в соответствии с теоретически найденными направлениями колебаний в лучах.

Из правила построения поверхности лучей мы знаем, что в оптически анизотропных средах по одному направлению, в общем случае, могут идти два луча с различными скоростями. Каждому из них отвечает своя сопряженная нормаль, каждой нормали — свой показатель преломления. В частном случае в двуосных кристаллах по одному направлению может идти бесконечное множество лучей с разными скоростями; такими направлениями являются бирадиали. Каждому лучу  $s'$  (рис. 408), идущему по бирадиали, найдется своя нормаль  $n'$ . Число нормалей бесконечно велико, так как в точке пересечения эллипса и круга можно провести бесконечное множество поверхностей, касательных к поверхности лучей. Эти нормали расходятся коническим пучком вне поверхности лучей; отсюда явление, связанное с прохождением по бирадиали бесконечного множества лучей с различными скоростями, получило название *внешней конической рефракции*.

Для наблюдения этого явления на поверхность кристаллической пластинки, вырезанной перпендикулярно к бирадиали, направляют сходящийся пучок света (рис. 409). Из входящих в него лучей найдется бесконечное множество таких, которые внутри пластинки пойдут по

бирадially. Этим лучам дается выход через отверстие черной ширмочки, положенной на пластинку; все другие лучи поглощаются ширмой. Выйдя из пластинок, лучи, прошедшие через отверстие, разойдутся конусом и дадут на экране кольцо, которое при удалении экрана от пластинки будет увеличиваться в своем диаметре.

**Измерение показателей преломления.** Для построения эллипсоида показателей, а следовательно, и всех других рассмотренных выше оптических поверхностей кристаллов необходимо знать три главных показателя преломления. Точное измерение показателей преломления кристаллов обычно осуществляется двумя методами: методом призмы и методом полного внутреннего отражения.

Для определения главных показателей первым методом необходимо изготовить из кристалла призму с таким расчетом, чтобы лучи внутри призмы шли точно по направлению главной оси эллипсоида показателей. Проще всего это достигается тем, что одна из граней призмы вырезается по плоскости симметрии эллипсоида показателей (рис. 410). Если в этой плоскости  $AB$  будут расположены, например, оси  $X_1$  и  $X_2$  эллипсоида показателей, то по направлению третьей оси  $X_3$  при нормальном падении света на грань  $AB$  пойдут два луча (они же нормали) с показателями преломления  $n_1$  и  $n_2$ . Измерив углы отклонения  $\delta_1$  и  $\delta_2$  этих лучей от первоначального направления и зная преломляющий угол  $A$  призмы, можем определить показатели преломления по формулам:

$$n_1 = \frac{\sin(A + \delta_1)}{\sin \delta_1}; \quad n_2 = \frac{\sin(A + \delta_2)}{\sin \delta_2}. \quad (91)$$

Метод полного внутреннего отражения основан на применении стеклянной полусферы (рис. 411), имеющей показатель преломления больший, чем измеряемый. Кристаллическая пластинка, вырезанная по одной из плоскостей симметрии эллипсоида показателей, приклеивается к плоской поверхности полусферы с помощью капли жидкости. Показатель преломления жидкости должен быть больше измеряемых показателей преломления кристалла. Пластинка располагается на полусфере так, чтобы одна из двух главных осей эллипсоида, лежащих в плоскости пластинки, оказалась в плоскости падения лучей, применяемых для исследования, т. е. на рисунке — в плоскости чертежа. Пусть это будет ось  $n_1$  эллипсоида показателей. В направлении этой оси могут распространяться лучи  $s_2$  и  $s_3$  (они же нормали) с показателями преломления  $n_2$  и  $n_3$ , но не одновременно. Луч  $s_2$  пойдет по направлению  $n_1$  или претерпит полное внутреннее отражение, если угол падения луча, входящего в полусферу, будет чуть меньше или больше соответствующего пре-

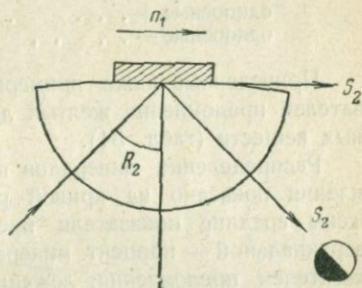


Рис 411. Измерение показателей преломления методом полного внутреннего отражения.

дельного угла  $R_2$  (стр. 303). Если показатель преломления стекла обозначим через  $N$ , а относительный показатель преломления из кристалла в стекло для луча  $s_2$  — через  $n'$ , то на основании формул (82) и (83) будем иметь:

$$N = n_2 \cdot n'$$

$$n' = \frac{1}{\sin R_2}$$

откуда

$$n_2 = N \cdot \sin R_2. \quad (92)$$

Аналогичное равенство имеет место и для луча с показателем преломления  $n_3$ :

$$n_3 = N \cdot \sin R_3.$$

Итак, для определения двух главных показателей преломления  $n_2$  и  $n_3$  достаточно измерить два предельных угла полного внутреннего отражения  $R_2$  и  $R_3$  и знать показатель преломления  $N$  полусферы. Если пластинка достаточно толста и ее другая грань параллельна второй плоскости симметрии эллипсоида показателей, например плоскости  $n_1 n_2$ , то, пользуясь этой гранью, можно определить и третий главный показатель преломления  $n_1$ .

**Распределение кристаллов по форме эллипсоида показателей, по оптическому знаку и величине преломления.** Как уже упоминалось раньше, показатели преломления у огромного большинства веществ больше единицы, только некоторые металлы имеют показатели преломления меньше единицы. Ларсен дает следующее приблизительное распределение минералов по форме эллипсоида показателей и знаку:

оптически изотропные	14.9%	двуосные + . . . .	30.3%
одноосные + . . . .	6.8	двуосные — . . . .	31.8
одноосные — . . . .	13.8	неопределенные . . . .	2.4

Приведенные ниже примеры дают представление о величине показателей преломления желтых лучей  $\text{Na}$  для некоторых хорошо известных веществ (табл. 51).

Распределение минералов по величине среднего показателя преломления показано на кривой рис. 412. По горизонтальной оси отложены средние показатели преломления ступенями, равными 0.1; по вертикальной — процент минеральных видов, обладающих средним показателем преломления, лежащим в пределах данной ступени. Например, число минеральных видов, имеющих показатель преломления в пределах от 1.5 до 1.6, составляет 25% от общего числа (1500) изученных минеральных видов. Из этой кривой видно, что 50% минералов имеет средний показатель преломления в пределах от 1.5 до 1.7.

**Дисперсия света.** Дисперсией в оптике называют зависимость оптических констант от частоты колебаний или, иначе, от цвета волны. В оптически изотропных телах мы встречаемся только с дисперсией показателей преломления, которая служит причиной разложения света призмой в спектр монохроматических лучей, и дисперсией

## Примеры показателей преломления различных веществ для света натрия

Название вещества	Химическая формула	$n_3$	$n_2$	$n_1$
Серебро . . . . .	Ag	—	0.18	—
Лед . . . . .	H <sub>2</sub> O	1.313	1.309	—
Квасцы . . . . .	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 24H <sub>2</sub> O	—	1.456	—
Флуорит . . . . .	CaF <sub>2</sub>	—	1.434	—
Сегнетова соль . . . . .	KNaC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> · 4H <sub>2</sub> O	1.495	1.492	1.490
Гипс . . . . .	CaSO <sub>4</sub>	1.530	1.523	1.520
Винная кислота . . . . .	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	1.606	1.536	1.491
Кварц . . . . .	SiO <sub>2</sub>	1.553	1.544	—
Сахар . . . . .	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	1.572	1.567	1.540
Чилийская селитра . . . . .	NaNO <sub>3</sub>	—	1.585	1.335
Слюда (мусковит) . . . . .	K <sub>2</sub> Al <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>22</sub> · 2H <sub>2</sub> O	1.594	1.590	1.561
Топаз . . . . .	2(Al, F)O · SiO <sub>2</sub>	1.627	1.620	1.619
Исландский шпат . . . . .	CaCO <sub>3</sub>	—	1.658	1.486
Корунд . . . . .	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	1.768	1.760
Сера ромбическая . . . . .	S	2.245	2.038	1.958
Алмаз . . . . .	C	—	2.419	—

вращения плоскости поляризации. В кристаллах приходится иметь дело с дисперсией: 1) показателей, 2) двупреломления, 3) угла оптических осей, 4) биссектрис, 5) направлений колебаний, 6) вращения плоскости поляризации.

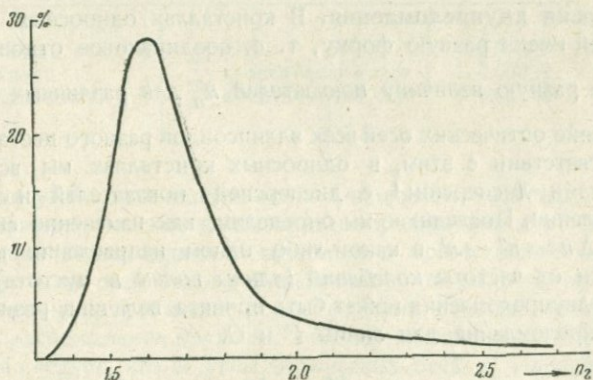


Рис. 412. Кривая распределения минералов по величине среднего показателя преломления.

Все виды дисперсии, кроме дисперсии вращения плоскости поляризации, мы будем рассматривать как результат вариации формы, величины и расположения внутри кристалла эллипсоидов показателей и других оптических поверхностей *разного цвета*, т. е. поверхностей, отвечающих волнам разной частоты.

**Дисперсия показателей.** В кристаллах кубической системы эллипсоид показателей вырождается в сферу для волн всех цветов. Единственным видом дисперсии света в этом случае может быть та дисперсия, которая зависит только от размеров сфер разного цвета, т. е. дисперсия показателей. Мы знаем, что для большинства оптически изотропных тел показатель преломления возрастает с уменьшением длины волны; такой вид дисперсии показателей называется *нормальной дисперсией* и характеризуется неравенством

$$\frac{dn}{d\lambda} < 0.$$

В случае *аномальной дисперсии* для определенной части спектра наблюдается обратное неравенство:

$$\frac{dn}{d\lambda} > 0.$$

За меру дисперсии принимают разность показателей преломления для фраунгоферовых линий  $F$  ( $\lambda = 486.1 \text{ м}\mu$ ) и  $C$  ( $\lambda = 656.3 \text{ м}\mu$ )

$$n_F - n_C$$

или отношение

$$\frac{n_D - 1}{n_F - n_C},$$

где  $n_D$  — показатель преломления для линии  $D$  ( $\lambda = 589.3 \text{ м}\mu$ ).

**Дисперсия двупреломления.** В кристаллах одноосных эллипсоиды показателей имеют разную форму, т. е. неодинаковое отношение полуосей  $\frac{n_o}{n_e}$  и разную величину показателей  $n_o$  для различных цветов, но расположение оптических осей всех эллипсоидов разного цвета одинаково.

В соответствии с этим, в одноосных кристаллах мы встречаемся с двумя видами дисперсии:<sup>1</sup> с дисперсией показателей и дисперсией двупреломления. Последнюю мы определим, как изменение силы двупреломления  $\Delta n = n'' - n'$  в каком-либо одном направлении кристалла в зависимости от частоты колебаний (длины волны в пустоте). За меру дисперсии двупреломления может быть принята величина разности между силой двупреломления для линий  $F$  и  $C$ :

$$\Delta n_F - \Delta n_C$$

или величина отношения силы двупреломления для линии  $D$  к этой разности:

$$\frac{\Delta n_D}{\Delta n_F - \Delta n_C}.$$

<sup>1</sup> Кроме дисперсии вращения плоскости поляризации; рассмотрение этого вида дисперсии мы пока откладываем.

Более точно дисперсия двупреломления характеризуется кривыми, в которых по оси ординат откладывают длины волн (в пустоте), а по оси абсцисс —  $\Delta n_{\text{ф}} - \Delta n_{\text{к}}$ .

Часто, особенно в петрографической практике, можно пренебрегать дисперсией двупреломления, полагая

$$\Delta n_{\text{Ф}} - \Delta n_{\text{С}} = 0.$$

В этих случаях, а также и всегда, когда не делается специальной оговорки, под силой двупреломления подразумевают  $n'' - n'$  для оранжевых лучей натрия. Приводим для примера несколько конкретных величин дисперсии двупреломления (таблица 52) и кривую для кварца (рис. 413). Знак дисперсии двупреломления может быть

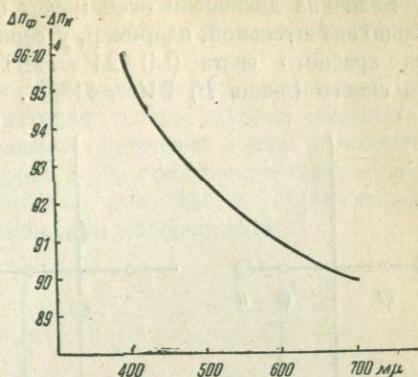


Рис. 413. Кривая дисперсии двупреломления для кварца в направлении, перпендикулярном к оптической оси.

положительным и отрицательным.

Таблица 52

Значения  $\Delta n_{\text{Ф}} - \Delta n_{\text{С}}$  для некоторых кристаллов

Название кристалла	Направление	$\Delta n_{\text{Ф}} - \Delta n_{\text{С}}$
Гипс . . . . .	$\perp$ (010)	+ 0.00027
Кварц . . . . .	$\perp$ к оптической оси	+ 0.00027
Кальцит . . . . .	$\perp$ к оптической оси	+ 0.00733

**Дисперсия угла оптических осей.** Оптические свойства (не считая явлений вращения плоскости поляризации) ромбических кристаллов характеризуются эллипсоидами показателей с тремя осями симметрии. Расположение этих осей строго фиксировано, но их размеры у эллипсоидов разного цвета различны; в соответствии с этим, неодинаковым должно быть расположение круговых сечений эллипсоидов и оптических осей. Отсюда следует, что и углы оптических осей у эллипсоидов разного цвета должны быть различны; иначе говоря, в ромбических кристаллах может иметь место дисперсия угла оптических осей на ряду с ранее описанными видами дисперсии: дисперсией показателей и дисперсией двупреломления.

Различают две формы дисперсии угла оптических осей, характеризующиеся неравенствами:

$$V_{\text{Ф}} > V_{\text{К}},$$

$$V_{\text{Ф}} < V_{\text{К}},$$

в которых  $V_{\phi}$  и  $V_{\kappa}$  обозначают половинные углы оптических осей для красного и фиолетового света.

Величина дисперсии осей может быть для некоторых веществ довольно значительной, например, у сернокислого рубидия,  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$ , имеем для красного света (Li)  $2V=28^{\circ}30'$  и для синего (линия F)  $2V=41^{\circ}35'$ .

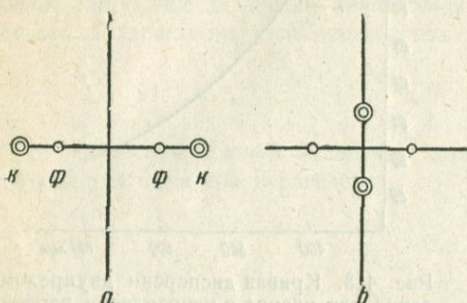


Рис. 414. Дисперсия угла оптических осей. Оси для всех цветов располагаются в одной плоскости (а). Оси для различных цветов располагаются в двух взаимно-перпендикулярных плоскостях (б).

Обыкновенно оптические оси для всех цветов спектра располагаются в одной плоскости оптических осей (рис. 414, а). Бывают, однако, и такие случаи, когда оптические оси эллипсоидов разного цвета располагаются в двух плоскостях (рис. 414, б). С таким явлением мы встречаемся в кристаллах брукита  $\text{TiO}_2$ . С уменьшением длины волны (пересчитанной для воздуха) угол  $2V$  брукита сначала уменьшается, затем при  $\lambda=550 \text{ м}\mu$  проходит через нулевое значение и далее опять возрастает, располагаясь, однако, в другой плоскости.

Дисперсия осей возможна не только в кристаллах ромбической системы, но и в других двусосных кристаллах, где это явление сочетается с другими новыми формами дисперсий.

**Дисперсия биссектрис.** В моноклинных кристаллах одна из главных осей эллипсоида показателей любого цвета должна совпадать с осью  $Y$ ; две другие оси могут занимать любое положение при условии сохранения взаимной перпендикулярности всех трех осей. Несовпадение главных осей, из коих две являются биссектрисами (тупой и острой) угла оптических осей, называется дисперсией биссектрис.

Для вывода всех возможных случаев дисперсии этого вида представим себе, что глаз наблюдателя смотрит вдоль оси  $n_3$  эллипсоида показателей, построенного для фиолетовых лучей (рис. 415). Если  $n_3$  параллельно оси  $Y$ , то положение красного эллипсоида может быть выведено поворотом фиолетового и одновременным изменением угла оптических

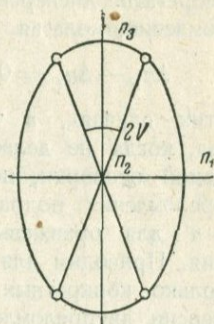


Рис. 415. Чертеж для объяснения форм дисперсии биссектрис моноклинных кристаллов. Глаз наблюдателя смотрит вдоль оси  $n_3$  эллипсоида показателей. Формы дисперсии выводятся вращением эллипсоида вокруг осей  $n_1, n_2, n_3$  и одновременным изменением угла оптических осей.

осей; наблюдатель при этом увидит, что концы оптических осей переместятся из положения  $\phi$  в положение  $\kappa$  (рис. 416, *a*); этот вид дисперсии биссектрис получил название *перекрещенной дисперсии*; он был впервые найден в кристаллах буры ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) Гершелем и Нёррембергом.

Если поворот с соответствующим изменением угла оптических осей будет произведен около оси  $n_1$ , которая теперь должна совпадать с осью  $Y$  кристалла, то при сохранении положения глаза наблюдатель увидит смещение выходов оптических осей, отвечающее картине *горизонтальной дисперсии*, показанной на рис. 416, *b*. Горизонтальная дисперсия впервые наблюдалась Нейманом на ортоклазе.

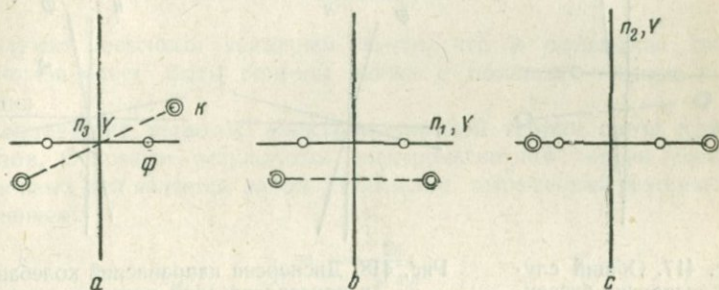


Рис. 416. Три формы дисперсии биссектрис моноклинных форм кристаллов:

*a* — перекрещенная дисперсия; *b* — горизонтальная дисперсия, *c* — наклонная дисперсия.

Поворот около оси  $n_2$ , совпадающей с кристаллографической осью  $Y$ , приведет к третьему виду дисперсии биссектрис моноклинных кристаллов — к *наклонной дисперсии* (рис. 416, *c*); последняя была открыта Нёррембергом в кристаллах гипса.

Из сделанных построений легко усмотреть, что дисперсия биссектрис сопровождается всеми другими родами дисперсии, рассмотренными ранее.

В кристаллах триклинной системы дисперсия не подчиняется никаким иным требованиям симметрии кроме требования, чтобы эллипсоиды разного цвета имели *общий* центр симметрии. Следовательно, в триклинных кристаллах будем иметь самый общий случай дисперсии, которую мы назовем *асимметричной дисперсией* (рис. 417).

**Дисперсия направлений колебаний в пластинке.** Этот вид дисперсии является простым следствием дисперсии осей и биссектрис и выражается в том, что направления колебаний в кристаллической пластинке для лучей разного цвета не совпадают между собой. Дисперсия направлений колебаний наблюдается в кристаллах ромбической, моноклинной и триклинной систем во всех случаях, когда кристаллическая пластинка вырезана неперпендикулярно к оптической плоскости симметрии (стр. 343).

Интересно отметить, что дисперсия направлений колебаний меняет свой знак при переворачивании пластинки. Это показано на рис. 418

где слева показана дисперсия направлений колебаний пластинки в первоначальном ее положении, а справа — дисперсия в той же пластинке после поворота пластинки на  $180^\circ$  вокруг оси  $\kappa$ . Условимся считать дисперсию положительной, если направление колебаний фиолетового луча повернуто по отношению к направлению колебаний красного луча по часовой стрелке.

**Оптическая симметрия кристаллов с учетом дисперсии света.** Выше были установлены только три группы оптической симметрии в соответствии с тремя возможными группами симметрии центральных оптических поверхностей для монохроматических лучей. Это были:

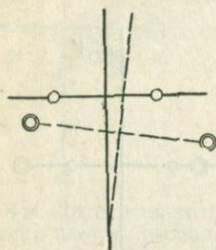


Рис. 417. Общий случай дисперсии биссектрис: асимметрическая дисперсия.

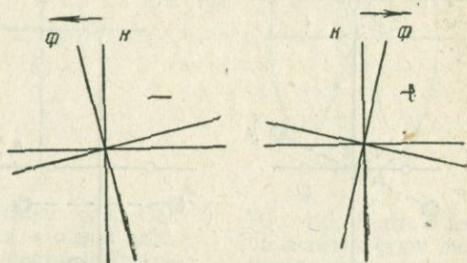


Рис. 418. Дисперсия направлений колебаний в кристаллической пластинке.

группа шаровой симметрии  $\infty/\infty \cdot m$ , группа симметрии эллипсоида вращения  $m \cdot \infty : m$  и группа симметрии эллипсоида общего вида  $m \cdot 2 : m$ . Явления дисперсии света в кристаллах позволяют провести дальнейшее разделение кристаллов по группам оптической симметрии. Для этого достаточно, например, рассмотреть симметрию фигур, образованных совокупностью эллипсоидов Френеля для волн разного цвета.

Для кристаллов с шаровой оптической индикатрисой дисперсия света не вносит новых видов симметрии, так как совокупность концентрических сфер, построенных для волн разного цвета, обладает симметрией каждой сферы, взятой отдельно. То же можно сказать и про совокупность эллипсоидов вращения, имеющих общую ось симметрии бесконечного порядка и различающихся между собой различной степенью вытянутости или сплюснутости, т. е. отношением главных осей: симметрия совокупности эллипсоидов будет одинаковой с симметрией каждого отдельно взятого эллипсоида.

Дисперсия света не внесет изменений в оптическую симметрию также и тех двuosных кристаллов, в которых совпадение всех осей симметрии эллипсоидов предопределяется симметрией внешней формы, т. е. кристаллов ромбической системы. В кристаллах моноклинной системы эллипсоиды разного цвета имеют только одну общую ось, поэтому симметрия совокупности эллипсоидов не будет совпадать с симметрией отдельных эллипсоидов; группой оптической симметрии моноклинных кристаллов будет  $2 : m$ . В кристаллах триклинной сингонии

эллипсоиды разного цвета связаны между собой только одним условием — иметь общий центр, поэтому симметрия совокупности эллипсоидов будет отвечать группе  $\bar{2}$ . Итак, окончательно на основе явлений преломления света мы можем установить пять групп оптической симметрии кристаллов:

$$\infty/\infty \cdot m; m \cdot \infty : m; m \cdot 2 : m; 2 : m; \bar{2}.$$

Это — те же группы, которые нами были установлены вообще для всех явлений в кристаллах, которые характеризуются тензором второго порядка (стр. 281) при условии

$$a_{ik} = a_{ki};$$

это служит косвенным указанием на то, что и оптические свойства кристаллов могут быть описаны также с помощью тензора второго порядка.

**Главнейшие выводы электромагнитной теории света для кристаллов.** Основным результатом электромагнитной теории света для изотропных тел является закон Максвелла, выражаемый математически уравнением:

$$v_n = \frac{v_0}{\sqrt{\epsilon \mu}},$$

где  $v_n$  и  $v_0$  — скорости света по нормальям в среде и пустоте, а  $\epsilon$  и  $\mu$  — диэлектрическая постоянная и магнитная проницаемость среды. Для прозрачных диэлектриков магнитная проницаемость близка к единице, поэтому

$$v_n = \frac{v_0}{\sqrt{\epsilon}};$$

С другой стороны, показатель преломления среды равен (стр. 342)

$$n = \frac{v_0}{v_n};$$

следовательно,

$$n = \sqrt{\epsilon}.$$

Мы знаем, кроме того, что для электромагнитной волны в изотропной среде направления луча  $S$  (нормали  $N$ ), электрического поля  $E$  (индукции  $D$ ) и магнитного поля  $H$  (индукции  $B$ ) взаимноперпендикулярны (рис. 419).

Применяя эти результаты к анизотропной среде, следует иметь в виду, что диэлектрическая постоянная изменяется с направлением и может быть выражена радиусом-вектором  $\epsilon'_{33}$  эллипсоида, построенного на трех главных диэлектрических постоянных (стр. 297):

$$\epsilon'_{33} = \epsilon_1 c_{13}^2 + \epsilon_2 c_{23}^2 + \epsilon_3 c_{33}^2.$$

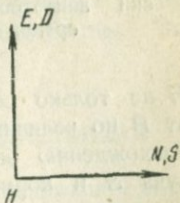


Рис. 419. Направление электрического поля  $E$ , электрической индукции  $D$ , магнитного поля  $H$  в луче  $S$ .

В прозрачных кристаллах, так же как и в прозрачных изотропных диэлектриках, магнитная проницаемость для световых колебаний может быть принята за единицу (как в пустоте) даже и в тех случаях, когда для статических наблюдений эта величина отличается от единицы, так как намагничение не может следовать за быстрыми световыми колебаниями; следовательно,

$$\mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = 1.$$

В соответствии со сказанным, в кристаллах при отсутствии дисперсии, т. е. для монохроматических лучей, должны существовать три главных показателя преломления:

$$n_1 = \sqrt{\varepsilon_1}; \quad n_2 = \sqrt{\varepsilon_2}; \quad n_3 = \sqrt{\varepsilon_3},$$

которыми определяются все рассмотренные нами явления в монохроматическом свете. Уравнение эллипсоида Френеля, очевидно, должно иметь вид:

$$\frac{x_1^2}{\varepsilon_1} + \frac{x_2^2}{\varepsilon_2} + \frac{x_3^2}{\varepsilon_3} = 1;$$

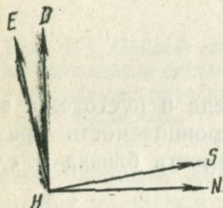


Рис. 420. Направление электрических и магнитных векторов в луче  $S$ , идущем в оптически анизотропной среде.

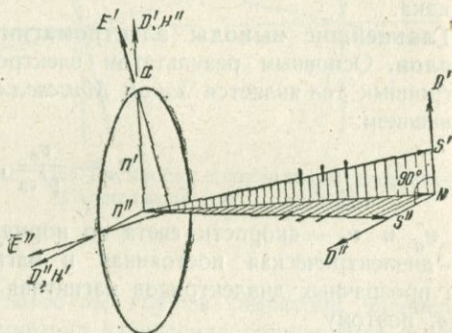


Рис. 421. Взаимное расположение сопряженных оптических векторов для двойной нормали.

главные полуоси этого эллипсоида равны:  
 $n_1 = \sqrt{\varepsilon_1}; \quad n_2 = \sqrt{\varepsilon_2}; \quad n_3 = \sqrt{\varepsilon_3}.$

В кристаллах направление вектора  $E$  не совпадает с направлением  $D$  (стр. 297), но  $H$  не только совпадает по направлению с  $B$ , но и не отличается от  $B$  по величине, так как  $\mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = 1$ , а  $B_i = \mu_{ik} B$  (стр. 301). Расхождению векторов  $E$  и  $D$  будет отвечать также и расхождение луча  $S$  и нормали  $N$ . Следует отметить, что направления  $S$ ,  $N$ ,  $E$ ,  $D$  лежат в одной плоскости, а  $H$  направлено перпендикулярно к этой плоскости (рис. 420). За направление колебаний принимается в соответствии с ранее изложенным направление  $D$ . Указанные соотношения усложняются еще двойным лучепреломлением. В окончательном виде геометрия всех сопряженных оптических векторов показана на рис. 421 и 422 (Вустер).

В первом чертеже (рис. 421) дано сечение эллипсоида показателем; главные полуоси эллипса равны  $n' = \sqrt{\varepsilon'}$  и  $n'' = \sqrt{\varepsilon''}$ . Перпендикулярно к плоскости эллипса располагается оптическая нормаль  $N$ ;

вдоль нее распространяются две волны с различными скоростями  $v'_n$  и  $v''_n$ , показатели преломления этих волн равны  $n'$  и  $n''$ . Направления колебаний в этих волнах параллельны осям эллипса и одновременно параллельны направлениям полей  $D', H''$  и  $D'', H'$ . Нормаль  $N$  имеет два сопряженных луча  $S'$  и  $S''$ . Луч  $S'$  лежит в плоскости  $Nn'$  и перпендикулярен к направлению поля  $E'$ ; в свою очередь вектор  $E'$  является нормалью к поверхности эллипсоида в точке  $a$  пересечения главной полуоси  $n'$  эллипса с эллипсоидом. Направление колебаний в луче  $S'$  параллельно  $n', D', H''$ . Аналогичные соотношения существуют и для луча  $S''$ . Плоскости, образуемые векторами  $N, S'$  и  $N, S''$ , пересекаются между собой под прямым углом; тот же угол образуют и векторы  $D'$  и  $D''$ .

Второй чертеж (рис. 422) показывает расположение векторов для двойного луча  $S$  и двух его сопряженных нормалей  $N'$  и  $N''$ . В основу построения опять положено сечение эллипсоида показателей, которое представляет собой эллипс с полуосями  $n'$  и  $n''$ . Если через все точки этого эллипса провести плоскости, касательные к поверхности эллипсоида, то огибающая эти плоскости поверхность будет представлять собой цилиндрическую поверхность с эллиптическим поперечным сечением. Луч  $S$  направлен вдоль образующей этого цилиндра. Вдоль направления  $S$  распространяются два луча с направлениями колебаний по  $n'$  и  $n''$ . Нормаль  $N'$  лежит в плоскости, образуемой лучом  $S$  и полуосью эллипса  $n'$ , нормаль  $N''$  перпендикулярна к  $n'$ . Векторы  $E'$  и  $E''$  направлены по осям эллипса, образованного поперечным сечением цилиндра. Плоскости векторов  $SN'$  и  $SN''$  взаимно-перпендикулярны. Все другие соотношения ясно показаны на чертеже.

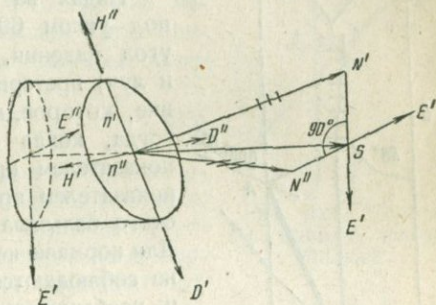


Рис. 422. Взаимное расположение сопряженных оптических векторов для двойного луча.

## ИНТЕРФЕРЕНЦИЯ СВЕТА В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛАСТИНКАХ

**Поляризующие призмы.** Двойное преломление и поляризация света в исландском шпате использованы в технике для получения поляризующих призм. Впервые такая призма была изготовлена Николеом в 1828 г., отчего и сама призма, а часто и поляризующие призмы других систем, называются *николями*. Для изготовления классического николя (рис. 423) выбитый по спайности ромбоэдр исландского шпата распиливается по плоскости  $AB$  перпендикулярно к одной из плоскости симметрии ромбоэдра, совпадающей на рисунке с плоскостью бумаги. Угол между ребром ромбоэдра  $CB$  и плоскостью разреза делают равным  $22^\circ$ . Естественный угол между ребром  $CB$  и двумя параллельными гранями ромбо-

эдра, равный  $70^{\circ}52'$ , уменьшается шлифовкой граней до  $68^{\circ}$ , после чего обе половины кристалла склеиваются канадским бальзамом.

Естественный свет направляется в николь с таким расчетом, чтобы нормаль необыкновенной волны пошла по направлению длинного ребра призмы. Показатель преломления ее в этом случае равен  $n_e = 1.516$ ; показатель преломления обыкновенной волны для всех направлений равен  $n_o = 1.658$ ; наконец, показатель преломления канадского бальзама имеет промежуточное значение:  $n = 1.54$ .

Падая на поверхность канадского бальзама под углом  $69^{\circ}59'$ , превышающим предельный угол падения, обыкновенная нормаль (а с нею и луч) претерпевает полное внутреннее отражение, которое, как нам известно, возможно только тогда, когда свет идет из среды с большим показателем преломления в среду с меньшим показателем преломления. Отраженный от канадского бальзама луч поглощается оправой николя. Для нормали необыкновенной волны эти условия не соблюдаются; поэтому она, а вместе с нею и необыкновенный луч беспрепятственно проходят через николь.

Классический николь обладает малым полезным отверстием (около  $30^{\circ}$ ) и требует для своего изготовления много материала. При вращении николя вокруг его длинной оси лучи света смещаются, так как они выходят не перпендикулярно к грани  $AC$ . Для устранения этих недостатков было предложено много других поляризующих систем. Наиболее совершенными считаются призмы Аренса, обладающие большим отверстием при незначительной длине в направлении проходящего света.

Были сделаны попытки заменить николи из дорого стоящего исландского шпата николями из кристаллов натровой селитры, обладающей оптическими свойствами, весьма близкими к свойствам исландского шпата; однако до сих пор николи из селитры не получили достаточно широкого распространения.

В последнее время (Ленд, 1932 г.) получили широкое распространение „поляроиды“ — прозрачные пленки, содержащие определенным образом ориентированные субмикроскопические кристаллики препарата иодистого хинина. Поляроиды обладают способностью поляризовать свет, но не полностью, как николи. Поляризация света поляроидами основана на явлении плеохроизма (стр. 406).

**Прохождение параллельного пучка света через два николя. Закон Малюса.** Для исследования явлений, возникающих в кристал-

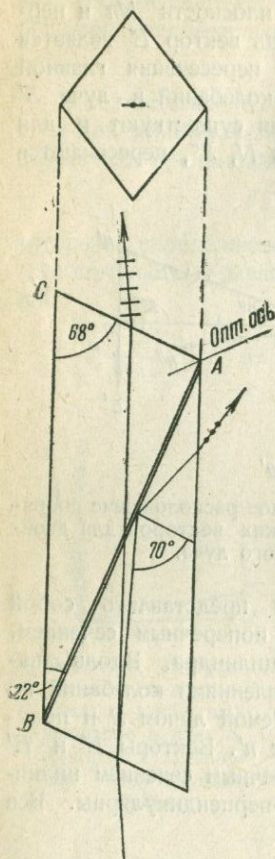


Рис. 423. Устройство николя.

дической пластинке при прохождении через нее пучка параллельных поляризованных лучей света, употребляются приборы (ортоскопы, поляризационные микроскопы), снабженные двумя николями или поляроидами, между которыми помещается исследуемая пластинка. Свет последовательно проходит через первый (нижний) николь, кристаллическую пластинку и второй (верхний) николь. Николи могут поворачиваться вокруг вертикальной оси, параллельной направлению лучей.

Рассмотрим, как будет изменяться яркость поляризованного света в зависимости от угла поворота верхнего николя в отсутствии кристаллической пластинки. Обозначим яркость поляризованного света, вышедшего из нижнего николя, через  $I_0$ . Известно, что яркость (энергия) света пропорциональна квадрату амплитуды световых колебаний:

$$I_0 = cA_0^2 \quad (93)$$

( $c$  — коэффициент пропорциональности). Предположим, что свет идет к наблюдателю перпендикулярно к плоскости чертежа (рис. 424); направления колебаний поляризованных лучей, пропускаемых первым и вторым николями, изобразим отрезками прямых  $I$  и  $II$ , пересекающимися под углом  $\alpha$ . Разложим вектор  $A_0$  на две компоненты: по направлению  $II$  и по нормали к этому направлению. Первая компонента, равная

$$A = A_0 \cos \alpha,$$

будет пропущена вторым николем, вторая — погашена. Яркость  $I$  света, прошедшего через второй николь, должна быть пропорциональна квадрату новой амплитуды  $A$ , т. е.

$$I = cA^2 \cos^2 \alpha = I_0 \cos^2 \alpha. \quad (94)$$

Количественная опытная проверка последнего уравнения, выражающего закон Малюса, показала полное согласие этого закона с опытом, если учтено поглощение света николем. В частности, из этого закона вытекает, что при  $\alpha = 0^\circ$ , т. е. при *параллельных николях* свет пройдет через второй николь без изменения яркости; при  $\alpha = 90^\circ$ , т. е. при *скрещенных николях*, свет будет полностью погашен вторым николем.

**Разность хода в кристаллической пластинке.** Предположим, что из одного источника света одновременно вышли два луча; пройдя различными путями в одной или различных средах, лучи вышли в воздух по одному направлению. Здесь они вынуждены идти далее с одной скоростью, сохраняя расстояние, на которое один луч обогнал другой за то время, пока лучи шли разными путями. Это расстояние называется *разностью хода*  $\Gamma$ .

Пусть на двусную кристаллическую пластинку толщиной  $d$  падает нормально параллельный пучок естественного или поляризованного мо-

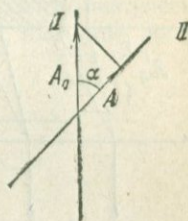


Рис. 424. Чертеж к выводу закона Малюса.

нохроматического света  $s$  (рис. 425). Если пластинка вырезана произвольно по отношению к главным осям эллипсоида показателей, то каждый из падающих лучей разложится внутри пластинки на два поляризованных луча, которые пойдут косо, тогда как нормали обоих лучей не претерпят преломления. Выходящие из пластинки пучки лучей  $s'$  и  $s''$  должны поэтому выйти из пластинки по перпендикулярному к ней направлению. Так как пути, проходимые лучами  $s'$  и  $s''$ , и их скорости внутри пластинки неодинаковы, то по выходе из пластинки эти лучи будут иметь некоторую разность хода. Заметим, что выходящие из пластинки пучки света не только идут в одном направлении, что необходимо для существования разности хода в указанном выше смысле, но и перекрывают частично друг друга; поэтому среди выходящих лучей имеется достаточно таких, которые идут не только в одном направлении (т. е. по параллельным путям), но и в точности по одному пути.

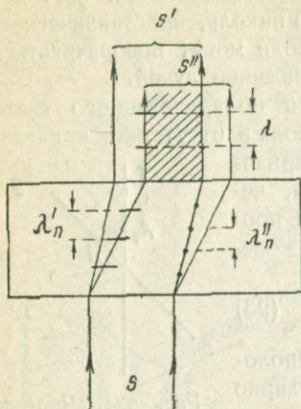


Рис. 425. Возникновение разности хода лучей в кристаллической пластинке.

Последнее обстоятельство следует учитывать далее, когда будет разбираться подробно явление интерференции.

Пусть длины волн обоих лучей, измеренные по нормальям, будут  $\lambda'_n$  и  $\lambda''_n$ ; тогда на пройденном внутри пластинки пути для каждого из лучей уложится по

$$\frac{d}{\lambda'_n} \text{ и } \frac{d}{\lambda''_n}$$

волн. Следовательно, по выходе из пластинки один луч обгонит другой на число волн, равное

$$G = d \left( \frac{1}{\lambda''_n} - \frac{1}{\lambda'_n} \right).$$

По выходе из пластинки лучи будут сохранять эту разницу в числе волн; но так как теперь длина волны у них будет одинакова (обозначим ее  $\lambda$ ), то искомая разность хода  $\Gamma$  будет равна произведению из числа волн на ее длину:

$$\Gamma = \lambda G = d \left( \frac{\lambda}{\lambda''_n} - \frac{\lambda}{\lambda'_n} \right).$$

Принимая во внимание на основании формулы (85'), что стоящие в скобках дроби выражают показатели преломления  $n'$  и  $n''$  обоих лучей (точнее их нормалей), будем иметь окончательно:

$$\Gamma = \lambda G = d(n'' - n'). \quad (95)$$

Разность хода  $\Gamma$  измеряется обычно в миллионных долях миллиметра (м $\mu$ ); в этих же единицах должна измеряться тогда и толщина пластинки  $d$ . Величина

$$G = \frac{\Gamma}{\lambda} \quad (96)$$

выражает разность хода числом волн; будем называть ее *волновой разностью хода*. Величина  $n'' - n'$  называется *силой двупреломления* пластинки.

**Общие условия интерференции.** Пусть два монохроматических линейно поляризованных луча  $A$  и  $B$  одного цвета, имеющие общую

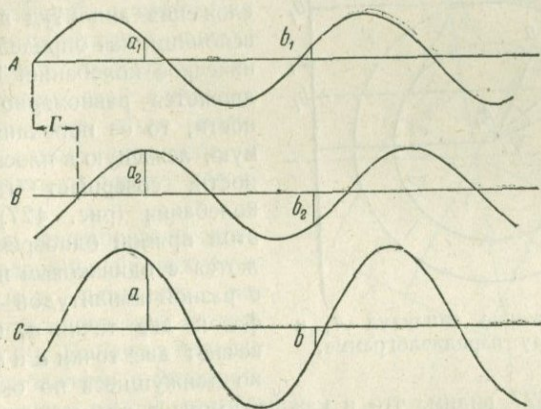


Рис. 426. В результате интерференции лучей  $A$  и  $B$  получается луч  $C$ .

плоскость колебаний, идут точно по одному пути (рис. 426). Предполагается, что лучи вышли из общего источника света, т. е., что они *когерентны* и что они имеют некоторую разность хода  $\Gamma$ . В этих условиях лучи будут *интерферировать*,<sup>1</sup> в результате чего они образуют один луч  $C$  того же цвета, но иной амплитуды. На рис. 426 лучи  $A$ ,  $B$ ,  $C$ , в действительности идущие по одному пути, изображены условно отдельно. Каждый луч показан в форме синусоиды, изображающей состояние колебаний в определенный общий для всех трех лучей момент времени.

Вся совокупность фактов, относящихся к явлениям интерференции света, свидетельствует о том, что ее можно рассматривать как результат геометрического сложения соответствующих ординат синусоид. Так именно построены, например, ординаты  $a$  и  $b$  синусоиды  $C$  из ординат  $a_1$ ,  $a_2$  и  $b_1$ ,  $b_2$ .

Из таких построений можно непосредственно вывести следующие важные следствия для интерферирующих лучей одинаковой яркости (равных амплитуд):

<sup>1</sup> Интерференция света открыта Гримальди в 1665 г.

1) если разность хода двух интерферирующих лучей равна целому числу волн, то в результате интерференции получается луч той же длины волны, но с двойной амплитудой;

2) если разность хода равна половине волны или вообще нечетному числу полуволн, то интерферирующие лучи гасят друг друга: результирующая амплитуда равна нулю;

3) при промежуточных значениях разности хода лучи могут усиливать или ослаблять друг друга; длина волны результирующего луча остается равной длине волны каждого слагающего луча.

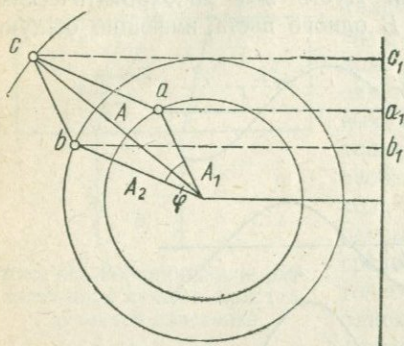


Рис. 427. Сложение амплитуд  $A_1$  и  $A_2$  по правилу параллелограмма.

**Амплитуда интерферирующих лучей.** Для решения задачи сложения амплитуд в общем виде вспомним, как определяется гармоническое колебание. Если точка  $a$  движется равномерно по окружности, то ее проекция  $a_1$  на прямую, лежащую в плоскости окружности, совершает гармонические колебания (рис. 427). Пусть по этой прямой одновременно колеблются с одинаковым периодом, но с разной амплитудой и с разной фазой две точки  $a_1$  и  $b_1$ , им отвечают две точки  $a$  и  $b$ , равномерно движущиеся по окружности.

Из рис. 427 видим, что в каждый момент времени геометрическая сумма отклонений точек  $a_1$  и  $b_1$  от положения равновесия равна проекции геометрической суммы радиусов  $A_1$  и  $A_2$  окружностей, по которым движутся точки  $a$  и  $b$ . Эта геометрическая сумма радиусов равна радиусу  $A$ . Из параллелограмма  $acb$  имеем

$$A^2 = A_1^2 + A_2^2 + 2A_1A_2 \cos \varphi, \quad (97)$$

где  $\varphi$  — разность фаз точек  $a$  и  $b$ .

Пользуясь подстановкой  $\cos \varphi = 1 - 2 \sin^2 \frac{\varphi}{2}$ , можно переписать последнюю формулу иначе, а именно, в следующей форме, которой мы воспользуемся ниже:

$$A^2 = (A_1 + A_2)^2 - 4A_1A_2 \sin^2 \frac{\varphi}{2}. \quad (98)$$

Формула (97) позволяет вычислить амплитуду  $A$  результирующего колебания по амплитудам  $A_1$  и  $A_2$  слагающих колебаний, если известна разность фаз  $\varphi$ . Последняя есть функция разности хода  $\Gamma$ . В самом деле, если разность хода равна длине волны, то разность фаз равна  $2\pi$ ; отсюда

$$\frac{\Gamma}{\lambda} = \frac{\varphi}{2\pi}$$

$$\varphi = 2\pi \frac{\Gamma}{\lambda} = 2\pi G. \quad (99)$$

**Яркость лучей, прошедших через кристаллическую пластинку, помещенную между николями.** Если параллельный пучок лучей монохроматического или белого света пропускается последовательно через первый николю, тонкую кристаллическую пластинку и второй николю, то соблюдаются все условия для возникновения интерференционных явлений, а именно: по выходе света из второго николя колебания лучей, которые приобрели в кристаллической пластинке некоторую разность хода, поляризованы в одной плоскости, и лучи происходят от одного источника света.

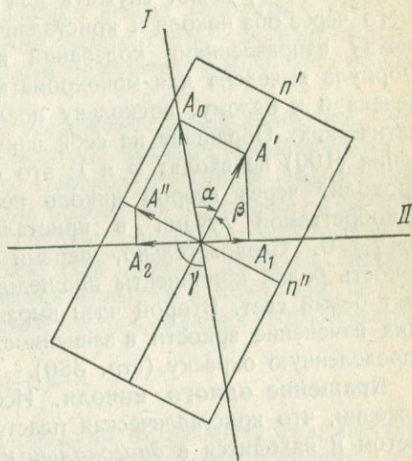


Рис. 428. Чертеж к выводу формулы яркости лучей, проходящих через кристаллическую пластинку, помещенную между двумя николями.

Пусть луч монохроматического света, проходящий оба николя и кристаллическую пластинку, направлен перпендикулярно к чертежу (рис. 428). Выйдя из первого николя с колебаниями в плоскости  $I$ , луч разложится на два линейно поляризованных луча, совершающих свои колебания по направлениям  $n'$  и  $n''$  (главные полуоси эллипса, по которому рассекается плоскостью чертежа эллипсоид показателей). Если луч вышел из первого николя с амплитудой  $A_0$ , то амплитуды  $A'$  и  $A''$  лучей, идущих внутри кристаллической пластинки при идеальной ее прозрачности, будут равны

$$A' = A_0 \cos \alpha; \quad A'' = A_0 \sin \alpha,$$

где  $\alpha$  — угол между направлениями  $I$  и  $n''$ . Далее оба луча (точнее — эллиптический луч, образовавшийся в результате их сложения; см. стр. 383) вступают в верхний николю с амплитудами  $A_1$  и  $A_2$  и с разностью фаз  $\varphi$ , приобретенной внутри пластинки:

$$\begin{aligned} A_1 &= A' \cos \beta; & A_2 &= A'' \sin \beta; \\ A_1 &= A_0 \cos \alpha \cos \beta; & A_2 &= A_0 \sin \alpha \sin \beta, \end{aligned}$$

где  $\beta$  — угол между направлением  $II$  и  $n'$ .

Подставляя полученные значения для  $A_1$  и  $A_2$  в формулу (98) и принимая во внимание известное соотношение  $2 \sin \alpha \cos \alpha = \sin 2\alpha$ ,

будем иметь окончательно для суммарной амплитуды  $A = A_1 + A_2$  выходящего из верхнего николя луча выражение

$$A^2 = A_0^2 \cos^2 \gamma - A_0^2 \sin 2\alpha \sin 2\beta \sin^2 \frac{\varphi}{2}, \quad (100)$$

где  $\gamma = \beta - \alpha$  —  $\alpha$  есть угол, образуемый направлениями колебаний в николях.<sup>1</sup>

Так как яркость света пропорциональна квадрату амплитуды, то формула (100) может служить для вычисления яркости света, прошедшего через оба николя и кристаллическую пластинку при любом угле  $\gamma$  между направлениями колебаний в николях и любой разности фаз. Формула выведена для монохроматического света, но может быть применена и к белому, поскольку последний состоит из лучей монохроматических. Обращает на себя внимание то, что в первый член уравнения (100) не входят  $\varphi$  и  $\lambda$ ; это означает, что какая-то часть света проходит через второй николь независимо от разности хода (фаз), приобретаемой лучами в кристаллической пластинке, если только  $\cos \gamma \neq 0$ . Следовательно, первый член уравнения выражает собой яркость белой компоненты прошедших лучей, если, конечно, для опыта взят белый свет. Второй член выражает яркость лучей, претерпевающих изменение яркости в зависимости от  $\varphi$  и сообщающих пластинке определенную окраску (стр. 380).

**Вращение одного николя.** Исследуем формулу (100) в предположении, что кристаллическая пластинка освещается монохроматическим светом и находится в *диагональном положении* по отношению к нижнему николю ( $\alpha = +45^\circ$ ), а верхний николь поворачивается. Принимая во внимание, что  $\beta = \gamma + \alpha$ , перепишем уравнение в форме:

$$A^2 = A_0^2 \cos^2 \gamma - A_0^2 \cos 2\gamma \cdot \sin^2 \frac{\varphi}{2}. \quad (101)$$

Погасание пластинки возможно только при условии, если правая часть этого уравнения будет равна нулю; нетрудно, однако, убедиться, что это требование не осуществимо ни при каких значениях угла  $\gamma$ . Отсюда следует, что вращением верхнего николя невозможно получить погасания пластинки; то же будет наблюдаться и при вращении нижнего николя. Сделанный вывод относится как к монохроматическому, так и к белому свету.

Интересно сопоставить яркости при скрещенных и параллельных николях для произвольно расположенной пластинки. Если николи скрещены, то в формуле (100)  $\gamma = 90^\circ$  и  $\beta = 90^\circ + \alpha$ ; следовательно,

$$A_{\times}^2 = A_0^2 \sin^2 2\alpha \cdot \sin^2 \frac{\varphi}{2}. \quad (102)$$

При параллельных николях  $\gamma = 0^\circ$ ,  $\alpha = \beta$ , поэтому

$$A_{\parallel}^2 = A_0^2 - A_0^2 \sin^2 2\alpha \cdot \sin^2 \frac{\varphi}{2}. \quad (103)$$

<sup>1</sup> Углы  $\alpha$  и  $\beta$  на чертеже отсчитываются в разные стороны.

Складывая оба уравнения, получаем

$$A_{\times}^2 + A_{\parallel}^2 = A_0^2, \quad (104)$$

т. е. при постоянстве всех прочих условий, яркости прошедших через второй николю лучей при скрещенных и параллельных николях дают вместе яркость лучей, вступающих в кристаллическую пластинку. Этот вывод может быть распространен и на белый свет, но при отсутствии дисперсии биссектрис или если ею практически можно пренебречь. При значительной дисперсии биссектрис вообще нельзя говорить о строгом диагональном положении пластинки для белого света, так как направления колебаний для монохроматических компонент белого света между собой не совпадают.

В применении к белому свету сделанный вывод означает, что окраска пластинки при скрещенных николях является дополнительной к окраске при параллельных николях. Переход от данной окраски при параллельных николях и диагональном положении пластинки к дополнительной окраске при скрещенных николях происходит при вращении верхнего николя постепенно, т. е. исходная окраска делается сначала менее насыщенной, как бы разбавляясь большим количеством белого цвета. При  $\beta = 0^\circ$  второй член правой части уравнения (100) исчезает; яркость слагающих лучей

$$A^2 = A_0^2 \cos^2 \gamma$$

делается независимой ни от длины волны, ни от разности фаз; пластинка становится чисто белой. При дальнейшем вращении к белому цвету прибавляется оттенок, дополнительный к исходному цвету; новый оттенок приобретает полную насыщенность при скрещенных николях.

**Вращение пластинки.** Применим формулу (100) к исследованию вопроса о том, как будет изменяться окраска кристаллической пластинки при ее вращении вокруг оси, параллельной направлению проходящих через пластинку лучей, при скрещенных и параллельных николях. Если николи скрещены, то  $\gamma = 90^\circ$  и  $\beta = \alpha + 90^\circ$ ; уравнение (100) принимает вид уравнения (102):

$$A^2 = A_0^2 \sin^2 2\alpha \cdot \sin^2 \frac{\varphi}{2}.$$

При вращении пластинки на полный оборот, т. е. при изменении угла  $\alpha$  от 0 до  $360^\circ$ ,  $\sin 2\alpha$  четыре раза будет проходить через нуль. Следовательно, при полном обороте пластинка должна погасать четыре раза, а именно, всякий раз, когда направления колебаний в ней будут параллельны направлениям колебаний в николях.

В диагональном положении ( $\alpha = 45^\circ$ ) яркость  $A^2$  будет максимальной, так как в этом случае  $\sin 2\alpha = 1$ :

$$A^2 = A_0^2 \sin^2 \frac{\varphi}{2}. \quad (105)$$

В промежуточных положениях яркость света будет иметь промежуточные значения.

Сделанный вывод может быть распространен и на белый свет (при отсутствии дисперсии биссектрис). Пластика и в этом случае будет полностью погасать при вращении на  $360^\circ$  четыре раза и столько же раз достигать максимальной яркости; но окраска пластинки вообще не будет белой, так как при одинаковой разности хода  $\Gamma$ , приобретаемой внутри пластинки монохроматическими лучами, входящими в состав белого света, разность фаз  $\varphi$  у них будет неодинакова. При вращении пластинки цвет окраски изменяться не будет, но она постепенно будет становиться все более темной, как бы смешиваясь с черной окраской, пока не наступит полное погасание.

При вращении пластинки между параллельными николями и наблюдении в белом свете окраска пластинки в каждой позиции будет дополнительной к соответственной окраске при скрещенных николях.

**Наклонение пластинки.** Мы рассмотрели отдельно влияние изменения угла  $\gamma$  и угла  $\alpha$  (или  $\beta$ ) в формуле (100) на интерференцию в кристаллической пластинке; остается проследить роль третьего фактора — разности фаз  $\varphi$ . Постепенное изменение разности фаз можно осуществлять различными способами: вдвиганием в поле зрения кристаллической пластинки, имеющей форму клина (стр. 379), изменением угла наклона пластинки по отношению к направлению проходящих через нее лучей, изменением силы двупреломления пластинки нагреванием, растяжением, помещением в электрическое поле и другими физическими воздействиями на пластинку.

Ниже мы рассмотрим влияние наклона пластинки вокруг одного из ее направлений колебаний при скрещенных николях и исходном диагональном положении пластинки. Как было выяснено выше, для этих условий должна быть справедлива формула (105):

$$A^2 = A_0^2 \sin^2 \frac{\varphi}{2},$$

которую мы перепишем иначе, пользуясь соотношениями (95) и (99):

$$A^2 = A_0^2 \sin^2 \frac{\pi d (n'' - n')}{\lambda}. \quad (106)$$

При изменении угла наклона пластинки к направлению проходящего света будет изменяться  $d$ , т. е. длина пути света (нормали) внутри кристалла и величина  $n'' - n'$ . Эти изменения могут происходить либо в одну сторону, т. е. обе величины могут возрастать или убывать одновременно, либо в обе стороны, т. е. при возрастании одной величины другая может убывать. В результате, при наклонении пластинки разность фаз может либо увеличиваться, либо уменьшаться.

В обоих случаях при употреблении монохроматического света будем наблюдать чередование погасания и просветления пластинки. Погасание будет происходить, когда  $\sin \frac{\varphi}{2} = 0$ , т. е. когда  $\varphi = n \cdot 2\pi$ , или  $\Gamma = n\lambda$ , т. е. когда разность хода равна целому числу волн; максимум яркости будет наблюдаться при  $\Gamma = (2n + 1)\lambda$ , т. е. когда разность хода равна нечетному числу полуволен.

Пользуясь белым светом, мы будем видеть постепенно изменяющуюся окраску, отвечающую результату смешения тех лучей, которые в данном положении пластинки не погасают. Описанные явления осуществляются во всей строгости только при отсутствии дисперсии биссектрис.

Особый интерес представляют повороты пластинки вокруг осей симметрии эллипсоида показателей для одноосных и двуосных кристаллов. В целях упрощения дальнейших рассуждений будем предполагать, что наклоняемая пластинка погружена в жидкость, имеющую показатель преломления, равный среднему показателю преломления кристалла. В этих условиях лучи света будут проходить через наклоненную пластинку без заметного отклонения. Если пластинка одноосного кристалла, например кварца, вырезана произвольно, т. е. наклонно к оптической оси, то одно из направлений колебаний должно совпадать с полуосью  $n_o$ , другое направление будет одним из радиусов-векторов  $n''$  эллипсоида (рис. 429). Поворачивая пластинку из исходного диагонального положения в определенную сторону вокруг оси  $n_o$ , перпендикулярной к чертежу, можно за-

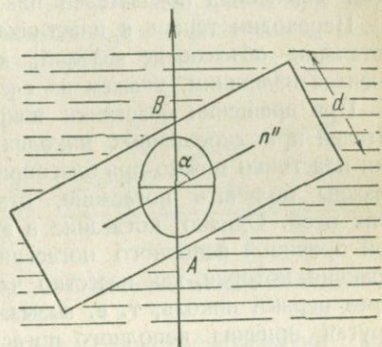


Рис. 429. Наклонение пластинки одноосного кристалла вокруг горизонтальной оси, перпендикулярной к плоскости чертежа.

ставить лучи идти внутри пластинки по оптической оси  $AB$ , если наклон ее к нормали пластинки не слишком велик. В этом положении сила двупреломления  $n'' - n_o$  пластинки становится равной нулю ( $n_o - n_o$ ) для лучей всех цветов; поэтому мы будем наблюдать, несмотря на возрастание  $d$ , погасание пластинки как в монохроматическом, так и в белом свете. По мере приближения к положению погасания при наблюдении в белом свете мы должны видеть понижение интерференционной окраски (стр. 381). Следует отметить еще, что наклон пластинки вокруг направления  $n_o$  не выводит ее из диагонального положения, так как  $n_o$  при всех наклонах будет играть роль полуоси эллипса, расположенного перпендикулярно к световой нормали внутри пластинки.

Иначе должна себя вести пластинка при вращении ее вокруг горизонтальной оси  $n''$  из исходного диагонального положения. В этом случае невозможно расположить круговое сечение эллипсоида нормально к падающим лучам (горизонтально), поэтому невозможно и полное погасание пластинки. Кроме того, при повороте пластинка будет выходить из диагонального положения; это можно видеть хотя бы потому, что при надлежащем наклоне оптическая ось займет горизонтальное положение и тогда будет параллельна направлению колебаний в пластинке; при этих условиях ось  $n''$  уже не может совпадать со вторым

направлением колебаний, так как ось  $n''$  образует с оптической осью, вообще, не прямой угол, как это видно и на чертеже.

Если одноосная кристаллическая пластинка наклоняется при скрещенных николях вокруг оси  $n_0$ , не из диагонального положения, а из положения погасания ( $\alpha = 0^\circ$ ), то темнота будет сохраняться; при вращении же вокруг оси  $n''$  темнота будет пропадать. Этот результат является следствием того, что  $n_0$  является направлением колебаний в пластинке при всех ее позициях, а  $n''$  — только для исходного положения. Этим свойством пользуются для распознавания природы полусей эллипсоида показателей пластинки.

Переходим теперь к пластинкам из двусосных кристаллов. Оставляя детальное объяснение явлений, которое после всего изложенного становится излишним, укажем на следующие готовые результаты.

При вращении пластинки вокруг средней оси  $n_2$  эллипсоида показателей при скрещенных николях и диагональном исходном положении пластинки можно при благоприятном расположении оптических осей дважды получить погасание, отвечающее вертикальному положению этих осей. Однако погасание в этом случае не будет полным. Основной причиной неполного погасания будет внутренняя коническая рефракция, которая, как известно, частично деполаризует свет, прошедший через первый николь, т. е. вызывает колебания по всем направлениям. Другая причина неполного погасания, но только при наблюдении в белом свете, лежит в явлениях дисперсии угла оптических осей и биссектрис. Вращением пластинки вокруг оси  $n_2$  пользуются для измерения угла оптических осей и распознавания природы осей эллипсоида показателей.

При произвольном срезе пластинки двусосного кристалла вращение вокруг направлений  $n''$  и  $n'$  выводит пластинку из исходного диагонального положения или из первоначального положения погасания. Последним свойством пользуются для отличия одноосных кристаллов от двусосных. Соответствующее правило обыкновенно выражают так: в одноосных кристаллах одна темнота при наклонении пластинки сохраняется, другая — пропадает; в двусосных кристаллах обе темноты пропадают.

Выше мы выяснили, что погасание пластинки в монохроматическом свете происходит при скрещенных николях и диагональном положении, когда  $\sin \frac{\varphi}{2} = 0$ , т. е. когда  $\varphi = n \cdot 2\pi$ , или когда  $\Gamma = n\lambda$ . Максимум

яркости будет наблюдаться при  $\Gamma = (2n + 1) \frac{\lambda}{2}$ . Этот результат находится в кажущемся противоречии с тем, что говорилось выше (стр. 371) об интерференции волн с разностью хода в целое число волн. Объясняется это тем, что раньше имелась в виду разность хода, окончательно приобретенная волнами, здесь же говорится о разности хода, приобретаемой лучами только по выходе из кристаллической пластинки. Очевидно, что само скрещение николей равносильно добавлению к уже приобретенной разности хода еще одной полуволны. Важно отметить, что в случае употребления белого света каждый монохроматический луч, входящий в состав белого света, получает прибавку

к разности хода, равную собственной длине волны. Учитывая изложенное, говорят, что при скрещенных николях интерференция происходит с потерей полуволны. Легко видеть, что при параллельных николях лучи интерферируют без потери полуволны; такую интерференцию называют *нормальной*.

**Кварцевый клин в монохроматическом свете.** Зависимость интерференционной окраски от толщины кристаллической пластинки легко всего проследить на кварцевом клине, часто применяемом в оптических исследованиях (рис. 430). Одна грань клина обычно вырезается параллельно оптической оси кристалла; в этой плоскости, следовательно, располагаются наибольшая ( $n_e$ ) и наименьшая ( $n_o$ ) оси эллипсоида показателей кварца; угол клина равен около  $0.5^\circ$ .

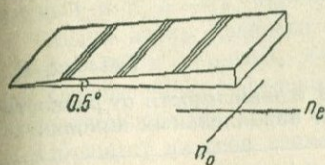


Рис. 430. Кварцевый клин.

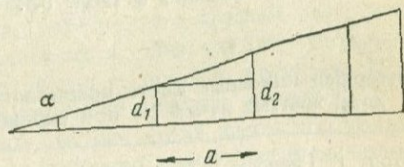


Рис. 431. Сечение кварцевого клина.

Рассмотрим, как будет интерферировать монохроматический свет, проходящий через кварцевый клин, помещенный между николями. Из формулы 99 разности фаз для диагонального положения клина и параллельных николей

$$\varphi = 2\pi \frac{\Gamma}{\lambda} = 2\pi \frac{d(n_e - n_o)}{\lambda}$$

видно, что при нормальном падении света на нижнюю грань клина величина  $\varphi$  будет нарастать вместе с увеличением толщины  $d$  клина. Поэтому в тех местах клина, которым отвечает разность хода, равная целому числу волн, мы увидим светлые полосы; между ними, где разность хода равна нечетному числу полуволн, будут располагаться темные полосы.

При скрещенных николях интерференция происходит с потерей полуволны: светлые полосы заменяются темными и наоборот. Обозначим расстояние между соседними темными полосами в клине через  $a$ . Из рис. 431 видно, что

$$a = \frac{d_2 - d_1}{\operatorname{tg} \alpha},$$

где  $d_1$  и  $d_2$  — толщины клина, отвечающие двум расположенным рядом темным полосам. Принимая во внимание, что при переходе от толщины  $d_1$  к  $d_2$  величина  $\varphi$  изменяется на  $2\pi$ , будем иметь

$$\varphi_2 - \varphi_1 = 2\pi = 2\pi \frac{(n_e - n_o)(d_2 - d_1)}{\lambda},$$

отсюда

$$a = \frac{\lambda}{(n_e - n_o) \operatorname{tg} \alpha}.$$

Из этого выражения видно, что расстояние между полосами не остается постоянным при изменении длины волны монохроматического света. Так как  $n_e - n_o$  изменяется с длиной волны незначительно (у кварца  $n_e - n_o$  для красных лучей равно 0.0090, а для фиолетовых — 0.0095), то можно принять, что расстояние между полосами пропорционально соответствующей длине волны; для красных лучей оно будет, следовательно, почти в два раза больше, чем для фиолетовых.

**Кварцевый клин в белом свете.** Если кварцевый клин, помещенный между николями, рассматривается в белом свете, то распределение цветов по поверхности клина будет определяться простым наложением друг на друга картин, отвечающих монохроматическим лучам, входящим в состав белого света. Чередование цветов, которое при этом будет наблюдаться, показано в табл. 53.

Таблица 53

**Интерференционные цвета кварцевого клина в зависимости от разности хода желтых лучей  $N_\lambda$  при скрещенных и параллельных николях**

Порядок	Разность хода в $\mu$	Николи скрещены	Николи параллельны
1	0	Черный	Белый
	100	Серый	Светложелтый
	260	Белый	Красный
	300	Желтый	Фиолетовый
	450	Бурый	} Голубой
	500	Оранжевый	
	550	Красный	Светлозеленый
2	575	Фиолетовый	Желто-зеленый
	590	Индиго	Желтый
	700	Голубой	Оранжевый
	800	Зеленый	Красный
	850	Желто-зеленый	Фиолетовый
	910	Желтый	Индиго
	950	Оранжевый	Голубой
	1100	Красный II	Зеленый
3	1130	Фиолетовый	Желто-зеленый
	1150	Индиго	Желтый
	1330	Аквамаринный	Красный
	1430	Желто-зеленый	Фиолетовый
	1500	Мясо-красный	Аквамаринный
	1530	Красный III	Зеленый
	1650	Светлофиолетовый	Светложелто-зеленый
4	1710	Светлозеленый	Розовый
	2000	Светлосерый	Светлосерый
	2050	Розовый	Светлокрасный

Можно составить себе представление о спектральном составе цветов в различных местах клина из рассмотрения рис. 432, который условно изображает восемь сложенных боковыми сторонами кварцевых клиньев, освещаемых различными монохроматическими лучами в скрещенных николях. Наложив мысленно эти клинья друг на друга и произведя тем самым смещение цветов, получим примерно то, что должно наблюдаться в одном клине в белом свете при скрещенных николях.

В начале клина разность хода для всех лучей равна нулю, поэтому клин кажется здесь темным и далее серым. При разности хода около 260  $m\mu$  (разность хода дается обычно для желтых лучей) получается почти чисто белый цвет, отличающийся, однако, от естественного белого цвета спектральным составом. Далее следуют цвета желтый, оранжевый, красный и т. д. — в обычном порядке спектра.

Следуя вдоль кварцевого клина, заметим, что красный цвет, хотя и в различных оттенках, будет повторяться. Это служит основанием для разделения интерференционных цветов по номерам *порядков*. Наиболее насыщенными являются цвета второго и третьего порядков.

Обращает на себя внимание очень быстрая смена цветов на границе между первым и вторым порядком. Особенно узкой является полоса фиолетового цвета, который получил название *чувствительного фиолетового оттенка*. При малом изменении разности хода этот оттенок переходит в синий или красный, поэтому чувствительный фиолетовый оттенок применяется для обнаружения очень малых разностей хода: стоит подложить под кварцевый клин тончайший лепесток слюды, обладающий весьма малой разностью хода, чтобы заметно изменить эту окраску.

Изменение окрасок в сторону увеличения толщины клина называется *повышением окраски*; обратное следование цветов называется *понижением окраски*. С повышением окраски за пределы третьего порядка цвета начинают бледнеть, переходя в белые цвета высших порядков; спектральный состав этих цветов становится все более и более сложным.

Вследствие того, что интерференция при скрещенных николях происходит с потерей полуволны, интерференционные цвета, наблюдаемые при параллельных николях, являются дополнительными к цветам при скрещенных николях. Напомним, что дополнительными цветами называются такие цвета лучей, которые при смешении дают белый свет. Следует различать два рода дополнительных цветов: 1) дополнительные цвета, которые образуют при смешении цвет, являющийся белым лишь с точки зрения восприятия глазом, и 2) дополнительные цвета, образующие при смешении цвет, который не только кажется глазу белым, но и не отличается по спектральному составу от цвета естественного белого света. При переходе от скрещенных николей к параллельным мы получаем дополнительную окраску во втором смысле. Этим объясняется то, что дополнительным цветом к белому первого порядка при скрещенных николях является светлокрасный цвет того же порядка при параллельных николях.

Наиболее насыщенные интерференционные цвета кварцевого клина (цвета второго порядка и ближайšie к ним цвета первого и третьего

порядков) удобно представить в форме *розетки цветов* (рис. 433). Цвета, расположенные в диаметрально противоположных секторах розетки, являются друг к другу дополнительными; повышение окраски отмечено стрелкой.

**Компенсация двупреломления.** Возьмем две совершенно одинаковые кристаллические пластинки и наложим их друг на друга параллельно, т. е. так, чтобы длинная полуось  $n''$  эллипса показателей одной пластинки совпала с такой же полуосью другой пластинки. Ясно, что в оптическом отношении такая двойная пластинка будет вести себя, как одна пластинка двойной толщины. Поместив составную пластинку между николями, будем наблюдать в ней для луча любого цвета разность хода, в два раза большую, чем в каждой отдельно взятой пластинке.

Теперь скрестим пластинки, т. е. наложим их друг на друга так, чтобы полуось  $n'$  одной пластинки была параллельна полуоси  $n''$  другой пластинки. При таком расположении пластинок луч, который в первой пластинке шел с меньшей скоростью, пойдет во второй пластинке с большей скоростью, в результате чего разность хода  $\Gamma_1$ , приобретенная первой пластинкой, будет полностью компенсирована разностью хода  $\Gamma_2$  второй. В этих условиях при скрещенных николях и применении монохроматического света мы увидим темноту. При неравной толщине пластинок ( $d_1 > d_2$ ) компенсация будет неполной; составная пластинка будет вести себя, как пластинка с толщиной, равной разности толщин обеих пластинок:

$$\Gamma_1 - \Gamma_2 = d_1(n'' - n') - d_2(n'' - n') = (d_1 - d_2)(n'' - n').$$

Явление несколько усложняется, если пластинки изготовлены из кристаллов различных веществ или вырезаны из одного кристалла, но по различным направлениям. В этом случае сила двупреломления  $n'' - n'$  для избранного монохроматического света обеих пластинок не будет одинаковой; поэтому при скрещении пластинок компенсация двупреломления будет происходить по уравнению

$$\Gamma_1 - \Gamma_2 = d_1(n''_1 - n'_1) - d_2(n''_2 - n'_2).$$

Еще более усложняется явление при переходе к белому свету благодаря дисперсии осей и биссектрис и дисперсии направлений колебаний. В этом случае даже совершенно одинаковые пластинки (например, две части одной и той же пластинки, отделенной от кристалла по спайности) могут при скрещении не давать полной компенсации двупреломления, если пластинки наложить друг на друга одноименными знаками дисперсии направлений колебаний в разные стороны, т. е. если плюс одной пластинки будет обращен к наблюдателю, а плюс другой пластинки — от наблюдателя. На практике часто довольствуются неполной компенсацией, считая, что в основном темнота достигается при компенсации двупреломления наиболее ярких желтых лучей и игнорируя дисперсию направлений колебаний, которая во многих случаях действительно мала.

## ИСПРАВЛЕНИЕ

У рис. 432 на стр. 382 по техническим условиям с правой стороны сре-зано черное поле, отвечающее тонкому концу кварцевого клина и равное по длине полуволне каждого цвета.

Шубников. Основы кристаллографии.

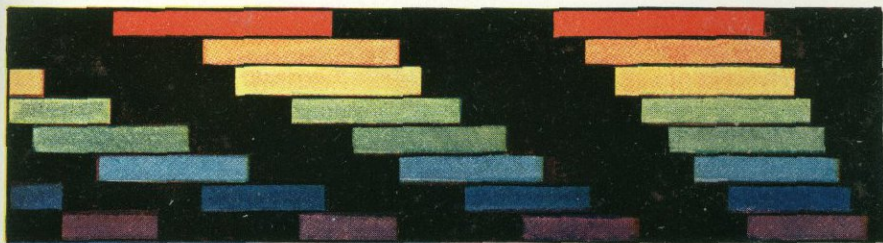


Рис. 432

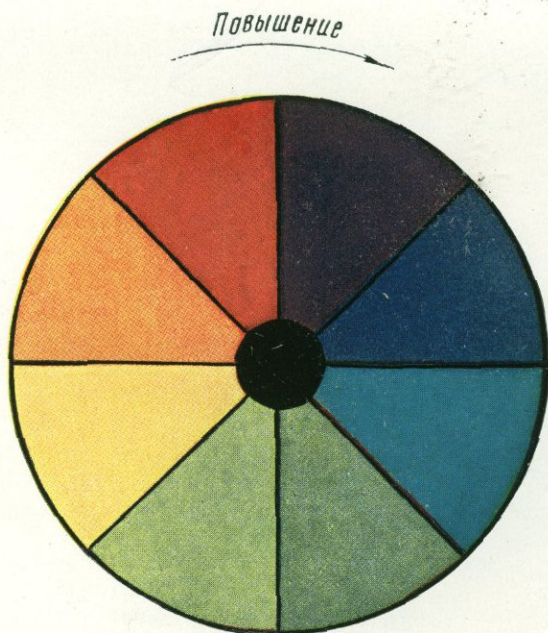


Рис. 433

**Эллиптическая поляризация.** До сих пор мы рассматривали явления интерференции света, прошедшего систему, состоящую из двух николей, и помещенной между ними кристаллической пластинки, исходя из предположения о том, что монохроматические лучи, выходящие из кристаллической пластинки с некоторой разностью фаз, существуют раздельно, не взаимодействуя между собой до тех пор, пока их колебания не будут сведены в одну плоскость вторым николем. Это предположение не могло привести к неправильным окончательным выводам, поскольку в вопросах вычисления позволительно всякое сложное движение разлагать на простейшие компоненты. В действительности, два

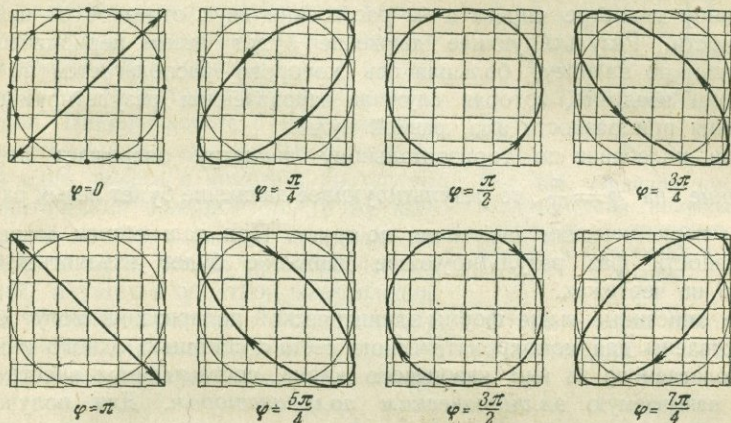


Рис. 434. Эллиптическая поляризация при прохождении монохроматического света через один николю и кварцевый клин, помещенный в диагональном положении.

линейно поляризованных луча, выходящие из кристаллической пластинки по одному направлению с некоторой разностью фаз, складываются в один луч, поляризованный в общем случае по эллипсу.

Чтобы понять, каким образом два колебания по взаимно-перпендикулярным направлениям с равными амплитудами могут складываться в периодическое движение по эллипсу (эллиптическое колебание), рассмотрим чертежи, показанные на рис. 434. Каждый чертеж изображает окружность, разделенную точками на 16 равных частей и вписанную в квадрат. Через точки деления проведены прямые, параллельные двум взаимно-перпендикулярным диаметрам окружности; эти прямые проектируют равные дуги окружности на ее диаметры в виде неравных отрезков. Если точка совершает гармонические колебания по диаметру окружности, то отрезки диаметра будут представлять собой пути, проходимые колеблющейся точкой за  $\frac{1}{16}$  времени полного колебания.

Рассмотрим теперь, какой путь будет описывать точка, если она одновременно будет совершать колебания по двум диаметрам окружности. За начальную точку обоих движений примем центр окружности,

а за начальные направления движений — направления вправо и вверх. Если разность фаз, слагающих колебания, равна нулю, то оба движения начинаются из центра окружности одновременно, и точка под влиянием каждого движения будет проходить за равные промежутки времени равные пути вправо и вверх; складывая эти пути по правилу параллелограмма, нетрудно понять, что результирующее движение будет линейным гармоническим колебанием по направлению диагонали квадрата.

Если колебание по горизонтальному диаметру опережает колебание по вертикальному диаметру круга на  $\varphi = \frac{\pi}{4}$ , то сложение движений по правилу параллелограмма начнется из точки, находящейся на горизонтальном диаметре справа и на расстоянии двух отрезков от центра окружности. Результирующее движение будет левым периодическим движением по эллипсу, большая ось которого располагается по той диагонали квадрата, которая служила направлением результирующего колебания при разности фаз, равной нулю.

Если колебание по горизонтальному диаметру опережает второе колебание на  $\varphi = \frac{\pi}{2}$ , то результирующее движение будет левым равномерным периодическим движением по кругу. При дальнейшем возрастании разности фаз результирующее движение будет изменяться, как указано на чертежах.

Все описанные выше формы эллиптической поляризации могут быть осуществлены для монохроматического света с помощью одного николя и располагаемого за ним кварцевого клина, составляющих вместе систему, называемую *эллиптическим поляризатором*. Для получения требуемой разности фаз клин постепенно вдвигается в поле проходящих через николь лучей в строго диагональном положении; при этом диагональ квадрата, показанная на первом из восьми приведенных чертежей ( $\varphi = 0$ ), будет отвечать направлению колебаний в николе, а диаметры окружностей — направлениям колебаний в клине. Главные оси эллипса при всех значениях разности фаз располагаются по направлению колебаний в николе и перпендикулярно к этому направлению.

Все формы эллиптической поляризации монохроматического света могут быть получены также с помощью одного николя и одной пластинки в  $\frac{1}{4} \lambda$ , т. е. такой пластинки, в которой возникает разность хода в четверть волны ( $\varphi = \frac{\pi}{2}$ ), если эта пластинка помещена за николем в диагональном положении ( $\alpha = 45^\circ$ ); для этого следует только постепенно изменять угол  $\alpha$ . В этом случае оба взаимодействующих колебания будут иметь всегда одинаковую разность фаз  $\varphi = \frac{\pi}{2}$ , но разные амплитуды (стр. 373):

$$A' = A_0 \cos \alpha; \quad A'' = A_0 \sin \alpha.$$

Принцип построения различных форм эллиптических колебаний, осуществляемых поворотом пластинки в  $\frac{1}{4} \lambda$ , показан на рис. 435 и

окончательный результат построений для различных углов  $\alpha$  на рис. 436. На рис. 435 заданы направление колебаний в николе  $I$  и направления колебаний  $n'$  и  $n''$  в пластинках. Сначала строится произвольная окружность, затем проводится к ней касательная  $n'I$ . Это дает возможность построить прямоугольник. Далее делят окружность на равные части, что дает возможность разделить прямоугольник на более мелкие прямоугольники; эллипс проходит через узлы получаемой сетки. Как видно из этих построений, главные оси эллиптического колебания в данном случае всегда совпадают с направлениями колебаний в пластинке, т. е. на чертежах — с диаметрами больших окружностей. Николь вместе с пластинкой в четверть волны, так же как и кварцевый клин вместе с николем, составляет эллиптический поляризатор. Те же комбинации николя с клином или пластинкой в четверть волны, применяемые для лучей, идущих в обратном направлении, т. е. сначала через клин или пластинку, а потом — через николь, употребляются для исследования эллиптических колебаний и называются поэтому *эллиптическими анализаторами*.

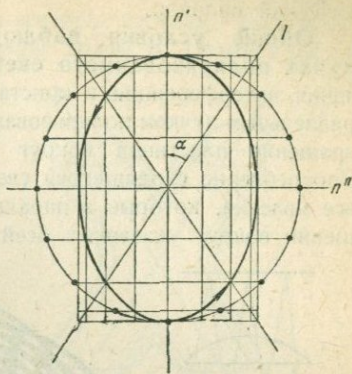


Рис. 435. Принцип построения эллиптических колебаний, получаемых с помощью одного николя и пластинки в четверть волны.

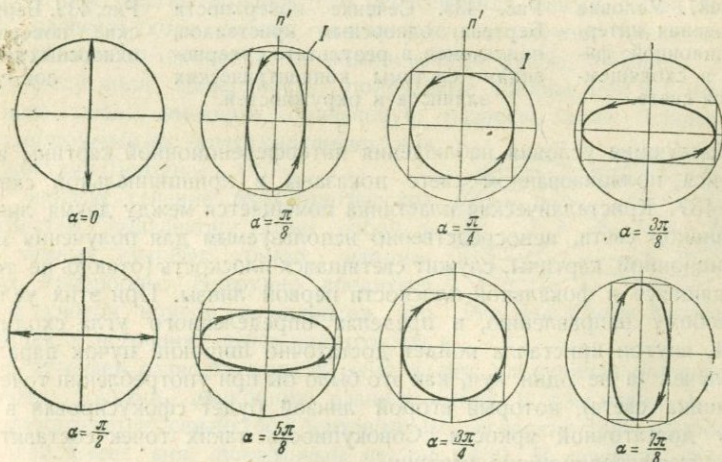


Рис. 436. Различные случаи эллиптической поляризации при прохождении света через один николь и пластинку в четверть волны.

Вспомним, что моделью линейно поляризованного луча служила нам синусоида, равномерно движущаяся в направлении ее оси. Аналогично моделью луча с круговой поляризацией может служить навитая

на круглый цилиндр спираль, движущаяся с постоянной скоростью в направлении оси цилиндра; в качестве модели луча с эллиптической поляризацией можно принять движущуюся спираль, навитую на эллиптический цилиндр.

**Общие условия наблюдения интерференции в сходящихся лучах поляризованного света.** До сих пор для всестороннего изучения интерференции в кристаллической пластинке мы пользовались параллельным пучком поляризованного света, применяя, где это было нужно, вращение пластинки вокруг вертикальной и горизонтальных осей. Употребление сходящегося света позволяет обозреть в одной картине все явления, которые в параллельном свете можно наблюдать при вращении вокруг указанных осей.

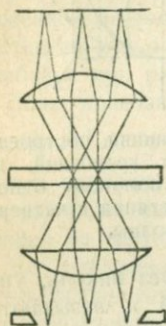


Рис. 437. Условие наблюдения интерференционной фигуры в сходящемся свете.

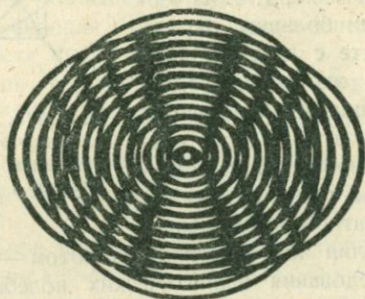


Рис. 438. Сечение поверхности Бертена одноосных кристаллов, получаемое в результате суперпозиции системы концентрических эллипсов и окружностей.

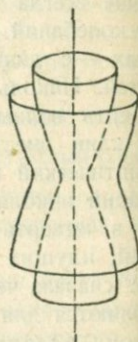


Рис. 439. Бертеновские поверхности одноосных кристаллов.

Наилучшие условия наблюдения интерференционной картины в сходящемся поляризованном свете показаны в принципиальной схеме на рис. 437. Кристаллическая пластинка помещается между двумя линзами; источником света, непосредственно используемым для получения интерференционной картины, служит светящаяся плоскость (отнюдь не точка), находящаяся в фокальной плоскости первой линзы. При этих условиях по любому направлению, в пределах определенного угла сходимости лучей, внутри кристалла пойдет достаточно широкий пучок параллельных лучей (а не один луч, как это было бы при употреблении точечного источника света), который второй линзой будет сфокусирован в одну точку достаточной яркости. Совокупность таких точек составит полную интерференционную картину.

Вид этих картин зависит от формы и расположения особых поверхностей и семейств кривых, к рассмотрению которых мы и переходим.

**Изохроматические поверхности.** Вообразим внутри одноосного кристалла источник света, из которого по всем направлениям распространяются с двумя различными скоростями сферические и эллипсоидальные волны. На рис. 438 показано в условной форме мгновенное

состояние получающегося при этом светового поля; черными кольцами изображены в волнах сгущения электрических и магнитных силовых линий; белыми промежутками — разрежения тех же линий. Ширина черного кольца в направлении радиуса-вектора картины, сложенная с шириной белого промежутка, равна длине волны  $\nu_s$  (лучевая длина

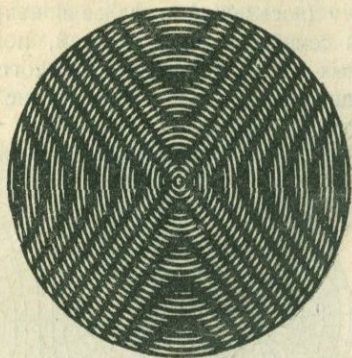


Рис. 440. Сечение поверхности Бертена двусных кристаллов, получаемое суперпозицией concentрических эллипсов и окружностей.

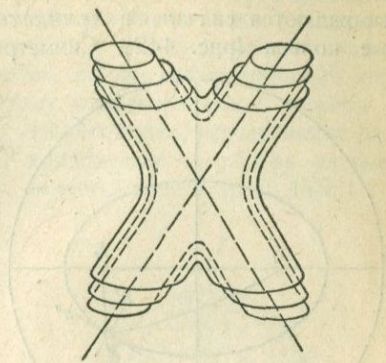


Рис. 441. Бертеновские поверхности двусных кристаллов.

волны). В тех местах чертежа, где пересекаются между собой черные кольца, разность хода между необыкновенным лучом, имеющим на рисунке большую скорость, и обыкновенным лучом, очевидно, равна целому числу волн. Поверхности, получаемые соединением в световом поле всех точек, имеющих одинаковую разность хода, называются *изохроматическими поверхностями* или *поверхностями Бертена*.

На чертеже сечения изохроматических поверхностей выявляются сами собой в форме темных муарных кривых, напоминающих гиперболы. Нетрудно убедиться простым счетом кругов и эллипсов, что ближайшая к источнику света поверхность

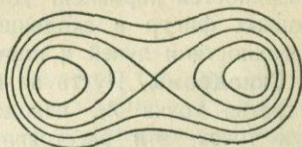


Рис. 442. Овалы Кассини.

Бертена отвечает разности хода в одну волну; следующая поверхность образована точками, имеющими разность хода в две волны, и т. д.

В пространстве семейство бертеновских поверхностей одноосных кристаллов имеет вид, показанный на рис. 439. В сечениях, перпендикулярных к оптической оси, изохроматические поверхности одноосных кристаллов дают concentрические окружности. Как и следовало ожидать, эти поверхности имеют симметрию эллипсоида вращения ( $m \cdot \infty : m$ ), т. е. симметрию, общую всем рассмотренным выше оптическим поверхностям одноосных кристаллов.

Аналогично могут быть построены изохроматические поверхности и двусных кристаллов (рис. 440 и 441). Характерной особенностью

семейства этих поверхностей является то, что в него входит в качестве поверхности с нулевой разностью хода пара прямых, которые, как это вытекает из способа построения поверхностей, представляют собой бирадиали кристалла. В сечениях, перпендикулярных к острой биссектрисе, бертеновские поверхности двусных кристаллов образуют семейство *овалов Кассини*, которые по мере приближения к бирадиалам вырождаются сначала в *лемнискату* (восьмерка) и далее в неправильные кольца (рис. 442). Симметрия семейства поверхностей, построенных для монохроматического света

(дисперсия осей и биссектрис отсутствует), отвечает симметрии трехосного эллипсоида ( $m \cdot 2 : m$ ).

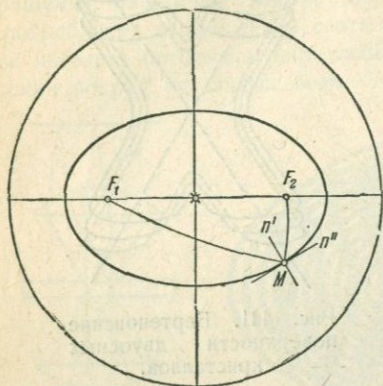


Рис. 443. Чертеж для построения скиндром.

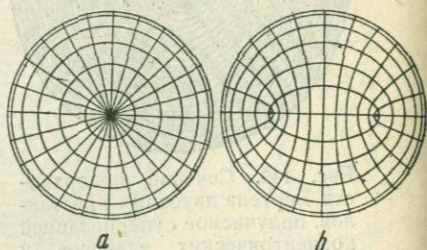


Рис. 444. Скиндромы одноосных (а) и двусных (б) кристаллов.

Следует различать изохроматические поверхности лучей и нормалей в зависимости от того, выводятся ли изохроматические поверхности из поверхностей лучей, как это было сделано нами выше, или — из поверхностей нормалей. Для качественной характеристики интерференционных фигур в сходящемся свете различием между бертеновскими поверхностями лучей и нормалей можно пренебрегать.

**Скиндромы.** Пусть на поверхности шара даны две точки  $F_1$  и  $F_2$  и третья точка  $M$ , находящаяся на расстояниях  $r_1$  и  $r_2$  от первых двух точек; эти расстояния измерены дугами больших кругов шара. Если будем двигать точку  $M$  по поверхности шара так, чтобы сумма дуг  $r_1 + r_2$  оставалась постоянной, то точка  $M$  опишет кривую, называемую *сферическим эллипсом* с фокусами в точках  $F_1$  и  $F_2$  (рис. 443). Сферический эллипс обладает рядом свойств, аналогичных свойствам плоского эллипса; в частности, сферическая нормаль  $n'$  в точке  $M$  является биссектрисой угла, образованного дугами  $r_1$  и  $r_2$ . По теореме Френеля (стр. 354), эта нормаль  $n'$  и касательная  $n''$  к сферическому эллипсу совпадают с направлениями колебаний в оптической нормали, если точки  $F_1$  и  $F_2$  являются точками выхода оптических осей на поверхность шара.

Отсюда ясно, что две системы нанесенных на поверхность шара сферических эллипсов, имеющих в качестве фокусов выходы оптических осей, могут служить сеткой для определения направлений коле-

баний для любой оптической нормали внутри кристалла (рис. 444). Ортогональные проекции сферических эллипсов на плоскость были названы Бекке *скидромами*. Для одноосных кристаллов скидрома в проекции на плоскость, перпендикулярную к оптической оси, представляют собой систему радиусов и концентрических окружностей.

**Интерференционные фигуры одноосных кристаллов в сходящемся свете.** Если пластинка одноосного кристалла вырезана перпендикулярно к оптической оси и наблюдается в сходящемся монохроматическом свете при скрещенных николях, то интерференционная картина будет представлять собой систему концентрических светлых и темных колец, пересекаемых расходящимися от центра ветвями темного креста (рис. 445).

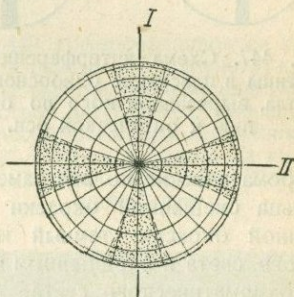
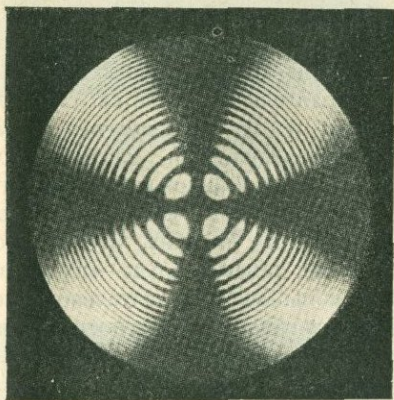


Рис. 445. Интерференционная картина в пластинке одноосного кристалла, вырезанной перпендикулярно к оптической оси, при скрещенных николях в сходящемся свете.

Рис. 446. Построение интерференционной картины в сходящемся свете для одноосных кристаллов.

В середине поля зрения должна быть темнота, так как идущие сюда из первого николя лучи не претерпевают двойного преломления и гасятся вторым николем. Лучи, одинаково наклоненные к оптической оси, приобретают одинаковую разность хода; поэтому кривые равных разностей хода (изохроматические кривые) должны иметь форму кругов. Первому от центра светлому кругу отвечает разность хода в  $\frac{1}{2}\lambda$ ; второму светлому кольцу соответствует разность хода в  $\frac{3}{2}\lambda$  и т. д. Легко видеть, что изохроматические кольца представляют собой сечения изохроматических поверхностей одноосных кристаллов.

Сопоставляя по скидромам (рис. 446) направления колебаний в пластинке для лучей, идущих в пластинке под разными углами к оптической оси, с направлениями колебаний в николях, легко констатировать, что места точного или приблизительного совпадения направлений колебаний в пластинке и николях лежат в области, имеющей форму мальтийского креста; этим и объясняется существование в интерференционной фигуре одноосных кристаллов темной крестообразной области.

Чем больше длина волны взятого для наблюдения монохроматического света, тем шире будут получаться кольца интерференционной картины, так как для получения разности хода, равной определенному числу более длинных волн, необходимо более сильно наклонить луч к оптической оси.

Если наблюдение производится не в монохроматическом, а в белом свете, то кольца будут получаться цветными. Так как разность хода лучей возрастает с их наклоном к оптической оси, то чередование цветов в кольцах в направлении от центра фигуры к ее периферии будет таким же, какое наблюдается в кварцевом клине по мере возрастания его толщины.

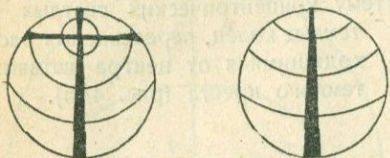


Рис. 447. Схема интерференционной картины в пластинке одноосного кристалла, вырезанной косо по отношению к оптической оси.

Монохроматические кольца заменяются темными, темные кольца — светлыми; кольца смешанной окраски заменяются кольцами дополнительной смешанной окраски; темный крест заменяется белым при употреблении белого света и окрашенным в монохроматический свет при употреблении монохроматического света.

Если пластинка вырезана строго перпендикулярно к оптической оси, то интерференционная картина не будет изменяться при вращении и смещении пластинки в ее плоскости. При косом срезе центр креста не будет совпадать с центром поля зрения интерференционной картины и может даже оказаться вне его (рис. 447). При вращении такого препарата центр темного креста будет описывать в поле зрения окружность, но темные ветви (балки) креста будут перемещаться параллельно; при этом, если центр креста не виден, то в поле зрения будут последовательно появляться то горизонтальная, то вертикальная балка креста. Параллельное перемещение балок служит диагностическим признаком для различения одноосных кристаллов от двуосных.

В срезах, параллельных оптической оси при ее диагональном положении по отношению к направлениям колебаний скрещенных николей, вместо цветных колец получаются цветные кривые, напоминающие гиперболы (рис. 448). Об этих кривых дают представления сечения бертоновских поверхностей одноосных кристаллов плоскостями, параллельными оптической оси.

**Интерференционные фигуры двуосных кристаллов в сходящемся свете.** Интерференционная фигура пластинки двуосного кристалла, вырезанной перпендикулярно к острой биссектрисе, при скрещенных николях и при совпадении плоскости оптических осей пластинки с плоскостью колебаний одного из николей состоит из темных и светлых

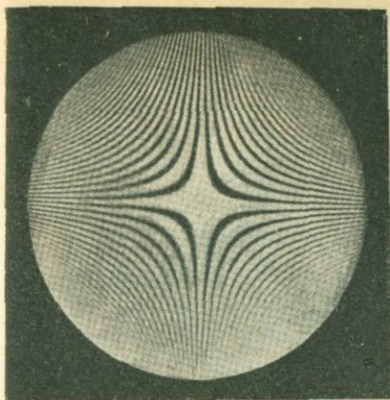


Рис. 448. Интерференционная картина в сходящемся свете при скрещенных николях для пластинки одноосного кристалла, вырезанной параллельно оптической оси

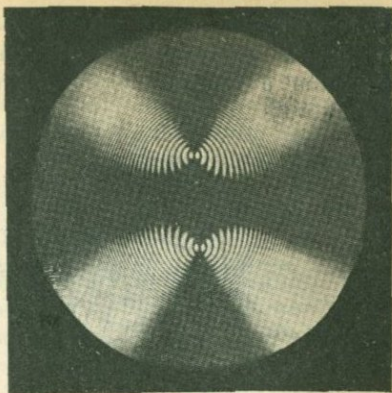


Рис. 449. Интерференционная картина в пластинке двuosного кристалла, вырезанная перпендикулярно острой биссектрисе. Плоскость оптических осей параллельна плоскости колебаний одного из николей. Николи скрещены. Сходящийся свет.

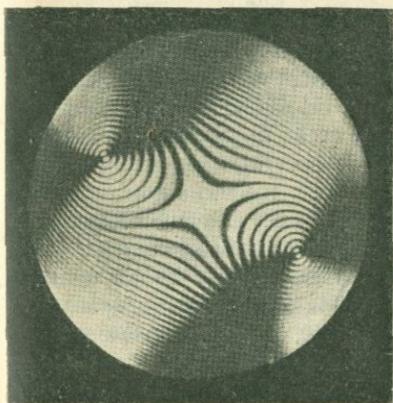


Рис. 450. Расхождение балок креста при вращении пластинки двuosного кристалла.



Рис. 451. Интерференционная картина в пластинке двuosного кристалла, вырезанного перпендикулярно к острой биссектрисе. Диагональное положение. Николи скрещены. Сходящийся свет.

овалов Кассини, определенным образом деформированных применяемой для исследования аппаратурой (коноскоп, микроскоп и т. д.), и темного креста с неодинаковыми балками (рис. 449).

При вращении пластинки балки темного креста разъединяются, образуя две темные *изогиры*, напоминающие гиперболы (рис. 450).

Изогиры всегда проходят через точки выхода оптических осей. В диагональном положении плоскости оптических осей овалы Кассини делаются видимыми в середине поля зрения (рис. 451). Если для наблюдения

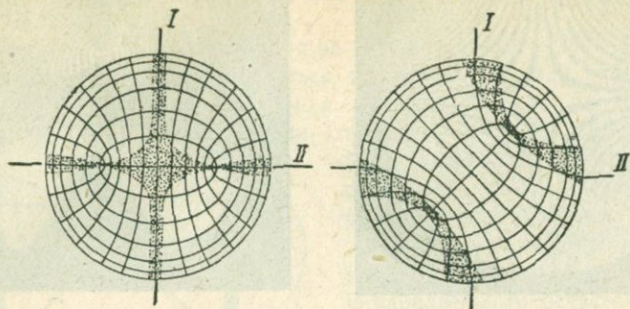


Рис. 452. Схема для построения интерференционной картины в сходящемся свете для двусных кристаллов.

применяется монохроматический свет, то первому светловому кольцу или овалу, отсчитанному от точки выхода оптической оси, отвечает разность хода  $\frac{1}{2}\lambda$ ; второму кольцу — разность хода  $\frac{3}{2}\lambda$  и т. д.

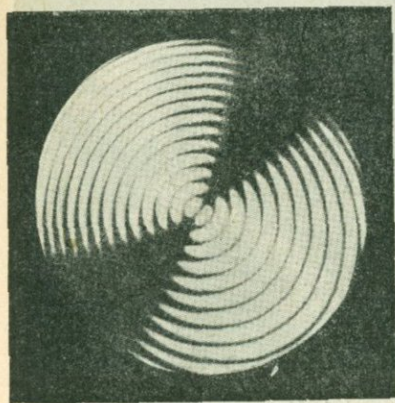


Рис. 453. Интерференционная картина в пластинке двусного кристалла, вырезанной перпендикулярно к оптической оси. Николи скрещены. Сходящийся свет.

Форма интерференционной картины двусных кристаллов, как и одноосных, может быть истолкована с помощью бертеновских поверхностей и скиндром. Светлые полосы фигуры, как уже отмечено, являются измененными овалами Кассини, т. е. сечениями семейства бертеновских поверхностей: Изогиры представляют собой области скиндром, в которых направления колебаний, т. е. направления касательных и нормалей к эллипсам, совпадают с направлениями колебаний в николях (рис. 452). При наблюдении в белом свете на форму интерференционных картин оказывают влияние явления дисперсии осей и биссектрис.

Если кристаллическая пластинка вырезана перпендикулярно к одной оптической оси, то мы увидим

в поле зрения ряд concentрических колец, пересекаемых одной черной балкой, а не крестом, как это наблюдается в пластинках одноосных кристаллов, вырезанных перпендикулярно к оптической оси (рис. 453).

В пластинках произвольного среза интерференционная картина должна иметь отдельные черты рассмотренных выше типичных картин. Существенной особенностью пластинок двусосных кристаллов является то, что при вращении препарата вокруг его нормали появляющиеся в поле зрения изогрифы изгибаются, тогда как в пластинках одноосных кристаллов темные балки креста, как указывалось выше, перемещаются параллельно.

### ВРАЩЕНИЕ ПЛОСКОСТИ ПОЛЯРИЗАЦИИ

#### Вращение плоскости поляризации монохроматического света.

До сих пор мы рассматривали оптические явления, предполагая, что они происходят в абсолютно прозрачных кристаллах, не обладающих способностью вращать плоскость поляризации проходящих через них

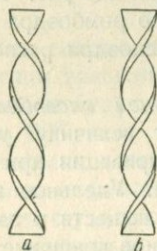


Рис. 454. Схема вращения плоскости поляризации в правом (а) и левом (б) кристаллах кварца.

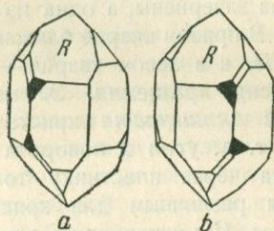


Рис. 455. Левый (а) и правый (б) кристаллы кварца.

поляризованных лучей света. В частности, мы знаем, что прозрачная пластинка, вырезанная из одноосного невращающего кристалла, например из исландского шпата, перпендикулярно оптической оси, должна оставаться темной между скрещенными николями при вращении пластинки вокруг оптической оси, совпадающей по направлению с проходящим через кристалл параллельным пучком света.

Однако, если этот опыт будет проделан в монохроматическом свете с пластинкой, изготовленной из кварца, то поле зрения между скрещенными николями будет светлым, и яркость света будет оставаться постоянной при вращении пластинки. Для получения полной темноты необходимо повернуть второй николь на некоторый угол. Это явление было открыто Араго в 1811 г. и получило название *вращения плоскости поляризации*.

Если вместо пластинки взять кварцевый клин, одна плоскость которого вышлифована перпендикулярно к оптической оси, и вдвигать его между скрещенными николями, то можно заметить, что угол вращения будет увеличиваться пропорционально длине пути, проходимого светом в клине по оптической оси. Одновременно можно определить и *знак вращения*, т. е. установить, следует ли для восстановления

темноты при постепенном увеличении действующей толщины клина вращать второй николю вправо (по часовой стрелке) или влево.

Мы уже указывали (стр. 339), что вращение плоскости поляризации с чисто геометрической точки зрения можно трактовать, как закручивание поляризованного луча. Если последний можно представлять себе в форме ленты, то внутри кристалла, вращающего плоскость поляризации, эта лента, закручиваясь, образует двухходовый винт; при этом правому вращению соответствует винт с левой резьбой, а левому вращению — винт с правой резьбой (рис. 454).

Наблюдение показывает, что среди природных образцов кварца одинаково часто встречаются кристаллы, вращающие плоскость поляризации вправо и влево. Идеальные формы правых и левых кристаллов кварца различаются между собой расположением граней трапецоэдра по отношению к граням основного ромбоэдра. На рис. 455 грани трапецоэдра зачернены, а одна из граней основного ромбоэдра отмечена буквой *R*. В правом кварце ближайшая грань трапецоэдра располагается справа от *R*, а в левом кварце — слева.

**Дисперсия вращения.** За меру *вращательной способности* или *оптической активности* кристаллов принимают величину *удельного вращения*, т. е. угол  $\alpha$  поворота плоскости поляризации при прохождении света через пластинку толщиной в 1 мм. Удельное вращение оказывается различным для кристаллов разных веществ и зависит от длины волны. С уменьшением длины волны удельное вращение обыкновенно возрастает. Зависимость удельного вращения от длины волны (точнее, от частоты) или цвета лучей носит название дисперсии вращения. Для примера приводим значения удельного вращения кварца

Таблица 54

Удельное вращение кварца

Фраунгоферовы линии	Длина волны $\mu$	Удельное вращение $\alpha$
<i>B</i> . . . . .	686.7	15.55
<i>C</i> . . . . .	656.3	17.22
<i>D</i> . . . . .	589.3	21.67
<i>E</i> . . . . .	527.0	27.46
<i>F</i> . . . . .	486.1	32.69
<i>G</i> . . . . .	430.8	42.37
<i>H</i> . . . . .	396.9	50.98

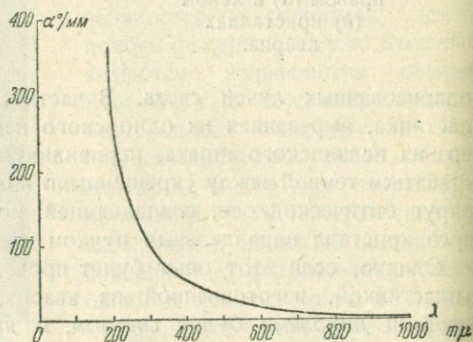


Рис. 456. График зависимости удельного вращения  $\alpha$  от длины волны  $\lambda$  света.

по оптической оси для длин волн семи фраунгоферовых линий (табл. 54). Заметим кстати, что удельные вращения для правого и левого кварца по абсолютной величине одинаковы. Зависимость удельного вращения от длины волны может быть выражена эмпирической формулой Коши:

$$\alpha = A + \frac{B}{\lambda^2}, \quad (107)$$

где  $A$  и  $B$  — константы. В графической форме эта зависимость показана на кривой рис. 456.

**Интерференционная окраска, обусловленная вращением плоскости поляризации.** Если кварцевая пластинка, вырезанная перпендикулярно к оптической оси, помещена между скрещенными николями и рассматривается в параллельных лучах белого света, то она приобретает интерференционную окраску, обусловленную дисперсией вращения. Предположим, что пластинка имеет толщину 3.75 мм. Руководствуясь табл. 54, получаем следующие углы вращения для лучей различного цвета:

Цвет	Фиолетовый	Синий	Зеленый	Зелено-желтый	Оранжевый	Красный
$\lambda$ $\mu$	400	450	500	550	600	700
$\alpha^\circ$ /мм	180	150	110	90	75	55

Из этих данных видно, что при скрещенных николях выпадают лучи с углом вращения, близким к  $180^\circ$ , т. е. фиолетовые и синефиолетовые, и будут пропущены вторым никодем лучи с углом вращения около  $90^\circ$ , т. е. зелено-желтые. Отсюда следует, что при скрещенных николях пластинка будет иметь зеленовато-желтый цвет, а при параллельных — фиолетовый. Этим способом рассуждения можно показать вообще, что с увеличением толщины кварцевой пластинки цвета вращения будут изменяться качественно (т. е. без точного учета спектрального состава) в том же порядке, в каком изменяются и цвета двуупреломления.

Тому же порядку должно следовать изменение окраски и при вращении николей, при этом в правовращающей пластинке при повороте первого николя вправо окраска должна повышаться, а в левовращающей — понижаться.

Фиолетовый оттенок пластинки толщиной в 3.75 мм для параллельных николей и толщиной в 7.5 мм для скрещенных николей называется *чувствительным фиолетовым* в виду того, что незначительное изменение толщины пластинки или незначительный поворот одного из николей заметно изменяют этот оттенок, переводя его в красный или синий.

Отсюда видно, что кварцевая пластинка чувствительного фиолетового оттенка может служить для точного скрещения николей и для обнаружения вращения в других прозрачных средах, помещаемых последовательно с кварцевой пластинкой на пути параллельных лучей между николями. Еще более пригодным для этой цели оказывается *бикварц*, т. е. препарат, составленный из правой и левой кварцевых пластинок чувствительного фиолетового оттенка, склеенных между собой боковой гранью. Малейший поворот одного из николей или незначительное добавочное вращение плоскости поляризации вызывает противоположное изменение окрасок обеих половин бикварца.

**Влияние симметрии на оптическую активность кристаллов.** Экспериментальным путем установлено, что удельное вращение кристаллов вообще изменяется с изменением направления света в кристалле, но остается постоянным при замене данного направления на прямо проти-

воположное. Это означает, в частности, что правый кварц должен вращать плоскость поляризации вправо (по левому винту) и на один и тот же угол, будет ли пущен луч по оптической оси в прямом или обратном направлении. Заметим, что это правило не соблюдается для явления магнитного вращения, т. е. для вращения плоскости поляризации прозрачными телами, которые сами по себе не обладают вращательной способностью, но приобретают ее в сильном магнитном поле, направленном вдоль пропускаемых через тело поляризованных лучей. В последнем случае при изменении направления света на обратное абсолютная величина угла вращения сохраняется, но изменяется его знак, т. е. направление вращения.

Изменить данное направление на обратное значит изменить знаки у всех трех направляющих косинусов, т. е. у косинусов углов, образуемых данным направлением с осями координат. Выше мы обозначали эти косинусы символами  $c_{13}$ ,  $c_{23}$ ,  $c_{33}$ , тем самым принимая данное направление за новую ось  $X'_3$  (стр. 267). То, что удельное вращение  $\alpha$  кристаллов вообще зависит от направления, означает, что  $\alpha$  есть функция указанных косинусов. Имея в виду, что  $\alpha$  не должна изменять своего знака при перемене знаков у всех трех косинусов, мы можем высказать простейшее предположение, что  $\alpha$  есть квадратичная функция косинусов, т. е.

$$\alpha = c_{13}^2 r_{11} + c_{23}^2 r_{22} + c_{33}^2 r_{33} + 2c_{13}c_{23}r_{12} + 2c_{23}c_{33}r_{23} + 2c_{33}c_{13}r_{31} \dots (108)$$

где  $r_{ik}$  — константы вращения. Если величину  $\alpha$ , которую (согласно изложенному на стр. 274) можно обозначить символом  $r_{33}$ , откладывать по радиусам-векторам, определяемым косинусами  $c_{ik}$ , то уравнение (108) будет выражать собой определенную поверхность, которую называют *поверхностью гирации*.

Если кристалл обладает центром симметрии, то знак вращения должен изменяться при замене данного направления на обратное; по условию это невозможно; следовательно, вращение плоскости поляризации следует искать только в кристаллах, не имеющих центра симметрии.

Посмотрим, как изменится уравнение (108), если кристалл имеет плоскость симметрии, перпендикулярную к оси  $X_3$ . В этом случае вращение вдоль направления, определяемого косинусами  $c_{13}$ ,  $c_{23}$ ,  $c_{33}$ , должно быть обратно по знаку и равно по абсолютной величине вращению вдоль симметричного направления, определяемого косинусами  $c_{13}$ ,  $c_{23}$ ,  $-c_{33}$ . Отсюда следует, что одновременно с уравнением (108) должно быть справедливо второе уравнение, которое получается из уравнения (108) заменой  $+\alpha$  на  $-\alpha$  и  $c_{33}$  на  $-c_{33}$ . Сравнивая между собой оба уравнения, получим:

$$\alpha = 2c_{33}(c_{23}r_{23} + c_{13}r_{31}).$$

Применяя этот метод рассуждения для всевозможных элементов симметрии и их комбинаций (групп), легко показать, что уравнение (108) может принимать девять различных форм и что вращение плоскости поляризации возможно не во всех 21 группах кристаллов без центра симметрии, а только в 15 из них (табл. 55).

## Уравнения гирационных поверхностей

Симметрия поверхностей	Подчиненные группы	Удельное вращение $a$
1	—	$c_{13}^2 r_{11} + c_{23}^2 r_{22} + c_{33}^2 r_{33} + 2c_{13} c_{23} r_{12} + 2c_{23} c_{33} r_{23} + 2c_{33} c_{13} r_{31}$
$m$	—	$2c_{33} (c_{23} r_{23} + c_{13} r_{31})$
2	—	$c_{13}^2 r_{11} + c_{23}^2 r_{22} + c_{33}^2 r_{33} + 2c_{13} c_{23} r_{12}$
2:2	—	$c_{13}^2 r_{11} + c_{23}^2 r_{22} + c_{33}^2 r_{33}$
2.m	—	$2c_{13} c_{23} r_{12}$
$\infty:2$	3; 4; 6; 3:2; 4:2; 6:2	$(c_{13}^2 + c_{23}^2) r_{11} + c_{33}^2 r_{33}$
$\bar{4}$	—	$(c_{13}^2 - c_{23}^2) r_{11} + 2c_{13} c_{23} r_{12}$
$\bar{4}.m$	—	$(c_{13}^2 - c_{23}^2) r_{11}$
$\infty/\infty$	3/4; 3/2	$r_{11}$

**Свойства гирационных поверхностей.** Следует различать два типа гирационных поверхностей: одни содержат в себе элементы симметрии второго рода ( $m$ ,  $\bar{4}$ ), другие — не имеют этих элементов симметрии. Поверхности первого типа не могут иметь энантиоморфных модификаций, так как в таких поверхностях имеются зеркально-равные части, отвечающие как правому, так и левому вращениям; мы уже знаем, что и кристаллы, к которым относятся эти поверхности, также не могут иметь энантиоморфных модификаций. Из табл. 55 видно, что к первому типу относятся поверхности, причисляемые к следующим четырем группам симметрии:

$$m; 2.m; \bar{4}; \bar{4}.m.$$

Остальные пять групп гирационных поверхностей:

$$1; 2; 2.2; \infty:2; \infty/\infty$$

относятся к энантиоморфным кристаллам.

Известно, что для правильного понимания симметрии кристаллов или происходящих в них явлений целесообразно рассматривать идеальные формы не как чисто геометрические фигуры, а как тела, наделенные определенными физическими свойствами; только при этих условиях мы могли установить различие между пятью разновидностями куба, между конусами с симметрией  $\infty$  и  $\infty \cdot m$  и т. д. Сказанное целиком относится и к гирационным поверхностям. Каждой точке этих поверхностей приписываем определенный знак вращения; иначе говоря, все точки гирационных поверхностей следует представлять себе вертящимися вокруг радиусов-векторов. В поверхностях первого типа, т. е. в поверхностях, обладающих элементами симметрии второго рода, половина всей площади покрыта точками, вращающимися вправо; другая половина состоит из точек, вращающихся влево. Гирационные поверхности, допускающие существование двух энантиоморфных модификаций, естественно, покрыты только точками, вращающимися в одну сторону (если смотреть на поверхность снаружи).

Простейшей гирационной поверхностью является шар без плоскостей симметрии, принадлежащий к группе  $\infty/\infty$ :

$$\alpha = r_{11}.$$

Этой поверхностью характеризуется удельное вращение кристаллов кубической системы (группы  $3/2$  и  $3/4$ ), например  $\text{NaClO}_3$ , и активные жидкости, например растворы сахара, винной кислоты и т. д.

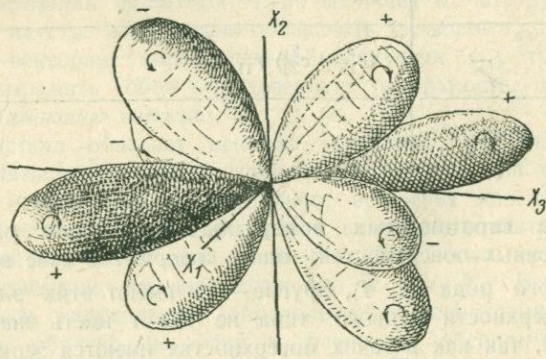


Рис. 457. Одна из возможных гирационных поверхностей моноклинных кристаллов класса  $m$ .

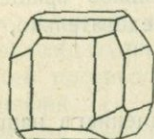
Гирационные поверхности одноосных кристаллов групп  $3$ ;  $4$ ;  $6$ ;  $3:2$ ;  $4:2$ ;  $6:2$  представляют собой тела вращения. Ниже мы специально займемся гирационной поверхностью кварца.

Поверхности всех других вращающихся кристаллов не имеют осей симметрии бесконечного порядка и своей симметрией повторяют симметрию идеальной внешней формы, т. е. симметрию роста.

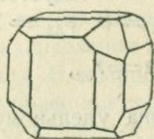
Для примера рассмотрим одну из возможных гирационных поверхностей кристаллов группы  $m$  (рис. 457). Эта поверхность состоит из

восьми полостей, имеющих форму дирижаблей, сходящихся острыми концами в начале координат. Радиусам-векторам четырех из этих полостей отвечает правое вращение; четырьмя другими полостями характеризуется левое вращение. Плоскость симметрии совпадает с координатной плоскостью  $X_1X_2$ ; других элементов симметрии в этой фигуре нет, в чем легко убедиться по расположению круговых стрелок, указывающих характер вращения всех точек поверхности.

**Примеры оптически активных кристаллов.** К числу кристаллов кубической системы, вращающих плоскость поляризации, принадлежат кристаллы уже упоминавшегося хлората натрия ( $\text{NaClO}_3$ ). Это вещество кристаллизуется в группе  $3|2$  и выпадает из водных растворов в равных количествах в форме кристаллов правой и левой модифика-



Левый



Правый

Рис. 458. Кристаллы  $\text{NaClO}_3$ .

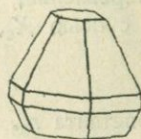


Рис. 459. Кристаллы  $\text{KLiSO}_4$ .

ций (рис. 458). Удельное вращение для  $\lambda = 556 \text{ м}\mu$  равно  $\alpha = \pm 1.42^\circ/\text{мм}$ . При нагревании на  $1^\circ$  удельное вращение возрастает на  $0.00061^\circ/\text{мм}$ .

Киноварь,  $\text{HgS}$ , кристаллизующаяся, как и кварц, в группе  $3:2$ , обладает особенно большим удельным вращением; для красных лучей имеет в направлении оптической оси  $\alpha = 325^\circ/\text{мм}$ .

Из кристаллов гексагональной системы, вращающих плоскость поляризации, укажем еще на кристаллы двойной сернокислой соли калия и лития,  $\text{KLiSO}_4$ , с удельным вращением в направлении оптической оси для света натрия, равным  $\alpha = \pm 3^\circ 26'$ . Эта соль кристаллизуется в группе  $6$  (рис. 459).

Из кристаллов тетрагональной системы укажем на диацетил-фенол-фталенин,  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$ , кристаллизующийся в группе  $4:2$  и имеющий удельное вращение в направлении оптической оси для света натрия, равное  $\alpha = 19.7^\circ/\text{мм}$ .

Из кристаллов ромбической системы заслуживают внимания кристаллы калиевой и аммониевой сегнетовой соли,  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_4\text{NaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Обе соли кристаллизуются в группе  $2:2$  (стр. 298), дают изоморфные смеси и в растворе почти одинаково вращают плоскость поляризации вправо. В кристаллах по направлениям обеих оптических осей удельное вращение для калиевой соли отрицательно и равно для натриевого света  $-1.4^\circ/\text{мм}$ , тогда как аммониевая соль имеет по тем же направлениям положительное вращение, равное  $+1.6^\circ/\text{мм}$ . Интересно отметить, что та и другая соль встречается только в одной энантиоморфной модификации.

Обыкновенный сахар кристаллизуется в группе 2 и образует кристаллы, в которых по одной оптической оси наблюдается отрицательное вращение ( $\alpha = 1.6^\circ/\text{мм}$ ), а по другой — положительное ( $\alpha = 5.4^\circ/\text{мм}$ ). Существование оптической активности разного знака не противоречит симметрии, если принять во внимание, что плоскость оптических осей в сахаре перпендикулярна к оси симметрии второго порядка. Кристаллы сахара, как и сегнетовой соли, встречаются только в одной модификации.

**Гиращонная поверхность кварца.** Уравнение гиращонной поверхности кварца имеет вид (стр. 397):

$$\alpha = (c_{13}^2 + c_{23}^2)r_{11} + c_{33}^2 r_{33}. \quad (109)$$

Если направление, по которому исследуется удельное вращение, совпадает с осью  $X_3$ , то  $c_{13} = c_{23} = 0$ ;  $c_{33} = 1$ ; следовательно,

$$\alpha = r_{33},$$

т. е. константа  $r_{33}$  численно равна удельному вращению в направлении оптической оси кварца. Аналогично можно показать, что константа  $r_{11}$  численно равна удельному вращению в любом из направлений, перпендикулярных к оптической оси, так как в этом случае  $c_{13}^2 + c_{23}^2 = 1$ , а  $c_{33} = 0$ .

Обозначим угол, образуемый исследуемым направлением  $X_3'$  с осью  $X_3$ , через  $\varphi$ ; следовательно,  $c_{33} = \cos \varphi$ . Так как сумма квадратов направляющих косинусов при всех условиях равна единице, то

$$\cos^2 \varphi = 1 - (c_{13}^2 + c_{23}^2) = 1 - \sin^2 \varphi.$$

Отсюда следует, что уравнение (109) может быть переписано в следующей форме:

$$\alpha = r_{11} \sin^2 \varphi + r_{33} \cos^2 \varphi. \quad (110)$$

Опытным путем установлено, что отношение  $\frac{r_{11}}{r_{33}}$  остается постоянным в пределах ошибок измерений в интервале длин волн от 546 до 265  $\mu$ :

$$\frac{r_{11}}{r_{33}} = -0.54.$$

Так как  $r_{33}$  известно и равно в правом кварце для лучей натрия  $+21.67^\circ/\text{мм}$ , то  $r_{11}$  для того же кварца должно быть отрицательно и равно  $-11.7^\circ/\text{мм}$ . Итак, правый кварц обладает левым вращением в направлении, перпендикулярном к оптической оси. Наблюдение левого вращение в правом кварце и, аналогично, правого вращение в левом кварце затруднено сопутствующим этому явлению двойным лучепреломлением.

Подставляя в формулу (110) найденные значения  $r_{11}$  и  $r_{33}$ , можно вычислить такой угол  $\varphi_0$ , при котором правое вращение переходит в левое ( $\alpha = 0$ ). Этот угол оказался равным  $56^\circ$ . Полученный резуль-

тат может быть использован в прецизионной оптике для изготовления кварцевых пластинок, не обладающих оптической активностью. По уравнению (110) можно также вычислить и построить всю гирационную поверхность кварца, которая будет представлять собой как бы два дирижабля, вложенных острыми концами в диск с выгнутыми сторонами (рис. 460).

**Эллиптическая поляризация в кварце.** До сих пор мы предполагали, что луч естественного света, вступая в оптически анизотропную среду, разделяется на два луча, поляризованных линейно. Это предположение верно только для оптически неактивных кристаллов. В кристаллах, вращающих плоскость поляризации, лучи поляризуются эллиптически. Эллипсы поляризации в обоих лучах одинаковы, но длинные оси эллипсов расположены взаимно-перпендикулярно и направления движения по эллипсам противоположны. В кварце направление длинной оси необыкновенной волны лежит в главном сечении, т. е. в плоскости, определяемой лучом и оптической осью.

Отношение длинной оси эллипса к короткой, называемое *эллиптичностью*, есть функция угла  $\varphi$  наклона луча к оптической оси. При  $\varphi = 0$  эллиптичность равна единице; это означает, что в направлении оптической оси кварца распространяются два луча, поляризованных по кругу. При  $\varphi = 56^\circ$  эллиптичность равна нулю; поэтому в двух волнах, идущих в кварце по направлению, образующему угол в  $56^\circ$  с оптической осью, колебания поляризованы линейно.

Следовательно, линейно поляризованный свет только при  $\varphi = 56^\circ$  и, конечно, при надлежащей ориентации пластинки ( $\alpha = 0$ ; стр. 373) может быть пропущен через кварц без изменения характера поляризации. По всем другим направлениям поляризованный луч (точнее, — нормаль), пройдя пластинку, выйдет из нее эллиптически поляризованным при любом повороте пластинки вокруг луча. Этим вращающий кристалл существенно отличается от невращающего. Однако для каждого угла  $\varphi$  есть такой эллиптически поляризованный свет, который без изменения эллиптичности может быть пропущен через кристалл кварца.

Эллиптичность  $e$  обыкновенного и необыкновенного лучей в кварце чрезвычайно быстро изменяется с изменением угла  $\varphi$ , как об этом говорят следующие данные:

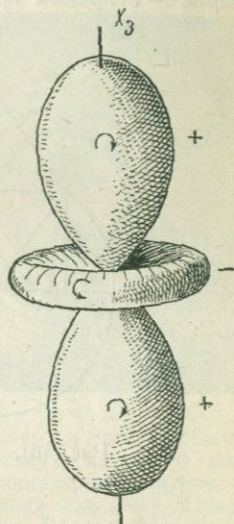


Рис. 460. Гиращонная поверхность кварца.

$\varphi$	$0^\circ$	$12^\circ 2'$	$18^\circ 22'$	$24^\circ 20'$	$32^\circ 33'$	$46^\circ 30'$	$56^\circ 10'$	$90^\circ 0'$
$e$	1.0	0.0987	0.0391	0.0198	0.00911	0.00218	0.0000	-0.00203

### Круговая поляризация в направлении оптической оси кварца.

Вращение плоскости поляризации в направлении оптической оси кварца было впервые истолковано как результат двойного преломления лучей, поляризованных по кругу, Френелем. Последнему удалось доказать на опыте с помощью специально изготовленной из трех частей кварцевой призмы, что линейно поляризованный луч, направленный по оптической оси, разделяется призмой на два луча, поляризованных по кругу. В правом кварце больший показатель преломления имеет луч с левым вращением (для наблюдателя, смотрящего навстречу лучу), в левом кварце — с правым вращением. Впоследствии удалось обнаружить рас-

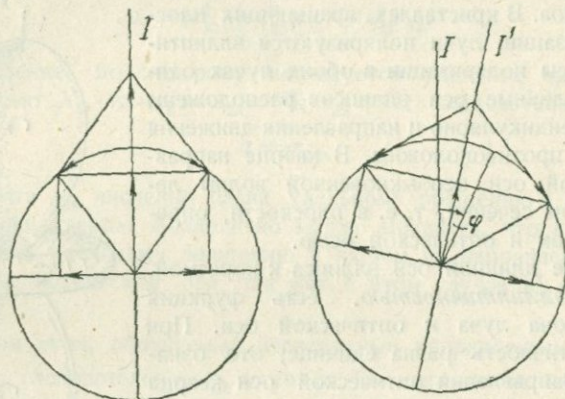


Рис. 461. Чертеж к объяснению явления вращения плоскости поляризации.

хождение лучей с помощью обыкновенной призмы и определить оба показателя преломления  $n'_o$  и  $n'_e$  в направлении оптической оси для света натрия:

$$n'_e = 1.5442602; \quad n'_o = 1.5441884.$$

Показатель преломления обыкновенного луча в направлении, перпендикулярном к оптической оси, для линии  $D$  равен:

$$n_o = 1.5442243.$$

Для объяснения явления вращения плоскости поляризации с помощью представления о двух идущих с разной скоростью лучах, поляризованных по кругу, вспомним (стр. 383), что левое равномерное движение по кругу можно разложить на два колебательных движения по взаимно-перпендикулярным диаметрам круга с разностью фаз в  $\frac{\pi}{2}$ . Аналогично правое движение по кругу можно разложить на два колебательных движения с разностью фаз  $\frac{3\pi}{2}$  по тем же диаметрам. Если точка одновременно участвует в двух круговых движениях, то ее действительное движение будет суммироваться из двух колебательных движений

по одному диаметру и двух колебательных движений по другому диаметру. Взяв за первый диаметр прямую, соединяющую места встречи обеих точек, вращающихся по окружности (рис. 461), нетрудно видеть, что четыре колебательных движения по этим диаметрам окончательно сведутся к одному движению по первому диаметру с амплитудой, равной удвоенному радиусу окружности, так как оба движения по этому диаметру складываются между собой с нулевой разностью фаз, а два движения по второму диаметру друг друга уничтожают, склады-

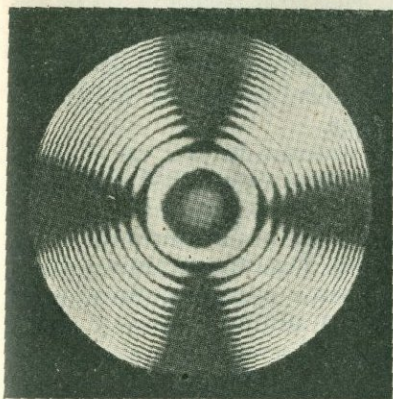


Рис. 462. Интерференционная картина в кварцевой пластинке, вырезанной перпендикулярно к оптической оси. Николи скрещены. Сходящийся свет.

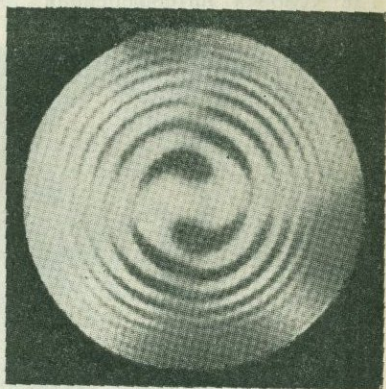


Рис. 463. Спирали Эри. На пластинку, вырезанную из левого кварца перпендикулярно к оптической оси, наложена слюдяная. Николи скрещены. Сходящийся свет.

ваясь друг с другом с противоположными фазами ( $\varphi = \pi$ ). Заметим, что направление первого диаметра совпадает с направлением колебаний первого николя, так как оба луча с круговыми колебаниями возникают из линейно поляризованного луча, выходящего из первого николя.

Если по выходе из кристаллической пластинки луч с правым круговым движением обгоняет луч с левым вращением на угол  $\varphi$ , то точка встречи обоих вращений переместится вправо на угол  $\frac{\varphi}{2}$ . В соответствии с этим, плоскость результирующего линейного колебания повернется на тот же угол.

**Вращение плоскости поляризации в сходящемся свете.** Удельное вращение одноосных кристаллов принимает наибольшие значения в направлениях, параллельном и перпендикулярном к оптической оси, быстро убывая по мере отклонения от этих направлений. Наблюдение вращения в направлении, перпендикулярном к оптической оси, как уже было отмечено, затрудняется существованием двойного преломления, которое в этом направлении достигает максимальной величины. Следовательно, наиболее резко вращение плоскости поляризации будет наблюдаться только в направлении оптической оси.

Применяя кварцевую пластинку, вырезанную перпендикулярно к оптической оси, мы увидим в сходящемся монохроматическом свете темный крест и ряд темных и светлых колец, как и в случае употребления пластинки, изготовленной из неактивного одноосного кристалла, но на этот раз ветви креста не будут доходить до центра картины (рис. 462). Поворачивая второй николю, можно добиться темноты в середине картины, но тогда изменится форма колец.

Если для наблюдения взят белый свет, то кольца и середина картины будут цветными. При вращении николя цвет в середине картины, где условия интерференции аналогичны тем, которые имеют место в параллельных лучах, будет изменяться в соответствии с правилами, изложенными выше для параллельных лучей.

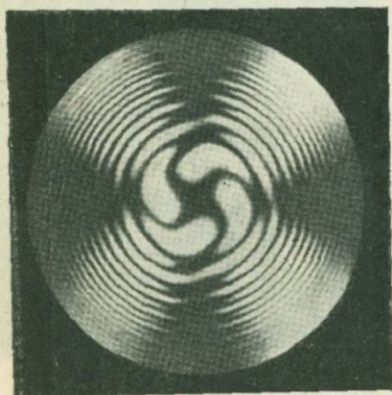


Рис. 464. Спирали Эри. Две кварцевые пластинки, вырезанные перпендикулярно к оптической оси, наложены друг на друга: правый кварц снизу. Николи скрещены. Сходящийся свет.

Характерные фигуры, так называемые *спирали Эри* (1831 г.), получаются при наложении на кварцевую пластинку слюдяной пластинки в  $\frac{1}{4}\lambda$  (рис. 463). Если кварцевая пластинка имеет правое вращение, то спирали загнуты из центра вправо; у левой кварцевой пластинки получаются спирали, загнутые влево. Если слюдяная пластинка положена под кварцевую, то характер загиба спиралей изменится на обратный.

Другой вид спиралей Эри получается, если две кварцевых пластинки разного знака вращения наложены друг на друга (рис. 464). Эти спирали имеют четыре хода, тогда как описанные выше являются спиральями двухходовыми. Направление загиба спиралей определяется тем, какой кварц расположен снизу; если снизу положен правый кварц, то и спирали будут загнуты вправо.

В двуосных кристаллах, вращающих плоскость поляризации, получаются интерференционные картины, повторяющие в себе особенности соответственных картин одноосных кристаллов: ветви темных изогип в этом случае не будут доходить до точек выхода оптических осей; при вращении второго николя можно наблюдать те же явления, которые описаны для одноосных кристаллов.

## ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА КРИСТАЛЛАМИ

**Формула поглощения.** До сих пор мы рассматривали оптические явления в кристаллах, считая последние абсолютно прозрачными. В действительности, всякий кристалл в той или иной мере поглощает (абсорбирует) пропускаемый через него свет. Обозначим яркость падающего света

через  $I_0$ , яркость прошедшего света — через  $I_d$  и длину пути, проходящего светом в кристалле, — через  $d$ . Предположим, что кристаллическая пластинка, через которую пропускается свет, имеет толщину в 1 см ( $d=1$ ), тогда интенсивность прошедшего света  $I_1$  может быть выражена уравнением:

$$I_1 = I_0 a,$$

где  $a$  — правильная дробь. Чем меньше эта дробь, тем менее прозрачен кристалл; у идеально прозрачных тел  $a=1$ . Если прошедший свет будет вторично пропущен через вторую пластинку, одинаковую с первой, то  $I_1$  будет яркостью падающего света, а  $I_2$  — яркостью проходящего света. Между  $I_2$  и  $I_1$  должно быть то же отношение, какое имели между  $I_1$  и  $I_0$ ; поэтому можно написать:

$$I_2 = I_1 a = I_0 a^2.$$

Рассуждая также и дальше, можно показать, что

$$I_d = I_0 a^d.$$

Логарифм правильной дроби есть отрицательное число, поэтому можно положить

$$a = e^{-k},$$

где  $k$  есть натуральный логарифм  $a$ , а  $e$  — основание натуральных логарифмов ( $e=2.71828$ ). Отсюда получаем формулу поглощения Ламберта (1760 г.):

$$I_d = I_0 e^{-kd}. \quad (110)$$

Величина  $k$  называется *коэффициентом поглощения*. Чем больше коэффициент поглощения, тем большей поглощающей способностью обладает данная прозрачная среда.

Коэффициент поглощения не остается постоянным с изменением длины волны света. Обыкновенно зависимость  $k$  от  $\lambda$  графически выражается *кривыми поглощения*.

**Анизотропия поглощения.** В оптически изотропных телах, в частности в кристаллах кубической системы, поглощение света одинаково по всем направлениям. В оптически анизотропных телах поглощение света зависит от *направления колебаний*, следовательно поглощение света в двух лучах, сопряженных одной волновой нормали, в общем случае различно. В частности, в одноосных кристаллах оно не одинаково для обыкновенных и необыкновенных лучей, идущих по одному направлению.

В первом приближении можно принять, что коэффициент поглощения  $k = k'_{33}$  в каком-либо произвольном направлении колебаний, подобно удельному вращению  $\alpha$ , может быть выражен в форме квадратичной функции направляющих косинусов:

$$k = k'_{33} = c_{13}^2 k_{11} + c_{23}^2 k_{22} + c_{33}^2 k_{33} + 2c_{13}c_{23} k_{12} + 2c_{23}c_{33} k_{23} + 2c_{33}c_{13} k_{31}. \quad (111)$$

В отличие от величины удельного вращения, которая, как мы знаем, может быть отрицательной и положительной, коэффициент поглощения  $k$  есть величина по существу положительная; то же можно сказать и про компоненты  $k_{mn}$ . При надлежащем выборе координатных осей уравнение (111) может быть переписано в форме:

$$k = c_{13}^2 k_1 + c_{23}^2 k_2 + c_{33}^2 k_3. \quad (112)$$

Новые координатные оси называются *главными осями* поглощения, а величины  $k_1, k_2, k_3$  — *главными коэффициентами поглощения*. Поверхность, радиусами-векторами которой служат величины, пропорциональные квадратным корням из значений  $k$ , представляет собой овалويد,

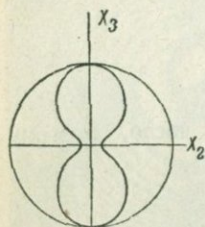


Рис. 465. Двойная поверхность поглощения турмалина.

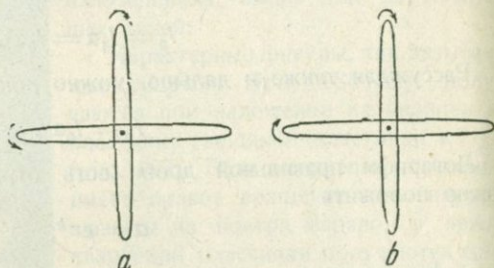


Рис. 466. Эллиптическая поляризация: при вращении плоскости поляризации (а), при поглощении света (б).

называемый *оваломидом поглощения*. Поверхность обратных величин радиусов-векторов этого овалоида, т. е. поверхность, в которой радиусы-векторы равны  $\frac{1}{\sqrt{k}}$ , есть эллипсоид, называемый *эллипсоидом поглощения*.

Если коэффициент поглощения откладывать не по направлениям колебаний, а по направлениям распространения света (волновым нормальям), то получим *двойную поверхность поглощения*. Такая поверхность для турмалина, полученная непосредственным измерением коэффициентов поглощения обыкновенных и необыкновенных лучей, представляет собой шар, в который вписан овалويد вращения (рис. 465).

Сочетание свойств двупреломления и двойного поглощения приводит к тому, что оба выходящие из кристалла луча оказываются поляризованными эллиптически; величина эллиптичности у них одинакова, и длинные оси эллипсов взаимно-перпендикулярны, как и у кристаллов, вращающих плоскость поляризации (стр. 401), но знак эллиптической поляризации (направление вращения по эллипсам) у обоих лучей поглощающих кристаллов одинаков, тогда как у оптически активных кристаллов — различен (рис. 466).

**Плеохроизм.** Неодинаковое поглощение света различной длины волны приводит к тому, что поглощающие кристаллы в проходящем

свете кажутся окрашенными. Анизотропия поглощения вызывает различные окраски кристаллов по неодинаковым направлениям и различие в интенсивности и окраске двух поляризованных лучей, идущих по выходе из кристалла в одном направлении. Совокупность всех явлений, связанных с изменением окраски кристалла в зависимости от направления, носит название *плеохроизма*. Явление плеохроизма было открыто Кордье в 1809 г. на минерале, получившем впоследствии название кордиерита.

Явление плеохроизма может наблюдаться только в двuosных и одноосных кристаллах; в оптически изотропных кристаллах кубической системы плеохроизма быть не может. Если из минерала ромбической системы диаспора вырезать куб так, чтобы его грани были параллельны плоскостям симметрии кристалла, то при рассмотрении куба в направлении его осей в проходящем белом свете можно обнаружить три оттенка света: голубой, фиолетовый и зеленый (трихроизм). В тех же условиях гексагональный турмалин дает только две типичных окраски (дихроизм).

Исследование плеохроизма в параллельном поляризованном свете с одним первым николем показывает, что для одного и того же направления света в кристаллической пластинке можно получить разную окраску, если рассматривать препарат при разных углах поворота пластинки вокруг направления лучей. В одноосных кристаллах плеохроизм вызывается неодинаковым поглощением только необыкновенного луча; обыкновенный луч имеет одно и то же поглощение во всех направлениях. В двuosных кристаллах оба луча необыкновенны и имеют различную окраску в разных направлениях.

При наблюдениях в естественном неполяризованном свете мы видим смешанный свет обоих лучей; при наблюдениях в поляризованном свете смешанная окраска получается только в диагональном положении кристаллической пластинки; в двух положениях совпадения направлений колебаний в кристалле и в никеле мы видим окраску каждого луча отдельно.

Для обнаружения плеохроизма кристаллов в шлифе горных пород последний помещают на столик поляризационного микроскопа, причем включают только один, обычно нижний, николь: если минерал плеохроичен, то при вращении столика микроскопа на полный оборот можно



Рис. 467. Лупа Гайдингера.

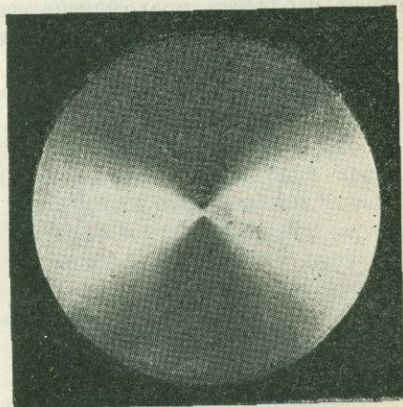
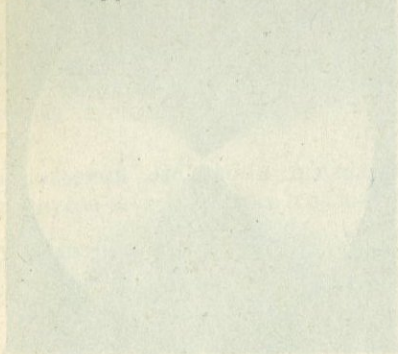


Рис. 468. Явление пучков в сходящемся свете.

наблюдать в параллельном свете две наиболее резко отличающихся друг от друга окраски всякий раз, когда кристалл располагается своими направлениями колебаний параллельно плоскости колебаний в николе. В драгоценных шлифованных камнях плеохроизм удобно наблюдать с помощью дихроскопической лупы Гайдингера (рис. 467), которая позволяет одновременно видеть камень в поляризованном свете в двух позициях, отвечающих двум характерным окраскам камня.

Если кристалл вырезан перпендикулярно к оптической оси, то для обнаружения плеохроизма следует пользоваться сходящимся светом; в этом случае поле зрения микроскопа разделяется на четыре переходящие друг в друга сектора (пучка), причем противоположные секторы имеют одинаковую, а прилежащие разную окраску (рис. 468).

Явление плеохроизма обыкновенно демонстрируют на пластинках зеленого турмалина, вырезанных параллельно оптической оси. Если через одну такую пластинку пропустить естественный свет, то, вследствие сильного различия в коэффициентах поглощения, из пластинки выйдет только зеленый свет, отвечающий необыкновенным лучам, лучи же обыкновенные почти нацело будут поглощены. Следовательно, пластинка будет себя вести как николю; взяв для опыта две пластинки, можно наблюдать прохождение света при параллельном наложении пластинок друг на друга и погасание — при скрещении пластинок.



# ПСЕВДОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ОБРАЗОВАНИЯ

## ВВЕДЕНИЕ

**Однородность и анизотропия псевдокристаллических образований.** Псевдокристаллическими образованиями мы называем такие материальные образования, которые не являются кристаллами, но обладают некоторыми существенными их свойствами. Например, водные растворы сахара и других веществ, вращающих плоскость поляризации, обладают, подобно некоторым кристаллам, свойствами однородности и вращения плоскости поляризации (двойное преломление лучей, поляризованных по кругу). Так называемые жидкие кристаллы подобно кристаллам обладают определенной температурой „плавления“, т. е. температурой перехода в обыкновенную жидкость, и оптическими свойствами одноосных кристаллов.

Наиболее существенными свойствами кристаллов являются их однородность, анизотропия и симметрия. Мы знаем, что идеально однородных кристаллов не существует; то же относится в еще большей мере и к псевдокристаллическим образованиям, которые могут быть практически однородными в отношении некоторых определенных свойств и явно неоднородными в отношении других свойств. Например, мрамор как строительный материал достаточно однороден, но явно неодороден по своей структуре, так как он состоит из отдельных не ориентированных относительно друг друга кристаллов.

Практически однородные поликристаллические металлы после механической обработки (ковки, проката, волочения) становятся анизотропными в отношении механических и некоторых других свойств.

Будучи до известной степени однородными и анизотропными, псевдокристаллические образования, имитируя кристаллы, требуют для своего изучения применения кристаллографических методов исследования.

**Симметрия псевдокристаллических образований.** Для описания симметрии форм одиночных кристаллов мы пользовались 32 точечными группами симметрии с осями симметрии ограниченного порядка; изучение физических свойств кристаллов потребовало добавления к ним 7 предельных точечных групп с осями симметрии бесконечного порядка; рассмотрение структуры кристаллов вызвало применение 230 прерывных пространственных групп симметрии; дальнейшее развитие кристаллографии, надо полагать, будет сопряжено с употреблением пространственных непрерывных групп симметрии.

Если расширить понятие псевдокристаллического образования на все естественные образования, обладающие свойством симметрии, в част-

ности на растения и животные, то придется пользоваться также и такими группами симметрии, которые не входят в перечисленные выше группы. Общее число точечных групп симметрии бесконечно велико; в них входят, в частности, группы с осями симметрии пятого порядка.

Из псевдокристаллических индивидуумов можно выделить в особую категорию так называемые двумерные кристаллы. Их симметрия описывается теми из 32 точечных групп, в которых нет косых осей симметрии. Так как косые оси симметрии содержатся только в пяти группах кубической системы, то число интересующих нас групп равно 27.

Существуют псевдокристаллические образования, например поликристалльные проволоки, жидкокристаллические и скрученные кристаллические волокна, симметрия которых описывается с помощью бесконечных линейных групп (стр. 192).

К псевдокристаллическим образованиям должны быть отнесены мономолекулярные пленки, симметрия которых отвечает плоским группам (стр. 193).

Встречаются и такие псевдокристаллические образования, например смектические жидкие кристаллы, сильно деформированные слоистые кристаллы, полисинтетические двойниковые образования, которые (подобно стопе бумаги) по одному направлению имеют прерывное строение и по двум другим направлениям — непрерывное строение. Подобные псевдокристаллические образования имеют симметрию, отвечающую особым пространственным группам, содержащим наряду с конечными операциями также и операции бесконечно малые.

Наконец, к псевдокристаллическим образованиям должны быть отнесены однородные анизотропные жидкости и некоторые аморфные тела, вроде напряженного стекла, растянутой резины и т. д. К этой же категории псевдокристаллических образований относятся стекла, помещенные в электрическое поле и обладающие оптическими свойствами одноосных кристаллов, жидкости, вращающие плоскость поляризации, и т. д. Все эти псевдокристаллические образования имеют симметрию, отвечающую непрерывным пространственным группам.

## ПСЕВДОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ИНДИВИДУУМЫ

**Сферолиты.** Если кристаллизация начинается в одной точке, то не всегда возникает одиночный кристалл; часто образуется кристаллический агрегат сферической формы — сферолит. Можно различать несколько типов сферолитов, схематически изображенных на рис. 469.

*Обыкновенный сферолит (а)* состоит из отдельных кристаллов, расположенных радиально вокруг начальной точки роста. Поверхность сферолита неровна и состоит из множества маленьких граней, принадлежащих составляющим его кристаллам. Обыкновенные сферолиты часто встречаются среди природных минералов (марказит) и могут быть получены искусственно (салол, ментол и т. д.).

*Сферокристалл (б)* состоит из весьма тонких, быть может, молекулярно тонких волокон, исходящих из одного центра; поверхность сфе-

рокристалла гладка и при отсутствии помех при его образовании строго сферична. Рост сферокристаллов удобно наблюдать под микроскопом при затвердевании легкоплавких веществ (сера, холестерил-ацетат, бензонин и т. д.) в тонком слое между предметным и покровным стеклами. При рассматривании препаратов сферокристаллов в параллельном поляризованном свете при скрещенных николях виден черный крест, вполне аналогичный кресту, который наблюдается в сходящемся свете в пластинках одноосных кристаллов, вырезанных перпендикулярно к оптической оси.

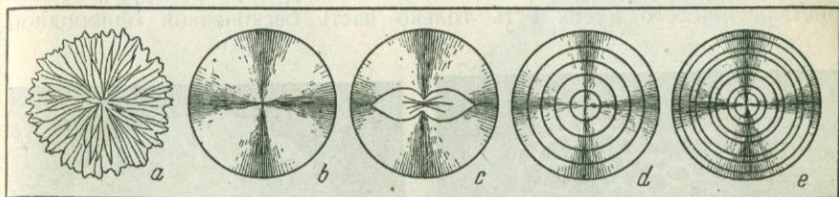


Рис. 469. Сферолиты:

*a* — обыкновенный; *b* — сферокристалл; *c* — сферолит с двулистником; *d* — сферолит одноосный с закрученными волокнами; *e* — сферолит двуосный с закрученными волокнами.

*Сферолит с двулистником* (*c*) состоит из радиальных волокон двух сортов; граница между ними имеет в сечении вид двух сросшихся лепестков цветка. Число лепестков может быть и больше двух, но редко. Каждый лепесток ограничен двумя пересекающимися кривыми, представляющими собой логарифмические спирали. В пространстве эти лепестки имеют форму тел вращения логарифмической спирали.

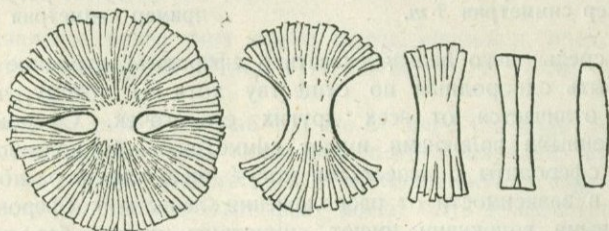


Рис. 470. Образование сферолитов, по Леманну.

Леманн объясняет образование сферолитов с двулистниками расщеплением зародышевого кристалла по концам (рис. 470). Сферолиты с двулистниками легко получаются при затвердевании гипсуровой кислоты, двуосной модификации малон-амида и т. д.

*Сферолиты с закрученными волокнами*, как показывает само название, состоят из радиально расположенных тончайших волокон. Если оптическая ось волокна не совпадает с их длиной, то при рассмотрении препарата сферолита в параллельном поляризованном свете, кроме темного креста, наблюдаются также и концентрические интер-

ференционные кольца, отчего картина становится еще более похожей на картину одноосного кристалла в сходящемся свете. Если сферолит образован из волокон одноосного кристалла, то кольца отстоят друг от друга на равных расстояниях (рис. 469, *d*); в двuosных сферолитах интерференционные кольца — двойные (рис. 469, *e*), если ни одна из оптических осей не совпадает с направлением волокон.

С натуралистической (минералогической) точки зрения, сферокристалл, подобно всякому кристаллу, есть „индивидуум“, „неделимое“: с этой точки зрения, полкристалла или полсферолита уже не есть кристалл или сферолит. С точки зрения теории структуры, всякий кристалл или его кусок есть только часть бесконечной однородной

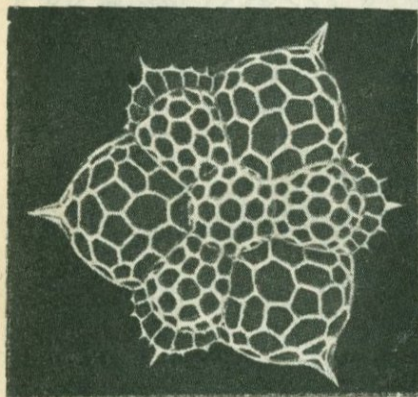


Рис. 471. *Archidis piloniscus* как пример симметрии 3-м.

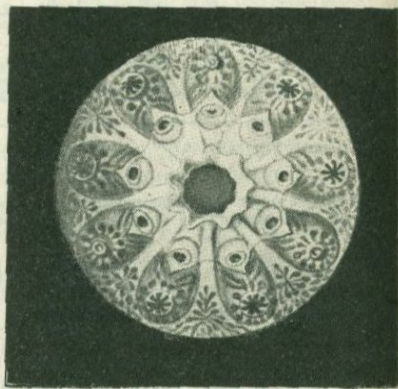


Рис. 472. *Botryllus polycyclus* как пример симметрии 9-м.

прерывной среды, чего нельзя сказать о сферолите, строение которого не может быть однородным по существу хотя бы потому, что центр сферолита отличается от всех других его точек. Сферокристаллы с незакрученными волокнами имеют симметрию обыкновенного шара ( $\infty/\infty \cdot m$ ); сферолиты с лепестками могут иметь самую разнообразную симметрию в зависимости от расположения лепестков; сферокристаллы с закрученными волокнами имеют симметрию шаров без плоскостей симметрии ( $\infty/\infty$ ); следовательно, можно различать друг от друга правые и левые формы сферокристаллов.

**Организмы.** С кристаллографической точки зрения, которая отнюдь не претендует на то, чтобы быть универсальной, симметрично построенные организмы можно рассматривать как псевдокристаллы.

Животные, способные самостоятельно передвигаться по поверхности земли, имеют обыкновенно симметрию *m*, т. е. плоскость симметрии является для них единственным элементом симметрии. Это правило в иной форме выражает ту мысль, что у животных, обладающих самостоятельным движением по поверхности земли, передняя часть тела должна отличаться от задней, верхняя — от нижней, но правая и

левая части, выполняющие физически одинаковые функции, должны быть зеркально равны друг другу.

Организмы, не способные к самостоятельному перемещению в пространстве, но ориентированные определенным образом в поле тяготения земли (медузы и другие морские организмы), также обладают симметрией, отвечающей образу их жизни. Эта симметрия характеризуется присутствием одной вертикальной оси симметрии того или иного порядка и соответствующего числа вертикальных плоскостей симметрии.

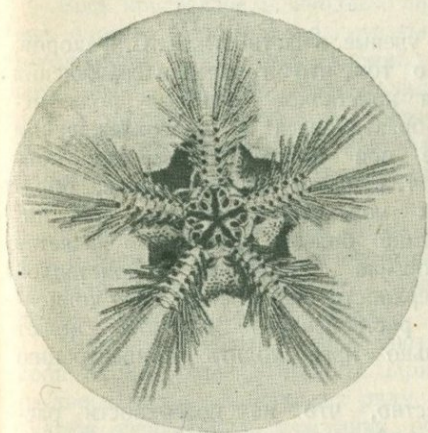


Рис. 473. Морская звезда *Ophiotrix capillaris* как пример симметрии 5-м.



Рис. 474. *Aurelia insulinda* как пример симметрии 4-м.

Среди организмов этого типа можно найти, например, представителей, обладающих симметрией 3-м; 4-м; 5-м; 6-м; 7-м; 8-м; 9-м (рис. 471 и 472).

Обращает на себя внимание то, что в мире растений и животных очень часто встречается ось симметрии пятого порядка, которая, как мы знаем, не может существовать в кристаллических структурах и в формах роста кристаллов. Этот факт может быть до известной степени понят, если предположить, что в данном случае мы имеем дело с такой структурой вещества, которая характеризуется следующими тремя признаками: 1) вещество состоит из частиц, обладающих симметрией самого организма, 2) все частицы расположены параллельно друг другу, 3) центры частиц распределены в пространстве беспорядочно, но с приблизительно одинаковой плотностью. Примером организмов, обладающих симметрией 5-м, могут служить разнообразные морские звезды (рис. 473).

Особый интерес представляют редко встречающиеся организмы, не имеющие никаких иных элементов симметрии, кроме одной простой оси симметрии. На рис. 474 показано морское животное, имеющее форму четырехлучевой звезды с загнутыми в одну сторону концами (одна ось

симметрии четвертого порядка). Это животное по своей форме приспособлено к вращению вокруг вертикальной оси и притом к вращению только в одном направлении. По аналогии с кристаллами можно было бы ожидать, что в природе должны встречаться две энантиоморфные модификации этих организмов, правая и левая, и притом приблизительно в одинаковых количествах. Однако, как показал В. И. Вернадский, это правило не оправдывается не только для живых существ, но и для веществ органического происхождения, т. е. правые модификации не всегда встречаются одновременно с левыми и, во всяком случае, не в равных количествах.

**Двумерные кристаллы.** Многие ученые, в частности, Е. С. Федоров, давно высказывали предположение о том, что в явлении зарождения



Рис. 475. Двумерные кристаллы парафина, по Фуксу.

и роста кристаллов большую роль играют образующиеся в переохлажденном растворе или расплаве двумерные кристаллы, т. е. части плоских сеток, образованных молекулами, атомами или ионами. Еще более вероятным является существование двумерных кристаллов на поверхности жидкости, где концентрация растворенного вещества может значительно превосходить концентрацию внутри.

Известно, что на поверхности раствора парафина в каком-либо, даже нелетучем растворителе могут существовать твердые пленки. Н. Фукс (1931 г.) показал, что эти пленки на самом деле состоят из двумерных кристаллов. Для своих опытов он брал растворы парафина  $C_{34}H_{70}$  в бесцветном минеральном масле, которое само не давало никаких следов кристаллизации даже при охлаждении до  $0^\circ$ . Было констатировано, что пленка увеличивается в своих размерах, причем скорость ее роста зависит от концентрации раствора, вернее, от степени его пересыщения. Двумерные кристаллы оказалось возможным наблюдать в микроскоп при косом освещении препарата, когда ярко освещенный объект бывает виден на черном фоне. Для этого пришлось применить так называемый метод росы. Как известно, внешний вид осадка в сильнейшей степени зависит от свойств поверхности, на которой конденсируются пары воды; так, при осаждении росы на поверхность какой-либо жидкости, не растворяющей воду, образуется непрозрачная пленка, в то время как на поверхности кристаллов влага собирается в крупные прозрачные капли. Применяя метод росы к твердым пленкам парафина, Фукс мог видеть в микроскоп двумерные кристаллы в виде черных многоугольников, окруженных серым фоном росы (рис. 475).

Сделанные измерения показали, что кристаллы имеют толщину около 2  $\mu$ , что как раз отвечает длине одной молекулы парафина; другими словами, двумерные кристаллы действительно образованы

одним слоем молекул и потому с полным правом могут быть названы двумерными.

Р. Марселен (1914 г.) наблюдал образование весьма тонких пластинчатых кристаллов р-толуидина на поверхности слабого алкогольного раствора этого вещества. Кристаллы имели форму ромбов, иногда с притуплениями острых углов. О толщине кристаллов можно было судить по интерференционной окраске, которую они обнаруживают при наблюдении в отраженном и проходящем свете подобно мыльным пленкам, и тонким слоям нефти на поверхности воды.

Рост кристаллов можно было проследить по смене интерференционных окрасок. Наблюдения показали, что рост пластинчатых кристаллов р-толуидина происходит слоями; последние распространяются тангенциально, сохраняя свою толщину постоянной. Наименьшая измеренная толщина элементарных слоев равна утроенному диаметру молекулы. По окончании роста кристалл по всей своей поверхности имеет одинаковую окраску, свидетельствующую о равномерной толщине кристалла.

Р. Марселен проследил также и растворение пластинчатых кристаллов р-толуидина. Наблюдения показали, что оно происходит послойно, тангенциальным растворением слоев, которые до полного их исчезновения сохраняют свою толщину.

Интересные явления наблюдаются при кристаллизации бертолетовой соли  $K_2C_2O_4$  (Стокс, 1885 г.). При охлаждении насыщенного водного раствора этого вещества на ряду с обыкновенными кристаллами образуются очень тонкие пластинки, обнаруживающие в отраженном свете яркую интерференционную окраску, изменяющуюся при изменении ориентировки пластинки по отношению к направлению падающих лучей света. Более слабая окраска наблюдается также и в проходящем свете.

Стокс показал, что при вращении пластинки вокруг ее нормали при постоянном угле падения окраска исчезает, когда плоскость падения совпадает с плоскостью симметрии пластинки (бертолетова соль кристаллизуется в группе  $2:m$ ). Отраженный свет состоит из узкой полосы, которая перемещается в сторону фиолетовой части спектра и расширяется при увеличении угла падения. В проходящем свете получается дополнительная окраска.

Причину радужной окраски пластинок бертолетовой соли следует искать, повидимому, в том, что они состоят из многих пластинок одинаковой толщины; все пластинки параллельны грани (001) и повернуты относительно друг друга на угол в  $180^\circ$  вокруг нормали. Другими словами, радужные кристаллы бертолетовой соли представляют собой полисинтетические двойники; толщина однокристалльных пластинок этих двойников имеет порядок длины волны света.

## ПСЕВДОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СРЕДЫ

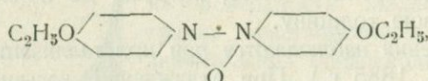
**Жидкие кристаллы.** В 1889 г. Рейницер и Леманн обнаружили, что кристаллы некоторых органических веществ при нагревании переходят в жидкости, обладающие оптическими свойствами одноосных кри-

сталлов. Эти жидкости благодаря частичному их сходству с кристаллами получили название *жидких кристаллов*, или *кристаллических жидкостей*. При дальнейшем нагревании жидкие кристаллы плавятся в обыкновенную изотропную жидкость. При охлаждении изотропной жидкости явление протекает в обратном порядке: сначала образуются жидкие кристаллы, которые далее переходят в обыкновенные твердые кристаллы.

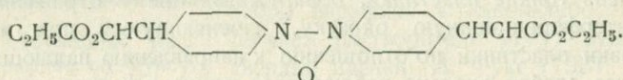
Превращения жидких кристаллов в изотропные жидкости и в обыкновенные кристаллы происходят при строго определенных температурах. Приводим значения этих температур для некоторых веществ, образующих жидкие кристаллы:

р-азоксифенетол . . . . .	137°	168°
холестерил-бензоат . . . . .	145°	179°
р-метоксикоричная кислота . . . . .	170°	186°

В настоящее время известно более 250 веществ, образующих жидкие кристаллы. В большинстве случаев они принадлежат к органическим ароматическим соединениям, имеющим молекулы удлиненной формы. Например, р-азоксифенетол имеет строение:



этил-р-азоксибензоат имеет формулу:



С физико-химической точки зрения жидкокристаллическое вещество более похоже на кристаллическое, чем на аморфное вещество. В фазовой диаграмме жидкокристаллическое вещество занимает замкнутую область подобно кристаллическому веществу и в отличие от обыкновенных жидкостей не имеет критической точки, а потому не может быть переведено в газообразное состояние непрерывным процессом.

С точки зрения строения, жидкие кристаллы не могут быть отнесены ни к аморфным, ни к кристаллическим веществам. Фридель (1931 г.) различает два основных типа строения жидких кристаллов: *нематический* и *сметический*.

Первый тип характеризуется тем, что центры тяжести нитеобразных молекул располагаются беспорядочно, как в обыкновенной жидкости; своей же длиной все молекулы располагаются параллельно и могут быть произвольно повернуты вокруг этого направления. Расположение молекул в нематическом веществе напоминает расположение гвоздей, уложенных в ящике.

По Фриделю, существует две нематических разновидности жидких кристаллов: *собственно нематическая* (р-азоксифенетол) и *холестерическая* (холестерил-ацетат). Первая — одноосна, положительна и в нормальном состоянии оптически неактивна; однако вращение плоскости

поляризации можно вызвать в ней искусственно, если однородный слой жидкокристаллического вещества, помещенный между предметным и покровным стеклом подвергнуть закручиванию поворачиванием покровного стекла вокруг его нормали. Угол вращения, если он не превосходит  $90^\circ$ , в этом случае будет точно равен углу поворота стекла. При переходе угла поворота стекла через значение в  $90^\circ$  происходит резкое изменение знака вращения плоскости поляризации; т. е. произведя, например, закручивание слоя жидкокристаллического вещества по правому винту (поворот покровного стекла против часовой стрелки) на угол  $95^\circ$ , мы получим тот же эффект, который должен получаться при закручивании вещества на  $5^\circ$  по левому винту.

Жидкие кристаллы холестерического типа, как и все жидкие кристаллы в нормальном, не напряженном состоянии, оптически одноосны, но имеют отрицательный оптический знак и обладают способностью вращения плоскости поляризации. Вращение всегда очень велико, например 200 оборотов на 1 мм толщины препарата, и может иметь различный знак для различных длин волн у одного и того же препарата. Эти вещества в тонком слое блестят яркими цветами, изменяющимися с изменением температуры.

Жидкие кристаллы смектического типа также построены из длинных молекул; центры тяжести их располагаются беспорядочно в плоскостях, которые параллельны друг другу и отстоят одна от другой на одинаковых расстояниях. Перрен определил это расстояние в  $44 \text{ \AA}$  для мыла (олеатнатрия), которое является типичным представителем веществ, образующих смектические жидкие кристаллы. Слоистая структура смектических веществ подтверждена также исследованиями с помощью рентгеновских лучей.

Жидкие кристаллы смектического типа в нормальном, не напряженном состоянии, одноосны и имеют положительный оптический знак. Оптическая ось расположена перпендикулярно к слоям молекул. Капли имеют удлиненную форму в отличие от капель нематического вещества, которые всегда сферичны (рис. 476).

Капля нематического вещества, помещенная на плоскость спайности какого-либо кристалла, ориентируется оптической осью параллельно плоскости спайности. Смектические вещества ориентируются не всеми кристаллами, при этом слои смектического вещества располагаются перпендикулярно к плоскости спайности и параллельно определенным рациональным направлениям кристалла.

Обыкновенно жидкокристаллическое вещество образуется в форме мутной жидкости, которая состоит из капель однородных жидких кристаллов, обладающих различной ориентировкой. Для получения однородного слоя кристаллической жидкости препарат вещества между предметным и покровным стеклами помещают в электрическое или магнитное поле. Сами стекла иногда тоже оказывают ориентирующее действие на жидкие кристаллы; оптические оси при этом располагаются параллельно или перпендикулярно к стеклам.

Многие жидкие кристаллы смектического типа, например, олеатнатрия, способны впитывать посторонние жидкости, образуя при этом

сложные так называемые *миелиновые формы*; под влиянием постоянного изменения поверхностного натяжения они приходят в движение, напоминающее движение червей (рис. 477). Это явление легко наблюдать под микроскопом, если на предметное стекло поместить рядом каплю раствора аммиака и каплю олеиновой кислоты и затем соединить их вместе стеклянной палочкой; в данном случае миелиновые формы дает олеат аммония, образующийся в результате реакции между аммиаком и олеиновой кислотой.

**Классификация форм существования вещества.** В I части

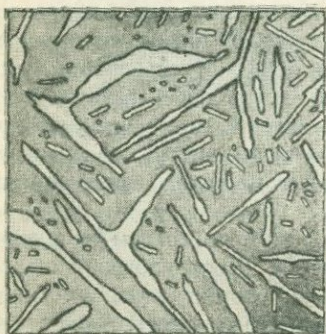


Рис. 476. Сметические жидкие кристаллы этилового эфира *p*-азоксибензоата.

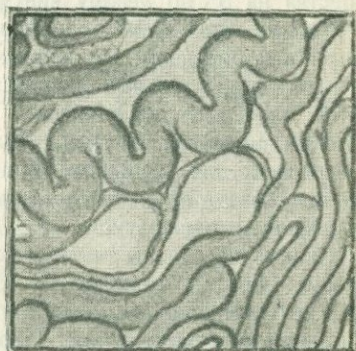


Рис. 477. Миелиновые формы олеата аммония.

книги мы назвали состоянием такую форму существования вещества, которая определяется независимыми термодинамическими условиями: температурой, давлением и концентрациями. Изменяя произвольно эти условия, мы всегда переводим вещество из одного состояния в другое.

От этих состояний, которые мы могли бы назвать *термодинамическими*, следует отличать *агрегатные* состояния, различающиеся между собой по степени подвижности молекул. Как известно, существует три агрегатных состояния вещества: твердое, жидкое и газообразное. На известном этапе развития науки деление веществ на три группы по агрегатным состояниям считалось вполне удовлетворительным, так как не было еще известно, что жидкости могут быть постепенно, целиком, без кипения и испарения переведены в пар, а твердые аморфные тела без плавления, при постоянной температуре — в жидкость.

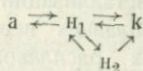
Под влиянием этих фактов в науке на некоторое время утвердилось воззрение, что следует различать не три, а только два существенно различных агрегатных состояния: твердое и жидкое. При этом под истинно-твердыми веществами стали подразумевать исключительно кристаллические вещества, а твердые аморфные вещества стали относить к категории твердых или переохлажденных жидкостей. Еще не было известно существование жидких кристаллов, а также и то, что весьма чистые кристаллы, например каменная соль, обладают весьма

малым пределом текучести, почти таким же, как у вязких жидкостей; иначе и жидкие кристаллы, и весьма чистые „мягкие“ кристаллы были бы отнесены к категории истинно-твердых веществ.

Четкое разделение форм существования вещества было достигнуто на основе изучения явления полиморфизма и установления понятия фазы. В настоящее время мы хорошо знаем, что одно и то же вещество может кристаллизоваться в нескольких устойчивых кристаллических фазах (модификациях), нескольких жидкокристаллических и одной аморфной. С точки зрения учения о фазах, нет существенной разницы между кристаллической и жидкокристаллической фазами, так как каждой из них отвечает особая замкнутая область в диаграмме состояний. Несущественно и то, является ли кристаллическая фаза действительно твердой или она настолько мягка, что может в иных случаях быть принята за жидкость; от аморфной (газообразно-жидко-аморфной) фазы кристаллическая и жидкокристаллическая фазы отличаются отсутствием критической точки и невозможностью постепенного перехода в пар без испарения и кипения.

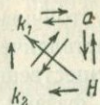
Разделение веществ по фазам, с кристаллографической точки зрения, не является исчерпывающим, так как в нем не отражено в достаточной мере наиболее существенное свойство вещества — его структура: диаграмма состояний позволяет нам провести различие только между беспорядочной (аморфной) и небеспорядочной структурами, но не дает возможности отличить друг от друга типы жидких кристаллов и жидкие кристаллы от обыкновенных. Это обстоятельство побудило Фриделя (1931 г.) дать новую классификацию веществ по признаку их структуры; соответствующие формы существования вещества были названы им *стазами*. При этом совсем пришлось отказаться от терминов „жидкие кристаллы“ и „кристаллические жидкости“, так как в настоящее время известны такие вещества, которые в известном интервале температур обладают всеми существенными особенностями жидких кристаллов (двойное лучепреломление, структура), но являются твердыми телами (протагон). Фридель различает четыре основных стаза: аморфную, нематическую, смектическую и кристаллическую. Нематическая и смектическая стаза объединяются общим названием *мезоморфных стаз*.

Всякое вещество принципиально может существовать в нескольких кристаллических и нескольких аморфных стазах. Устойчивыми при наиболее высоких температурах являются стаза нематические; стаза смектические устойчивы при средних температурах, кристаллические — при наиболее низких температурах. Взаимное превращение стаз может при нагревании и охлаждении проходить обратимо и необратимо. Обозначая стаза начальными буквами их названий и цифровыми индексами, если существует несколько одноименных стаз, будем иметь, например, для холестерил-капрата следующую схему превращений (А. Б. Млодзевский):



Эта схема показывает, что при охлаждении аморфной (жидкой) стаза (а) сначала обязательно образуется первая нематическая стаза ( $n_1$ );

при дальнейшем охлаждении может либо сразу возникнуть кристаллическая стаза ( $k$ ), либо сначала появится вторая нематическая стаза ( $n_2$ ) и лишь потом — кристаллическая. При нагревании кристаллической стазы вторая нематическая стаза образоваться не может, а образуется сразу первая нематическая и за ней аморфная. Для холестерил-ацетата имеем более сложную схему:



Сложность схем увеличивается с увеличением числа термодинамических переменных (давление, концентрации). Все это показывает, что число стаз, в которых может существовать данное вещество, может быть неопределимо велико.

**Текстура.** Понятие тонкой структуры или просто структуры обнимает возможные случаи расположения частиц, по размерам сравнимых с атомами; под текстурой подразумевают закономерное расположение более крупных частиц. Разнообразные текстуры вещества возникают в результате ориентирующего влияния различных факторов: расположения поверхностей, на которых возникают центры кристаллизации, механической и термической обработки кристаллических агрегатов, силы тяжести, электрического поля и т. д. Рассмотрим отдельно несколько типов текстуры.

*Волокнистая текстура роста.* Если центры кристаллизации возникают на какой-либо поверхности, например на дне кристаллизатора при кристаллизации из растворов или на стенке изложницы при отливке металлов, то после того, как расположенные по соседству кристаллы в процессе своего развития придут в боковое соприкосновение друг с другом, дальнейший рост их возможен только вперед, т. е. приблизительно перпендикулярно к поверхности, на которой возникли зародыши (ортотропизм). В результате образуется столбчатая, шестоватая или волокнистая текстура в зависимости от особенностей вещества и обилия центров кристаллизации. При образовании таких текстур выживают, по принципу Гросс-Меллера, только такие кристаллы, которые ориентированы своей длиной перпендикулярно к плоскости прикрепления кристаллов.

Явление ортотропизма часто наблюдается как в природных процессах кристаллизации, например при образовании жеол, жил и прожилок (асбест, селенит), так и при искусственной кристаллизации, например при приготовлении искусственного льда, при зарастании труб солями в различных химических производствах и, наконец, при затвердевании металла в изложницах.

Образование текстуры кристаллизации легко проследить под микроскопом на препаратах легкоплавких веществ, способных к образованию сильно переохлажденных расплавов, например на салоле. Для этого небольшое количество вещества расплавляют между предметным и покровным стеклами так, чтобы вещество выступило слегка за края покровного стекла. Когда препарат остынет до комнатной темпера-

туры, т. е. когда расплавленный салол будет достаточно переохлажден, быстро проводят острием иглы по всем четырем сторонам покровного стекла. Игла должна быть предварительно „заражена“ прикосновением к твердым кристаллам салола. Игла возбуждает кристаллизацию по краям покровного стекла; в этих условиях рост кристаллов может происходить только по направлению перпендикуляров к сторонам покровного стекла. В результате получается текстура, показанная на рис. 478 и в точности отвечающая текстуре металла, отлитого в ложницах квадратного сечения.

*Ритмические текстуры.* Ритмические явления наблюдаются не только при росте одиночного кристалла, но и при кристаллизации

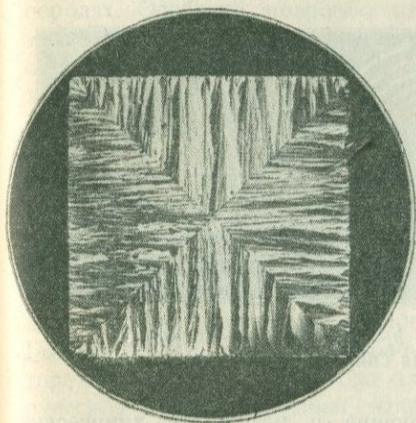


Рис. 478. Текстура роста кристаллов салола между двумя стеклами.

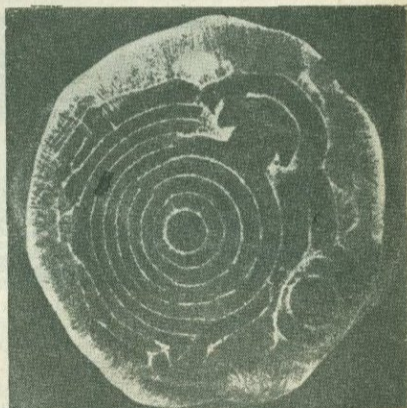


Рис. 479. Ритмическая кристаллизация салола на матовом стекле.

агрегата; эти явления отличаются большим разнообразием и не могут быть сведены к одной причине. Ритмический рост кристаллического агрегата приводит либо к текстуре, образованной концентрическими кольцами (сферами), если кристаллизация начинается в одной точке, либо к текстуре слоистой, если кристаллизация начинается от более или менее плоской поверхности. Мы не можем здесь охватить всего разнообразия этих явлений и ограничимся описанием одного из явлений ритмического роста кристаллического агрегата из расплава и ритмической кристаллизации в результате химической реакции между двумя веществами.

Если каплю расплавленного салола размазать по поверхности тонко матированного стекла и по охлаждении препарата возбудить в нем кристаллизацию иглой в одной точке, то при затвердевании вещества образуются концентрические валики, состоящие из микроскопических неориентированных кристалликов (рис. 479). Измерения показывают, что высота этих валиков значительно больше толщины взятого слоя жидкости, а толщина слоя вещества между валиками значительно меньше толщины слоя жидкости.

Большая высота валиков может быть объяснена тем, что рост кристаллов происходит в воздухе за счет капиллярного поднятия по ним расплава. Периодичность в расположении валиков также находит себе объяснение в поверхностном натяжении. При росте кристаллов температура переохлажденной жидкости подымается; поверхностное натяжение жидкости вблизи кристаллов от этого уменьшается, вследствие чего жидкость начинает отступать от кристаллов. В результате оттока жидкости образуется почти опустошенная кольцевая зона. Дальнейший рост возможен только за этой зоной, где еще держится низкая температура и куда кристаллизация может распространиться передачей зародышей по тонкому слою вещества через истощенную зону.

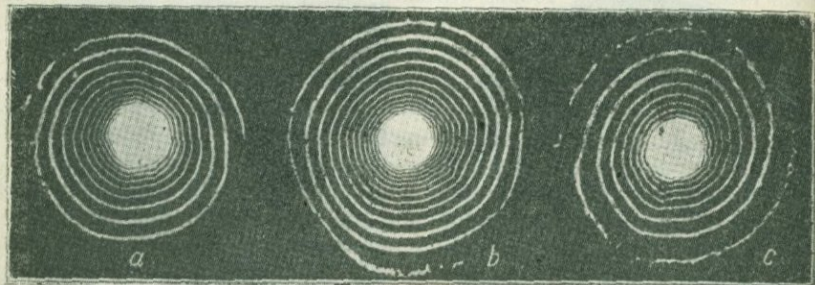


Рис. 480. *a* — кольца Лизеганга, *b* — одноходовая спираль, *c* — двухходовая спираль.

Периодические текстуры, возникающие в результате химических реакций, были впервые изучены Лизегангом в 1896 г. и с тех пор получили название *колец Лизеганга*. Для получения классических колец Лизеганга готовят смесь из 100 см<sup>3</sup> 5% раствора желатин, 2 см<sup>3</sup> 5% раствора бихромата калия,  $K_2Cr_2O_7$ , и 1 см<sup>3</sup> 5% раствора лимонной кислоты. Эту смесь в количестве 10 см<sup>3</sup> в горячем виде наливают на пластинку стекла. После застывания смеси на середину пластинки помещают одну большую каплю 25% раствора ляписа,  $AgNO_3$ . В результате реакции между  $AgNO_3$  и  $K_2Cr_2O_7$  образуются микроскопические кристаллы бихромата серебра,  $Ag_2Cr_2O_7$ , которые отлагаются концентрическими кольцами. Раствор желатин должен быть приготовлен за 3—4 дня до опыта. Лимонная кислота добавляется для увеличения растворимости бихромата серебра; с возрастанием содержания кислоты расстояние между кольцами увеличивается; так же действует и разбавление раствора бихромата калия. Опыт лучше удается в темноте и при низкой температуре.

Периодические текстуры типа колец Лизеганга могут иметь довольно разнообразный вид в зависимости от условий образования. Если желатина находится в цилиндрическом сосуде, а диффундирующий раствор налит сверху, то вместо колец образуется система параллельных плоских слоев, расстояние между которыми обычно возрастает

книзу. Вместо колец иногда получаются спирали — одноходовые и двухходовые (рис. 480). Интересно сопоставить между собой симметрию этих фигур. Кольца имеют симметрию  $\infty:m$ ; одноходовая плоская спираль —  $m$ ; двухходовая —  $2:m$ ; трехходовая —  $3:m$  и т. д.

В настоящее время существует убеждение, что два любых реагирующих между собой вещества при подходящих условиях могут образовать кольца Лизеганга, если в результате реакции образуется нерастворимый осадок. Образование колец Лизеганга объясняют диффузией раствора ляписа в желатину и способностью бихромата серебра давать пересыщенные растворы.

*Текстуры деформации* образуются при механическом воздействии на поликристаллические агрегаты и наблюдаются, например, в горных породах. Особенно подробно изучены текстуры деформации, получаемые в результате холодной обработки металлов. В соответствии с двумя основными видами холодной обработки различают два вида текстуры деформации: текстуру волочения и текстуру проката.

В простейшем случае при волочении, т. е. при протягивании проволоки через отверстие стальной или иной пластинки из твердого материала, определенное направление всех кристаллических зерен металла стремится расположиться параллельно оси проволоки, например при холодном волочении алюминиевой проволоки зерна ориентируются так, чтобы с осью проволоки совпало направление  $[111]$  (диагональ гранцентрированного куба). Наиболее совершенная ориентировка наблюдается по оси проволоки; отклонения достигают нескольких градусов. Бывают случаи, когда при волочении наблюдаются сразу две ориентировки; например, у серебра одна часть кристаллов ( $25\%$ ) ориентируется по оси проволоки направлением  $[111]$ , а другая ( $75\%$ ) — направлением  $[100]$ .

Другой тип текстуры возникает при прокате металла. В этом случае каждое зерно кристалла стремится повернуться так, чтобы одно из его рациональных направлений расположилось по направлению проката, т. е. по направлению движения листа металла между валками, а другое — перпендикулярно к плоскости листа; например, в катанном алюминии по направлению проката ориентируется ряд  $[111]$ , а перпендикулярно к листу — ряд  $[110]$ .

Так как в каждом кристалле имеются четыре равноценных направления  $[111]$ , различающихся между собой знаками индексов, а каждому из этих направлений отвечает только одно перпендикулярное направление  $[110]$  из шести равноценных, то в катанном листе должны существовать четыре равноценных положения зерен, отвечающие заданным условиям. Как и в случае волочения, при прокате кристаллические зерна могут ориентироваться одновременно по нескольким законам.

Для описания текстур деформации применяются так называемые *полюсные фигуры*, изображающие на сфере области, отвечающие расположению какой-либо группы равноценных граней или ребер в соответствии с данным законом образования текстуры. На рис. 481, например, изображена полюсная фигура волочения алюминия для граней октаэдра  $\{111\}$  в проекции на плоскость, перпендикулярную

к оси проволоки. Центр фигуры отвечает оси цилиндра и идеальной ориентировке одной из граней  $\{111\}$  каждого зерна. Так как действительная ориентировка отличается от идеальной, то вместо одной точки на диаграмме показан небольшой кружок, отвечающий по своим размерам тому полю, за пределы которого не выходят нормали реальных граней, стремящихся при волочении расположиться перпендикулярно к оси проволоки. Все другие грани октаэдров не фиксированы в пространстве и связаны в отношении их ориентировки только одним условием: иметь с гранями, изображенными центральным кружком,

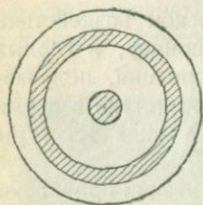


Рис. 481. Полюсная фигура волочения.

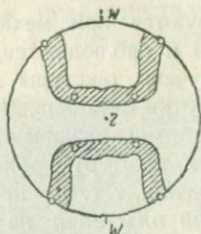


Рис. 482. Полюсная фигура проката.

угол в  $71^\circ$ . Этому условию отвечает на чертеже кольцо, концентричное кружку.

На полюсных фигурах изображается только одна верхняя, т. е. обращенная к наблюдателю, половина шара; предполагается, что нижняя выводится из верхней инверсией; поэтому все полюсные фигуры имеют центры симметрии. В частности, он содержится и в описываемой

фигуре, которая, как легко видеть, принадлежит к группе  $\infty:m$ . В действительности, текстура волочения имеет симметрию  $\infty$ , так как в проволоке можно различить направление волочения, т. е. направленные движения проволоки при волочении от направления в обратную сторону.

Иной вид имеют полюсные фигуры проката. Обыкновенно в центре фигуры помещают выход нормали  $Z$  к плоскости проката, а по вертикальной линии  $W$  — направление проката. На рис. 482 показана полюсная фигура граней куба  $\{100\}$  текстуры проката алюминия. Симметрия фигур проката всегда относится к группе  $m \cdot 2:m$ , тогда как действительная симметрия катанного листа отвечает группе  $2 \cdot m$  вследствие отсутствия центра симметрии.

**Жидкости, вращающие плоскость поляризации.** Мы уже имели случай отметить, что жидкости, вращающие плоскость поляризации, обладают двойным преломлением лучей, поляризованных по кругу, и относятся несомненно к телам однородным; шар, мысленно выделенный внутри активной жидкости, в отношении оптических свойств принадлежит к шаровой группе симметрии  $\infty/\infty$  без плоскостей симметрии.

Интересное явление взаимодействия симметрии активной жидкости и симметрии кристалла было впервые найдено Хеттихом (1926 г.) и изучено Руае (1930 г.). Давно было известно, что на гранях куба каменной соли  $\text{NaCl}$  всегда получаются фигуры травления, обладающие симметрией  $4 \cdot m$  (рис. 483, а), заставляющие относить это вещество к группе  $\bar{6}/4$  сорокавосемьгранника кубической системы. Между тем, на кристаллах сильвина  $\text{KCl}$ , имеющих одинаковую структуру,

обычно получают косые фигуры травления (рис. 483, *b*), что вынуждало относить это вещество к группе  $3/4$  гироэдра (пентагонтриоктаэдра) той же системы. Так как ошибки в определении группы симметрии чаще бывают направлены в сторону повышения симметрии, то указанное противоречие легче было бы объяснить неумением подобрать такой растворитель для каменной соли, который мог бы дать такие же косые фигуры, как и на сильвине, нежели различием в структуре обоих веществ. Действительно, Розицкому как будто удалось получить косые фигуры травления на каменной соли, чем, казалось, и было устранено указанное противоречие.

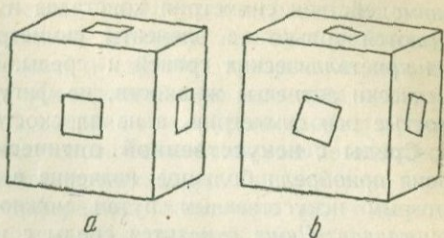


Рис. 483. Фигуры травления каменной соли (*a*) и сильвина (*b*).

Вскоре, однако, выяснилось, что симметрия фигур травления определяется не только симметрией самого кристалла, но и симметрией раствора, который применяется для получения фигур травления. Хеттих показал, что при тщательной очистке раствора от всяких следов органических веществ, могущих вращать плоскость поляризации, на кристаллах сильвина никогда не получают косые фигуры; с другой

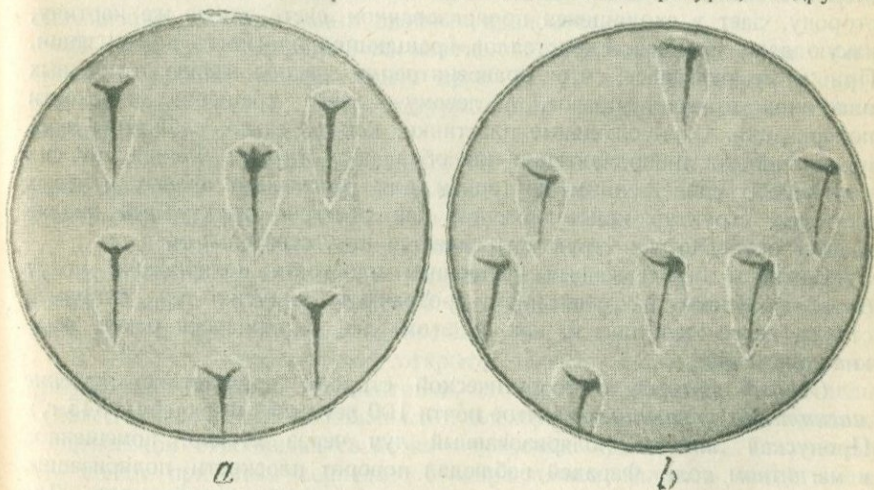


Рис. 484. Фигуры травления на гранях ромбоэдра кальцита:

*a* — оптически недействительной малоновой кислотой, *b* — левой малоновой кислотой.

стороны, активные травители могут вызвать и на каменной соли косые фигуры. Руайе повторил эти опыты с рядом других кристаллов и, в частности, с кристаллами исландского шпата. На рис. 484 показаны полученные им результаты; мы видим, что оптически недействительная малоновая кислота образует на грани ромбоэдра кальцита фигуры с одной плоскостью симметрии, в то время как левая малоновая кислота

дает симметричные фигуры. Не принимая во внимание симметрии раствора, мы должны были бы отнести исландский шпат на основании этого опыта к группе 3:2, тогда как он в действительности относится к группе  $\bar{6}.m$ .

Вникая ближе в это явление, нетрудно видеть, что в результате взаимодействия симметрии кристалла и раствора на фигурах травления остаются только те элементы симметрии, которые являются общими для кристаллических граней и среды. Если для травления применяют оптически активные жидкости, на фигурах травления остаются только простые оси симметрии, а не плоскости симметрии.

**Среды с искусственной оптической анизотропией.** В последнее время приобрели большое значение в технике и в науке такие среды, которым искусственным путем можно придать оптические свойства кристаллов. Сюда относятся среды с искусственной оптической активностью, двоякопреломляющие и плеохроичные среды и среды, обладающие свойствами дифракционных решеток. Для изучающих кристаллографию эти псевдокристаллические образования представляют значительный интерес.

Искусственное вращение плоскости поляризации. В 1869 г. Рейш показал, что стопка, сложенная из одинаковых слюдяных пластинок таким образом, что каждая пластинка повернута относительно ниже лежащей на один и тот же угол в одну и ту же сторону, дает в сходящемся поляризованном свете такую же картину, какую дают препараты кристаллов, вращающих плоскость поляризации. При этом оказалось, что правовинтовому расположению слюдяных пластинок отвечает правое, а левому — левое вращение плоскости поляризации. Сами слюдяные пластинки, как известно, свойством вращения плоскости поляризации не обладают. Явление Рейша до сих пор служит единственным критерием для различения правых и левых винтовых структур кристаллов, так как рентгено-структурный анализ к этим особенностям структуры является нечувствительным.

Среды с искусственным вращением плоскости поляризации могут быть получены закручиванием прозрачных упругих тел, например стекла, гелей желатины и, как об этом уже упоминалось ранее, жидких кристаллов.

Особый интерес с теоретической стороны представляет явление *магнитного вращения*, открытое почти 100 лет назад Фарадеем (1845 г.). Пропуская линейно поляризованный луч через стекло, помещенное в магнитном поле, Фарадей наблюдал поворот плоскости поляризации, если свет был направлен по силовым линиям магнитного поля. Для большинства диамагнитных тел наблюдается *положительное вращение*, т. е. закручивание поляризованного луча происходит по правому винту, если свет идет по направлению силовых линий поля (для наблюдателя это будет левым вращением). Если направление света изменить на обратное, то закручивание будет происходить по левому винту (правое вращение для наблюдателя). Этим магнитное вращение существенно отличается от естественного вращения в кристаллах, обладающих тем свойством, что знак вращения у них не изменяется при перемене на-

правления света на обратное. Наибольшим магнитным вращением обладают вещества, имеющие большой показатель преломления, например сернистый углерод, тяжелые сорта стекла и т. д.

Искусственным двойным лучепреломлением обладают все прозрачные тела, находящиеся в состоянии упругого напряжения, например закаленные стекла, растянутая резина и т. д. В настоящее время начинает входить в практику кристаллооптических исследований целлофан ( $\alpha$ -целлюлоза) и другие прозрачные пленки, которые в связи с особенностями технологического процесса их изготовления приобретают и длительно сохраняют свойство двойного лучепреломления. Рассматриваемые между скрещенными николями эти пленки, подобно кристаллическим пластинкам, представляются равномерно окрашенными в различные цвета интерференции, зависящие от толщины. Целлофан может быть с успехом применен в качестве заменителя слюды и гипса при изготовлении вспомогательных пластинок для поляризационного микроскопа и для больших пластинок в четверть волны, применяемых в оптической методике исследования напряжений сооружений.

Большой интерес и практическое значение имеет явление двойного лучепреломления в дисперсных системах. В основном различают четыре типа текстур дисперсных систем, обладающих двойным лучепреломлением:

1. Волокнистые текстуры с параллельным расположением волокон, обладающие положительным двойным преломлением.

2. Текстуры, состоящие из пластинок, расположенных своими плоскостями вообще непараллельно друг другу, но параллельно одному общему направлению. Эти текстуры также обладают положительным двойным лучепреломлением.

3. Текстуры, состоящие из волокон, расположенных вообще непараллельно друг другу, но параллельно одной плоскости. Такие текстуры обладают отрицательным двойным преломлением.

4. Текстуры, состоящие из пластинок, контуры которых вообще не параллельны друг другу, но нормали пластинок параллельны между собой. Такие текстуры обладают отрицательным двойным преломлением. Все четыре текстуры одноосны.

В 1875 г. Керром было открыто явление, состоящее в том, что прозрачные аморфные диэлектрики, а также прозрачные кристаллы кубической системы, помещенные в электрическое поле, приобретают в оптическом отношении свойства одноосных кристаллов. Оптическая ось среды при этом совпадает с направлением силовых линий поля; оптический знак в зависимости от рода диэлектрика может быть положительным или отрицательным. Одноосные кристаллы, например кварц, становятся в электрическом поле двуосными, если направление поля не совпадает с направлением оптической оси кристалла. Количественное выражение керр-эффекта дается уравнением:

$$G = BF^2l,$$

где  $G$  — разность хода лучей, выраженная числом волн,  $F$  — напряженность поля в электростатических единицах,  $l$  — длина пути

луча внутри диэлектрика,  $V$  — постоянная. Явление Керра находит себе применение для телевидения.

Искусственные плеохроичные пленки стали широко применяться под именем *поляроидов* в качестве заменителей поляризаторов с 1932 г., когда Лендом было впервые организовано промышленное производство таких пленок. Для изготовления поляроидов Ленд применил сильно плеохроичное вещество, периодат бисульфата хинина, оптические свойства которого были за 50 лет до того хорошо изучены Герпатом, пытавшимся использовать это вещество для той же цели, идя более сложным путем получения больших одиночных кристаллов.

Поляроид представляет собой прозрачную пленку из пластмассы, содержащую в себе ориентированные в одном направлении субмикроскопические волокна герпатита. В настоящее время для изготовления поляроидов употребляется много других веществ. Область практического применения поляроидов необычайно широка (стереоскопическое кино, фотография, телемеханика, сигнализация, цветные изображения и т. д.)

Жидкости и твердые тела приобретают свойства диффракционных решеток, если через эти среды пропускается интенсивный пучок ультразвуковых лучей. Это явление было открыто и изучено впервые Дебаем и Сирзом в 1932 г. Проходя через жидкость, ультразвуковые волны создают в ней участки сгущения и разрежения, обладающие различными показателями преломления. При подходящих условиях эти сгущения и разрежения могут быть видны, и само поле использовано в качестве оптической диффракционной решетки для получения спектров света различных порядков.

# ЧАСТЬ VI

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ

### ГОНИОМЕТРИЯ

**Однокружный метод.** Выше (стр. 61) были указаны принципы, лежащие в основе методики измерения кристаллов; здесь мы рассмотрим этот вопрос более подробно.

При однокружном методе непосредственно измеряются двугранные углы кристалла. Работа с прикладным гониометром настолько проста, что не требует более подробного описания. Добавить к ранее сказан-

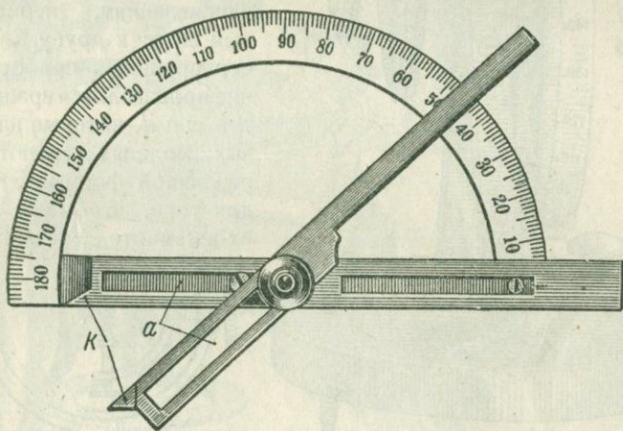
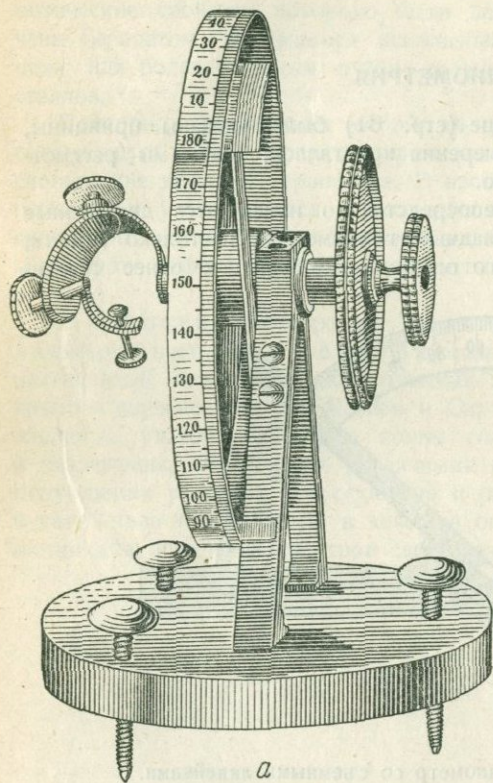


Рис. 485. Прикладной гониометр со съемными линейками.

ному можно, пожалуй, одно только указание. Если кристалл, как это часто бывает в случае минералов, находится на породе и по тем или иным причинам не может быть от нее отделен, применение гониометра указанного на рис. 51 типа невозможно. В таких случаях пользуются инструментами со съемными линейками (рис. 485), имеющими долевые прорезы *a*. Это дает возможность подвести шарнир к одному их концу, а краевые выступы *к* позволяют приложить линейки к кристаллу так, что окружающие его другие кристаллы не помешают измерить требуемый угол.

Более сложной является работа с отражательным однокружным гониометром, который в течение многих лет (1809 — 1893 гг.) был основным рабочим инструментом кристаллографа. Примитивная модель Вол-

ластона (рис. 486) постепенно усложнилась до весьма совершенного прибора (рис. 487 и 488). Основные черты его конструкции следующие: вертикально поставленная ось вращения связана с лимбом и столиком. Коллиматор *C* посылает на грань кристалла пучок параллельных лучей, которые после отражения попадают в зрительную трубу *L*. Верхнюю оконечность столика составляет кристаллоносец; на него при помощи воска укрепляется измеряемый кристалл. Кристаллоносец имеет



внизу цилиндрическую ножку, входящую в паз следующей части — юстировочных салазок. Эти салазки  $r$  и  $r_1$  имеют изогнутую по цилиндру форму; движение их сообщает кристаллу наклон относительно оси вращения. Под ними расположена вторая пара салазок  $m$  и  $m_1$ , прямых; они дают возможность передвигать кристалл по двум направлениям, перпендикулярным друг к другу, а также к оси вращения прибора. Движение производится вращением винтов  $x$  и  $d$ , которые на более новых моделях имеют головки различной формы. Это сделано для того, чтобы не смешивать их в темноте. Указанные детали

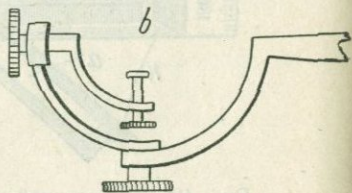


Рис. 486. Гониометр Волластона:

*a* — общий вид, *b* — держатель для кристалла.

составляют так называемую гониометрическую головку; они укреплены на толстом стальном стержне, который входит в паз конической оси *h*. Головка вместе со стержнем может перемещаться вверх и вниз. Ось *h* является первой из ряда конических осей-штулок, вложенных одна в другую; эта система дает возможность вращать отдельные части прибора независимо друг от друга и, когда нужно, укреплять их неподвижно. Укрепление делается зажимными винтами  $\alpha$  и  $\beta$ . Лимб имеет деления до  $0.5$  или  $0.25^\circ$ ; нониусы дают возможность делать при помощи лупы отсчеты с точностью до  $1'$  или  $30''$ .

Зрительная труба (рис. 489) состоит из цилиндрического корпуса,

в который с одной стороны вставляется окулярная часть, с другой — имеется система из двух объективов: один — неподвижный ( $Ob_1$ ), другой, откидной ( $Ob_2$ ). Окулярная часть, в свою очередь, состоит из двух труб: первая (тубус  $T$ ) несет диафрагму с нитяным крестом  $F_1$ , вторая ( $Oc$ ), входящая в первую, представляет собой окулярную лупу для фокусировки этого креста по глазу. Диафрагма может перемещаться вдоль окулярного тубуса.

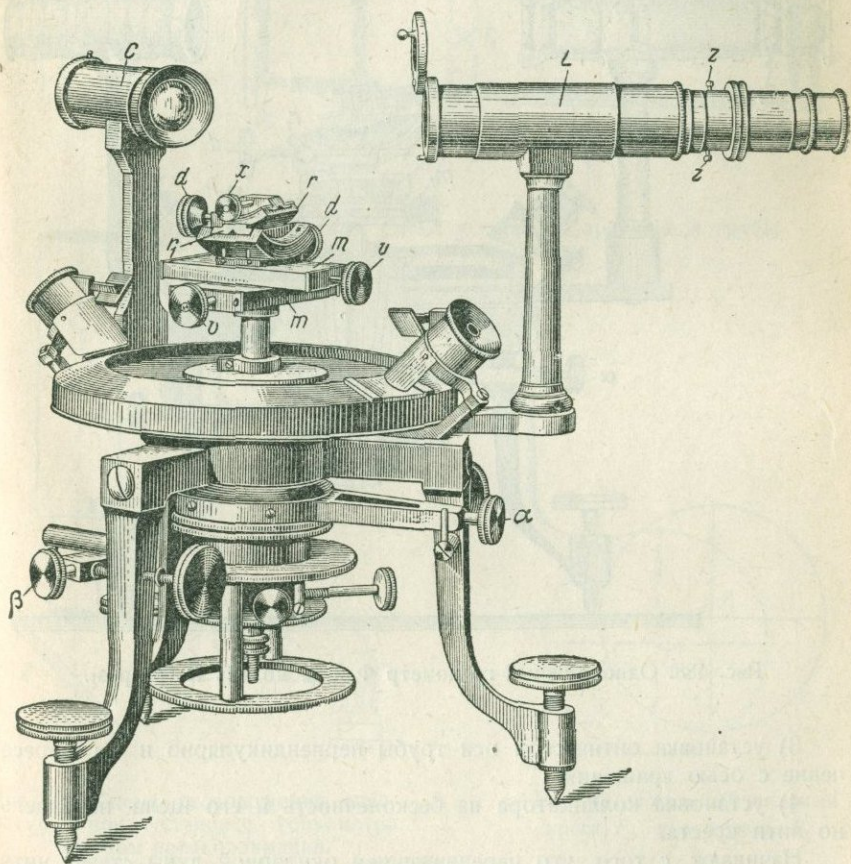


Рис. 487. Однокружный гониометр Фюсса, модель II.

На тубусе с диафрагмой имеется особое подвижное кольцо  $K$  с зубцом. Это кольцо может быть затянуто винтом; оно тогда плотно охватывает тубус и дает возможность ставить окулярную часть в постоянное положение; для этого пользуются находящейся на корпусе трубы зарубкой, куда входит зубец кольца. Коллиматор укреплен неподвижно на основной раме прибора. Он представляет собою трубу с объективом на одном конце и щелевидной диафрагмой на другом.

**Установка гониометра.** Для получения правильных измерений необходимо предварительно проверить прибор. Эта проверка или установка заключается в следующем:

- 1) установка трубы на бесконечность,
- 2) установка вертикальной нити креста параллельно оси вращения,

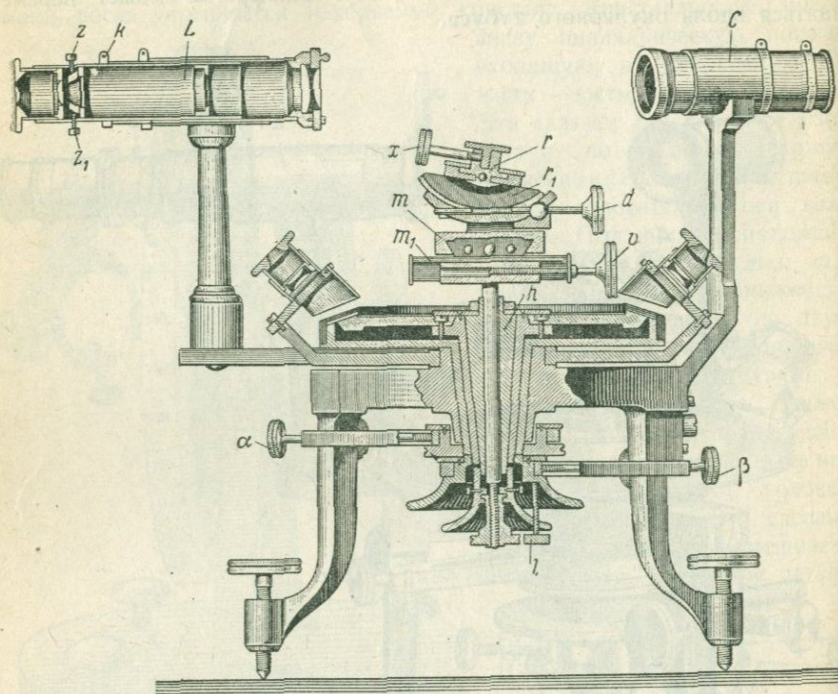


Рис. 488. Однокружный гониометр Фюсса, модель II (разрез).

- 3) установка оптической оси трубы перпендикулярно и на пересечение с осью вращения,
- 4) установка коллиматора на бесконечность и его щели параллельно нити креста.

Начинают с того, что передвижением окулярной лупы ставят нитяный крест на резкую видимость. Установка индивидуальна для каждого глаза. Затем отпускают зажимное кольцо *K* (рис. 489) и, визируя отдаленный предмет, фокусируют его перемещением выдвигающего тубуса трубы. Дабавочный объектив *Ob<sub>2</sub>* откинут в сторону.

Затем к окуляру прикрепляют воском (или при помощи специальной насадки) плоско параллельное стекло *G* (рис. 490). Такое же стекло или зеркальце *S* ставят на столик гониометра, сбоку помещают источник света *L* — можно пользоваться обычным гониометрическим осветителем. Зеркальце укрепляется на столике так, чтобы его плоскость была

параллельна одному юстировочному винту  $r$  и перпендикулярна другому. Довавочный объектив попрежнему откинут. Вращая столик (без лимба), ставят зеркало перпендикулярно оси трубы. Когда это положение приближенно достигнуто, в трубе появляется светлый круг и на его фоне

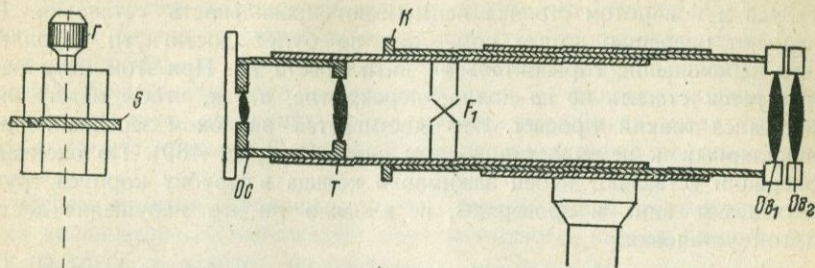


Рис. 489. Схема устройства зрительной трубы гониометра.

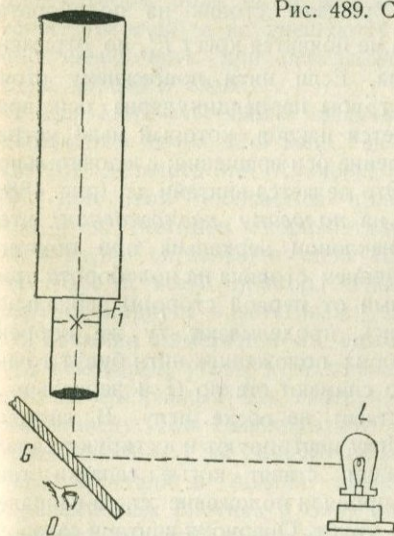


Рис. 490. Схема расположения аппаратуры при установке гониометра методом автоколлимации.

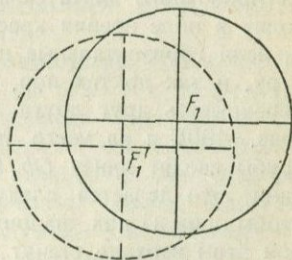


Рис. 491. Реальный нитяный крест  $F_1$ , и его тень  $F_1'$ .

видны два креста (рис. 491): один — реальный нитяный крест  $F_1$ , другой  $F_1'$  — его отражение от зеркала, вернувшееся в глаз наблюдателя  $O$  (рис. 490). Нити крестов параллельны, причем  $F_1'$  виден менее резко, чем  $F_1$ . Это происходит от того, что установка на бесконечность сделана не вполне точно. При движении глаза вправо и влево видно, как вертикальная нить креста  $F_1'$  смещается относительно той же нити креста  $F_1$ , т. е. наблюдается так называемый параллакс. Передвижением тубуса ставят нити на резкую видимость и устраняют параллакс; теперь,

при перемещении глаза, оба креста не смещаются друг относительно друга. Далее, медленно вращая столик, заставляют крест  $F_1$  проходить через поле зрения и следят за горизонтальными нитями: расстояние между ними должно сохраняться неизменным. Если они сходятся в одной части поля и расходятся в другой, ошибку устраняют вращением тубуса и поворотом столика испытывают правильность установки. Повторяют операцию до тех пор, пока не будет достигнуто параллельное перемещение горизонтальной нити креста  $F_1$ . При этом нити рекомендуются ставить не на полное перекрытие, а так, чтобы между ними оставался тонкий просвет. Это достигается наклоном зеркала перпендикулярным к нему юстировочным винтом  $r$  (рис. 489). По окончании операции вставляют зубец зажимного кольца в зарубку корпуса трубы, затягивают винт и проверяют, не вызвало ли это нарушения достигнутой установки.

Для следующей операции оставляют все, как было, только горизонтальные нити ставят на перекрытие. Вращают столик на полоборота, т. е. до тех пор, пока в трубе снова не появится крест  $F_1'$ , но отраженный от обратной стороны зеркальца. Если нити попрежнему стоят на перекрытие, все в порядке — ось трубы перпендикулярна оси вращения; если нити разошлись, то имеется наклон, который надо устранить. Мы не можем изменить направление оси вращения; следовательно, к ней надо подгонять наклон трубы. Это делается винтами  $zz_1$  (рис. 488), причем нитяный крест передвигается на *половину расхождения*; вторая половина ошибки устраняется наклоном зеркальца при помощи юстировочного винта салазок  $r$ . Вращением столика на полоборота приводят в поле зрения крест, отраженный от первой стороны зеркальца, и, если горизонтальные нити разошлись, продлевают ту же корректуру, и так до тех пор, пока при обоих положениях нити будут точно перекрывать друг друга. После этого снимают стекло  $G$  и зеркальце  $S$  (рис. 490) и на место последнего ставят на воске иглу. В систему трубы вводят линзу  $Ob_2$  (рис. 489). Иглу центрируют и юстируют салазками. Это делается следующим образом: ставят косые салазки так, чтобы одни из них, например нижние, приняли положение слева направо; при этом верхние станут параллельно трубе. Оперирова винтами салазок, стоящих в положении справа налево, ставят иглу параллельно и на совпадение с вертикальной нитью, вращают столик на четверть оборота так, чтобы слева направо стали верхние косые салазки, и опять делают установку иглы на совпадение с вертикальной нитью. Повторяют эту операцию, ставя в положение справа налево то одни, то другие салазки до тех пор, пока игла не будет стоять точно параллельно нити при полном обороте столика. Если при этом игла, оставаясь неподвижной, совпадает с нитью, то все в порядке. Может, однако, оказаться, что такого положения достигнуть невозможно. Если ставим иглу на нить в одном положении, она сходит с нее в другом, как бы ни выправляли ее прямыми салазками. Если же удастся найти положение, при котором игла при вращении столика неподвижна, то она оказывается в стороне от вертикальной нити. Это есть признак того, что ось трубы не пере-

секает направление оси вращения столика. Чтобы привести их на пересечение, надо повернуть трубу вправо или влево. Это делается перемещением линзы  $Ob_2$  в ее оправе. По окончании этой корректуры игла при вращении должна стоять совершенно неподвижно и все время совпадать с вертикальной нитью креста.

Для установки коллиматора вращают трубу, отпустив предварительно стопорный винт  $\alpha$ , и ставят ее на противостояние коллиматору. Включают осветитель и приставляют его к коллиматору. В поле зрения должна быть видна ярко освещенная щель. Установка коллиматора состоит из двух операций: 1) устранение параллакса щели относительно креста трубы и 2) установка щели симметрично по отношению к нитям.

Первая из этих операций делается перемещением подвижного тубуса коллиматора. Освобождают винт зажимного кольца, такого же, как на трубе, и находят положение, при котором края щели видны совершенно резко и не смещаются относительно нити при передвижении глаза вправо и влево.

Для второй установки наклоняют коллиматор вверх или вниз так же, как это делалось при установке трубы; при этом добиваются положения, при котором горизонтальная нить делит сигнальную щель точно пополам; на этом установка коллиматора и всего прибора заканчивается. Вставляют зубец кольца в зарубку корпуса и затягивают зажимной винт.

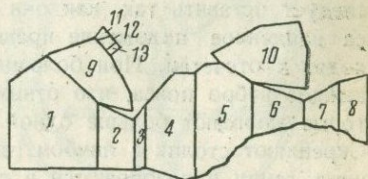


Рис. 492. Развернутая зарисовка граней кристалла топаза.

**Техника измерения на однокружном гониометре.** Ставят трубу под некоторым углом к коллиматору (от  $90$  до  $120^\circ$ ) и закрепляют винт  $\alpha$ . Выбранный для измерения кристалл прикрепляют воском к кристаллоносцу. Для однокружного гониометра самый подходящий размер кристалла  $3-4$  мм. Вводят объектив  $Ob_2$  и, вращая столик, осматривают кристалл и делают зарисовку; желательно сделать один-два перспективных рисунка и одну развертку (рис. 492). На последней отмечают все особенности и дефекты граней. Грани нумеруются ( $1-13$ ). Затем выбирают один из поясов и ставят кристалл так, чтобы ребра этого пояса были приблизительно параллельны оси вращения. Для этого лучше вынуть кристаллоносец и после наклейки кристалла вновь его закрепить. При закреплении кристаллоносца с наклеенным кристаллом ставят его так, чтобы одна из лучших граней пояса была приблизительно перпендикулярна одному из юстировочных винтов. Затем идет предварительная грубая центрировка и юстировка. Ставя перпендикулярно трубе попеременно то верхние, то нижние прямые салазки, приводят одно из ребер кристалла на ось вращения. Обычно это ребро окажется наклонно по отношению к вертикальной нити. Выправляют наклон юстировочными винтами; если кристалл не слишком велик (до  $4$  мм) ставят его середину на ось вращения, откидывают линзу  $Ob_2$ , включают осветитель и гасят лампу. При вращении столика в поле

зрения должны появиться „сигналы“, т. е. изображения щели, отраженные от граней кристалла. Эти сигналы обычно оказываются то в верхней, то в нижней части поля зрения. Все они должны быть приведены на один уровень, так чтобы горизонтальная нить делила их пополам. Быстрее всего это достигается следующим образом. Выбирают два сигнала — те, которые видны в трубе, когда юстировочные винты совпадают (примерно) с биссектрисой угла между коллиматором и трубой. Это будут сигналы от тех граней, которые перпендикулярны соответствующим винтам. Нетрудно понять, что в этом случае, устанавливая один сигнал, мы не смещаем (или смещаем очень незначительно) другой. Приводя попеременно эти сигналы в поле зрения и ставя их середины на горизонтальную нить, очень быстро находят нужное положение, т. е. при полном обороте столика все сигналы делятся пополам. Иногда отдельные грани оказываются слегка отклоненными; их сигналы следует оставить так, как они есть, если для большинства граней пояса найденное положение правильно. Исправляют центрировку и переходят к отсчетам. При больших кристаллах приходится центрировать каждое ребро пояса, что отнимает много времени; таких кристаллов, которые занимают больше одной трети поля зрения, следует избегать. Скрепляют столик с лимбом (винт  $I$ , рис. 488), вводят линзу  $Ob_2$ , включают лампу и разбираются в гранях по рисунку (развертке). Дефекты и различные особенности граней оказывают здесь большую помощь. Затем, то вводя, то выключая линзу  $Ob_2$ , устанавливают, какой грани принадлежит данный сигнал. Напомним, что в момент появления сигнала грань должна стоять перпендикулярно к биссектрисе угла между коллиматором и трубой. Погасив лампу, мы увидим (введена линза  $Ob_2$ ) в левой части поля зрения<sup>1</sup> ярко освещенную (осветитель, разумеется, включен) грань; откинув линзу  $Ob_2$ , мы найдем сигнал от этой самой грани. Убедившись в том, что действительно известно, от какой грани (№) появляется тот или иной сигнал, переходят к отсчету по нониусу. Последний сделан обычно так, что его 30 делений равны 29 делениям лимба. Если лимб разделен на  $0.5^\circ$ , то нониус дает  $1'$ ; если до  $0.25^\circ$ , то можно отсчитать  $30''$ . Разумеется, что отсчет делается после установки середины сигнала на вертикальную нить.

Запись отсчетов ведется в особом журнале и в определенном порядке, например:

№ грани	Отсчет	Четкость	Яркость	Зарисовка грани и ее особенности
		сигнала		
4	228°32'	4	3	Штриховка параллельно оси вращения

Оценка сигналов происходит по шкале 5- или 10-балльной. При этом различают: четкость сигнала, которая зависит от степени совер-

<sup>1</sup> При положении коллиматора справа от трубы грань видна слева, потому что труба дает перевернутое изображение.

шенств грани, и яркость, на которую влияет, главным образом, величина площади грани. Четкость имеет гораздо большее значение, и на ее правильную оценку необходимо обращать серьезное внимание. Наиболее резкие сигналы (например, как от зеркального стекла) оцениваются высшим баллом; наиболее плохие, расплывчатые, — низшим. Промежуточные оценки индивидуальны для каждого работающего. Следует остерегаться так называемых ложных сигналов. Они представляют собой отражение от внутренних поверхностей граней. При этом лучи, преломляясь, проходят через кристалл. Ложный сигнал можно узнать по двум признакам: 1) он обычно окрашен в цвета спектра и 2) при введении линзы  $Ob_2$  видна освещенная грань не в левой, а в правой части поля зрения.

Делая, таким образом, запись для каждой грани, проходят весь пояс и возвращаются к той, с которой начали. Дальнейшая работа заключается в переклейке кристалла и последующем промере других поясов. Всегда следует стараться при выборе второго пояса взять такой, в который входила бы грань предыдущего. В третий пояс должны входить по одной грани из 1-го и 2-го, тогда их легко будет увязать и построить проекцию.

**Двукружный метод.** Необходимость переклейки кристалла для промера каждого отдельного пояса составляет крупный недостаток однокружного метода. Гораздо более рациональным является двукружный метод, предложенный Е. С. Федоровым в 1889 г. Установка кристалла делается всего один или два раза — последнее в случае отсутствия элементов симметрии, связывающих верхнюю и нижнюю половины кристалла. Двугранные углы, за исключением углов пояса, по которому делалась установка, непосредственно не измеряются, а находятся сферические координаты для каждой грани.

Применяемые в этом методе приборы делятся также на прикладные и отражательные. Прикладной двукружный гониометр Гольдшмидта (рис. 493) применяется для измерения крупных кристаллов, порядка 15 — 20 мм. Он состоит из столика, связанного с горизонтальным лимбом  $H$  и пластинки  $P$ , которой заканчивается подвижной стержень  $S$ , связанный с вертикальным лимбом  $V$ . Кристалл при помощи мастики приклеивается к столику. Вращая последний вместе с лимбом и передвигая стержень  $S$ , для каждой грани находят такое положение, при котором она приходит в параллельный контакт с пластинкой  $P$ . Это положение фиксируется отсчетами по обоим лимбам; при этом горизонтальный лимб дает долготу  $\varphi$ , а вертикальный — полярное расстояние  $\varrho$ . Описанный прибор может применяться только для грубых измерений, для точных

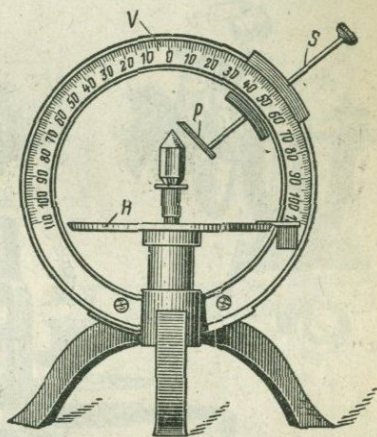


Рис. 493. Прикладной двукружный гониометр Гольдшмидта.

служат отражательные гониометры. По своей конструкции они делятся на два типа: 1) с неподвижными осями вращения (модели Чапского, Вюльфинга) и с одной подвижной, другой неподвижной осями (модели Федорова и Гольдшмидта).

**Теодолитный гониометр Гольдшмидта.** Устройство, установка и приемы работы с гониометрами, имеющими одну неподвижную, другую подвижную оси, весьма сходны для всех моделей этого типа. Здесь будет описан гониометр Гольдшмидта, но это описание легко может быть отнесено и к другим аналогичным приборам.

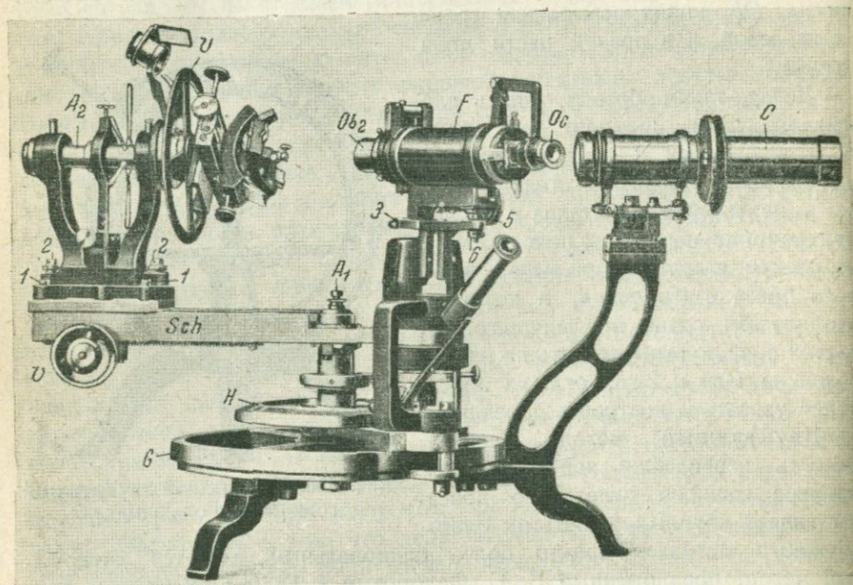


Рис. 494. Двукружный гониометр Гольдшмидта, модель В.

Гониометр Гольдшмидта (рис. 494) состоит из следующих главнейших частей: 1) подставки  $G$ , с которой наглухо связана вертикальная ось  $A_1$  с лимбом  $H$ ; 2) горизонтальной оси  $A_2$  с лимбом  $V$ , укрепленной на массивной шине  $Sch$ ; 3) зрительной трубы  $F$  и 4) коллиматора  $C$ . Прибор установлен, т. е. готов к работе, если он удовлетворяет следующим требованиям:

- 1) оптические оси трубы и коллиматора лежат в одной плоскости с горизонтальной осью;
- 2) эта плоскость перпендикулярна к вертикальной оси;
- 3) все четыре оси поставлены так, что их продолжения пересекаются в одной точке;
- 4) труба и коллиматор установлены на бесконечность, т. е. нитяный крест и, соответственно, щель лежат в главном фокусе объективных систем.

Эта установка достигается рядом последовательных операций; они описаны в том порядке, в каком их следует проводить.

1. Установка трубы (рис. 495).

а) Устанавливают лупу  $Oc$  на резкую видимость нитей креста  $F_1$ ; это достигается перемещением лупы в держателе; установка индивидуальна для каждого работающего, но зато легко может быть изменена без всякого влияния на установку других частей прибора.

б) Установка трубы на бесконечность достигается методом автоколлимации. Отпускают зажимное кольцо тубуса  $K_1$  и к окулярной лупе  $Oc$  прикрепляют, примерно, под  $45^\circ$  плоскопараллельную стеклянную

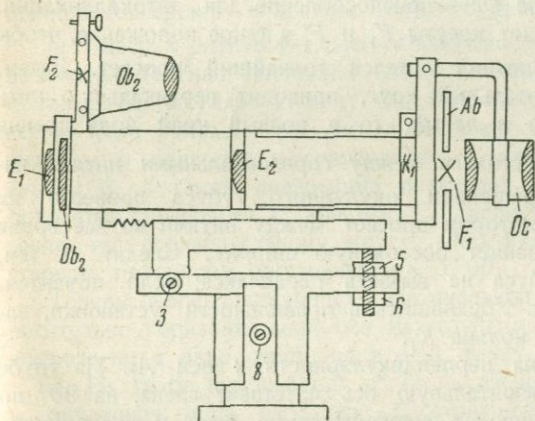


Рис. 495. Схема устройства зрительной трубы гониометра Гольдшмидта.



Рис. 496. Юстировочное зеркало.

пластинку (см. установку однокругного гониометра, стр. 432) и сбоку ставят какой-нибудь источник света, например гониометрический осветитель. В паз верхних салазок вставляют плоскопараллельное зеркало (рис. 496), которое может вращаться около оси  $aa_1$ . Плоскость зеркала располагают параллельно горизонтальной оси и одному из юстировочных винтов. Ставят ось  $A_2$  слева, примерно, под  $90^\circ$  к трубе. Перемещая зеркало в двух взаимно-перпендикулярных направлениях (вращением по  $A_1$  и  $A_2$ ), а также приближая или удаляя источник света, находят теневой крест  $F'_1$ . Предварительно делается установка на бесконечность, для чего трубу можно вынуть из прибора (кремальерой прогнать к себе до конца и затем выдвинуть из паза). Параллакс устраняется уже описанным способом.

Труба в гониометре Гольдшмидта имеет следующее устройство. В ней имеются: 1) окулярная лупа  $Oc$ ; 2) постоянный объектив  $Ob_1$  и 3) два откидных  $E_1$  и  $Ob_2$ . Кроме того, через боковую прорезь вводится добавочная линза  $E_2$ . Такое устройство дает возможность получить в трубе следующие комбинации:

а) неподвижный объектив  $Ob_1$  дает слабо увеличенное изображение кристалла;

б) вводя окулярную лупу  $Oc$ , получают увеличенный сигнал;

в) введением, кроме того, линзы  $E_1$ , получаем изображение кристалла в среднем увеличении;

г) если вместо  $E_1$ , ввести конический объектив  $Ob_2$  и линзу  $E_2$ , получим изображение кристалла в максимальном увеличении;

д) выводя лупу  $Oc$  (вверх), получим уменьшенный, но очень яркий сигнал.

2. Установка креста  $F_1$  относительно вертикальной оси. На трубе — комбинация „б“, на лупе  $Oc$  — приспособление для автоколлимации. Вращая оба круга, приводят кресты  $F_1$  и  $F'_1$  в такое положение, чтобы между горизонтальными нитями остался тончайший просвет. Затем, медленно вращая горизонтальный круг, приводят вертикальную нить креста  $F'_1$  попеременно то в левый, то в правый край поля зрения трубы. Если при этом расстояние между горизонтальными нитями изменяется, необходимо вращением окулярного тубуса привести их в такое положение, при котором просвет между нитями во все время вращения около  $A_1$  сохраняет постоянную ширину. Следят за тем, чтобы при вращении тубуса не вызвать параллакса; если появится, его необходимо устранить. Убедившись в правильности установки, затягивают винт зажимного кольца  $K_1$ .

3. Установка трубы на перпендикулярность к оси  $A_1$ . На трубе прежняя комбинация. Горизонтальную ось  $A_2$  ставят слева, на  $90^\circ$  по отношению к трубе и приводят горизонтальные нити к совмещению (микрометренным винтом). Затем ставят горизонтальную ось на  $90^\circ$  справа от трубы (т. е. вращают ее около оси  $A_1$  на  $180^\circ$ ). При появлении в поле зрения сигнала обычно оказывается, что горизонтальные нити крестов разошлись. Их приводят к совпадению, устраняя одну половину расхождения микрометренным винтом оси  $A_2$  и другую половину уничтожают наклоном трубы (винтами 5 и 6). Ставят горизонтальную ось в прежнее положение (слева) и прodelьвают ту же корректуру; затем опять справа и т. д. до тех пор, пока при обоих положениях нити будут оставаться строго совмещенными.

4. Установка горизонтальной оси  $A_2$  перпендикулярно вертикальной  $A_1$ . На трубе та же комбинация. Зеркальце поворачивают в его оправе так, чтобы оно стало перпендикулярно горизонтальной оси  $A_2$ , и приводят эту ось на противустояние трубе. Вращением по обоим осям находят крест  $F'_1$ . Теперь зеркало надо установить так, чтобы этот крест при вращении около оси  $A_2$  оставался неподвижным. Находят приближенно центр круга, который описывает крест  $F'_1$ , и юстировочными винтами передвигают крест к этому центру. Радиус круга постепенно уменьшается и, наконец, становится равным нулю. Одновременно приходится перемещать  $F'_1$  к центру креста  $F_1$  вращением около оси  $A_1$ . Когда достигнута неподвижность креста  $F'_1$ , его центр приводят на вертикальную нить креста  $F_1$ . Обычно центры этих крестов не совпадают. Их надо привести к совмещению наклоном

оси  $A_2$ . Это делается винтами 2 при основании подставки с подшипником для оси  $A_2$ . Направление наклона легко установить легким нажимом на ось. Операция закончена, когда при вращении около горизонтальной оси оба креста  $F_1$  и  $F'_1$  находятся в непрерывном совмещении.

5. Установка коллиматора. Зеркальце в том положении, которое ему было дано в предыдущей операции. Та же комбинация на трубе; стекло с окулярной лупы  $Oc$  удаляют. Включают осветитель и, вращая горизонтальный круг, приводят в поле зрения сигнал. Вращая объектив коллиматора, устраняют параллакс между изображением щели и нитями креста  $F_1$ . Затем, наклоном коллиматора, приводят центр щели к совпадению с центром нитяного креста трубы.

6. Выверка оптических осей объективов. Сохраняя предшествующее положение (сигнал поставлен точно на перекрест нитей) вводят  $Ob_2$  и линзу  $E_2$ ; окулярную лупу  $Oc$ , наоборот, поднимают вверх. Если уменьшенный сигнал не лежит в перекресте нитей, его приводят к совмещению с ними, действуя винтом  $S$ , а также маленькими винтиками, на которые опирается диафрагма с крестом  $F_2$ . Записывают показание по горизонтальному кругу. Оно будет соответствовать полярному расстоянию  $\rho = 0^{\circ}00'$ .

Теперь перпендикулярность вертикальной оси  $A_1$  относительно горизонтальной оси  $A_2$ , трубы и коллиматора достигнута, и надо свести их в одну точку.

7. На трубе комбинация „в“ (т. е. введены линза  $E_1$  и окулярная лупа  $Oc$ ); ось  $A_2$  стоит слева на  $90^{\circ}$ . Вместо зеркала в паз салазок ставят юстировочный крест (рис. 497). Плоскость его кольца ставят параллельно одному из центрировочных винтов. Юстировочными винтами ставят горизонтальную нить креста, примерно, параллельно горизонтальной оси. Быстрыми поворотами вертикального круга и действием юстировочных и центрировочных винтов находят для этой нити такое положение, при котором она параллельна нити креста  $F_1$  и сохраняют полную неподвижность при вращении вертикального круга.

Если это положение не совпадает с горизонтальной нитью  $F_1$ , то, поднимая или опуская трубу, приводят нити к перекрытию. При небольшом расхождении этой поправкой можно пренебречь. Труба движется вверх и вниз после того, как отпущен винт 8.

8. Установка оси трубы на пересечение с вертикальной осью  $A_1$ . На трубе та же комбинация („в“). Ставят горизонтальную ось примерно на  $160^{\circ}$  относительно трубы слева и центрируют (прямые салазки) вертикальную нить юстировочного креста так, чтобы при вращении горизонтального круга эта нить стояла на месте. Затем горизонтальную ось ставят попеременно слева ( $90^{\circ}$ ) и справа ( $270^{\circ}$ ). Если приведенная к неподвижности нить расходится с вертикальной нитью креста  $F_1$ , приводят их к перекрытию. Это делается передвижением подставки горизонтальной оси винтом  $v$ . Если, переложив ось направо, мы все же найдем расхождение, то одну его половину уничтожают

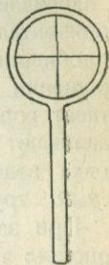


Рис. 497.  
Юстировочный крест.

тем же винтом  $v$ , другую — боковым перемещением трубы (винты 3). По окончании установки следует затянуть контргайки винтов 3.

9. Установка на пересечение обеих осей вращения. На трубе прежняя комбинация. Горизонтальную ось ставят слева на  $150^\circ$  к трубе. Вращают вертикальный круг и наблюдают за положением вертикальной нити юстировочного креста относительно той же нити креста  $F_1$ . Если они не совпадают, их надо привести к совмещению боковым перемещением всей подставки горизонтальной оси (винты 1).

На этом установка гониометра заканчивается.

Приемы работы с гониометром Гольдшмидта принципиально те же, что и для модели Чапского; разница обуславливается лишь механическими различиями в их конструкциях. Для гониометра Гольдшмидта следует всегда выбирать небольшие кристаллы в 1.5—2 мм.

Кристалл ставят так, чтобы ось пояса [001] или [0001] совпадала с направлением оси вращения  $A_2$ . Этого можно достигнуть, поставив горизонтальный круг на записанный отсчет, соответствующий  $\rho = 0^\circ 00'$ , и добившись неподвижности сигнала от грани (001) или (0001) при вращении вертикального круга. Если этой грани на кристалле нет, ставят горизонтальную ось точно на  $90^\circ$  от положения отсчета и устанавливают пояс по призмам  $\{hk0\}$ . Когда нет и этих граней, юстировка ведется по граням одной из наклонных форм, что уже значительно труднее, так как  $\rho$  для них неизвестно.

При закреплении кристаллоносца здесь, как всегда, следует ставить кристалл так, чтобы одна из лучших граней обязательно стала перпендикулярно юстировочному винту. При юстировке надо всегда оперировать тем винтом, который в данный момент занимает горизонтальное положение. Она делается легко, если в это положение ставить попеременно то один, то другой винт, выравнивая сигналы двух граней, расположенных, примерно, под прямым углом. Когда кристалл юстирован и центрирован, ставят горизонтальный круг на отсчет, соответствующий  $\rho = 90^\circ$ , и начинают систематический промер, т. е. вращают вертикальный круг на  $360^\circ$ , изменяют  $\rho$  на  $7^\circ$  и опять дают полный оборот вертикального круга и т. д., пока не дойдут до  $\rho = 0^\circ$ . Обзор обычно ведется при комбинации „г“ на трубе; когда в поле зрения появляется ярко освещенная грань, откидывают лупу  $Os$  (комбинация „д“) и ставят сигнал на перекрест нитей; затем опять опускают лупу  $Os$  и т. д. Здесь, как и при работе с другими гониометрами, следует остерегаться так называемых ложных сигналов. Для повышения четкости гониометр Гольдшмидта имеет на трубе особую подвижную диафрагму  $Ab$  (рис. 495). Она состоит из четырех металлических полос,двигающихся в пазах крест-накрест. Этими полосками можно закрыть любую часть поля зрения. Поэтому, когда сигнал неясен, размножен или вызывает сомнение, выбирают (при комбинации „г“) такое место отражающей грани, которое является самым ровным и надежным. При довольно сильном увеличении, которое дает комбинация „г“, это нетрудно сделать. Выбранную часть экранируют со всех сторон полосками диафрагмы, закрывая все части кристалла, дающие побочные сигналы. От этого четкость сигнала сильно возрастает. Описанное устройство

и возможность получать в трубе сильное увеличение (при комбинации „г“) позволяют исследовать на этом приборе такие кристаллы, которые не поддаются измерению ни в каком другом гониометре.

Результаты измерения при двукружном методе записываются обычно в форме таблицы, в которой графы 1—6 заполняются следующим образом: 1) номер грани; 2) полярное расстояние ( $\rho$ ), т. е. отсчет по горизонтальному кругу — в приборах типа Федорова и по вертикальному — в приборах типа Чапского; 3) долгота ( $\varphi$ ) по отсчетам на соответствующих лимбах; 4) яркость и 5) четкость сигнала; 6) зарисовка грани и отметка ее особенностей.

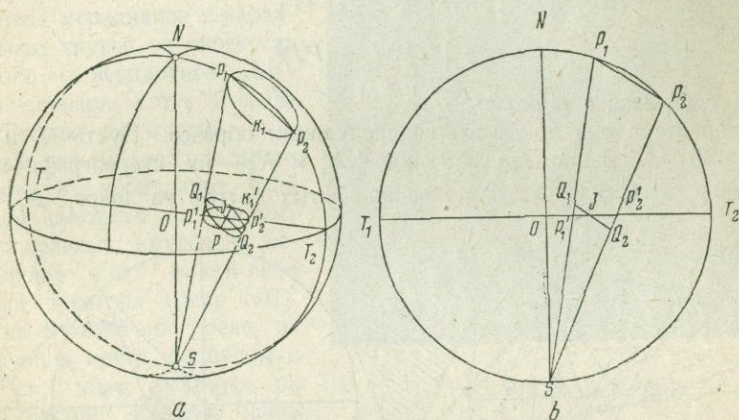


Рис. 498. Чертеж к теореме о круге на шаре:  
а — в пространстве, б — сечение по большому кругу  $NR_0S$ .

**Стереографическая проекция.** В части II были изложены основные принципы построения стереографической проекции и указано ее значение для кристаллографии. Стереографическая проекция имеет два чрезвычайно важных свойства:

1) круг, проведенный на шаре, изображается на стереографической проекции также кругом;

2) угол между двумя дугами больших кругов на шаре равен углу между стереографическими проекциями тех же дуг.

Для доказательства первой из этих теорем возьмем (рис. 498) на шаре круг  $K_1$ ; он проектируется в виде кривой  $K'_1$ . Надо доказать, что эта кривая есть окружность. Соответственными диаметрами будут  $P_1P_2$  и  $P'_1P'_2$ . Из произвольной точки  $P$  кривой  $K'_1$  опустим на диаметр  $P'_1P'_2$  перпендикуляр  $PJ$ . Если сможем доказать, что

$$(PJ)^2 = P'_1J \cdot P'_2J,$$

то мы тем самым докажем, что  $K'_1$  есть второе круговое сечение косоугольного конуса  $SP_1P_2$ , для которого  $K_1$  есть первое круговое сечение. Проведем через  $PJ$  сечение  $Q_1Q_2$ , параллельное  $P_1P_2$ . Треугольники  $SP_1P_2$  и  $SP'_1P'_2$  подобны, так как имеют общий угол при  $S$ , а для двух

других углов имеем:  $SP_1T_2 = SP_2P_1$  и  $SP_1P_2 = T_1P_2S$ ; подобны также  $\triangle\triangle SP_1P_2$  и  $SQ_1Q_2$ ; следовательно, должны быть подобны и  $\triangle\triangle P_1'Q_1J$  и  $P_2'Q_2J$ . Отсюда имеем:

$$\frac{P_1'J}{Q_1J} = \frac{Q_2J}{P_2'J},$$

или

$$P_1'J \cdot P_2'J = Q_1J \cdot Q_2J.$$

А так как

$$Q_1J \cdot Q_2J = (PJ)^2,$$

то

$$P_1'J \cdot P_2'J = (PJ)^2,$$

что и требовалось доказать.

Вторая теорема доказывается следующим образом. Пусть  $K_1$  и  $K_2$  (рис. 499) — большие круги на шаре,  $K_1'$  и  $K_2'$  — их стереографические проекции.  $P$  есть точка пересечения взятых кругов на шаре,  $P_1$  — ее

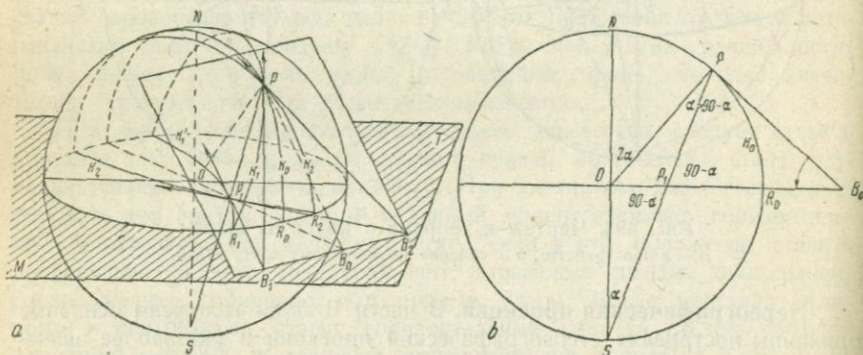


Рис. 499. Чертеж к теореме об угле между дугами на шаре:  $a$  — в пространстве,  $b$  — сечение по большому кругу  $NR_0S$ .

проекция. Построим в плоскости  $MT$  две касательных  $B_1P_1$  и  $B_2P_2$  к дугам  $K_1'$  и  $K_2'$ . Проведем плоскость, секущую плоскость проекции по  $B_1B_2$  и касательную к шару в точке  $P$ , и третий круг  $K_0$ , проходящий через  $P$  и перпендикулярный к плоскости проекции  $MT$ . Проведем касательные  $B_1P$  и  $B_2P$ . Мы знаем, что угол между этими касательными будет равен углу между дугами  $K_1$  и  $K_2$ . Рассмотрим сечение шара, проведенное по кругу  $K_0$  (рис. 499,  $b$ ). Назовем через  $\alpha$  угол между лучом  $SP$ , проектирующим точку  $P$ , и радиусом  $OP$ . Треугольник  $P_1PB_0$  — равнобедренный, так как углы  $B_0PP_1$  и  $B_0P_1P$  равны  $90^\circ - \alpha$ . Следовательно, если треугольник  $B_1PB_2$  повернуть вокруг  $B_1B_2$ , как оси вращения, до его совпадения с плоскостью проекции, то точка  $P$  попадет в точку  $P_1$  и касательные  $B_1P$  и  $B_2P$  совместятся с прямыми  $B_1P_1$  и  $B_2P_1$ . Следовательно, угол между  $K_1$  и  $K_2$  равен углу между  $K_1'$  и  $K_2'$ , что и требовалось доказать.

**Стереографическая сетка Вульфа.** Многие задачи сферической геометрии и кристаллографии могут быть проще всего решены с помощью стереографической сетки, предложенной Г. В. Вульфом (рис. 500). Последняя представляет собой стереографическую проекцию системы меридианов и параллельных кругов на плоскость одного из меридианов. Другими словами, сетка Вульфа изображает ту картину, которую увидим на плоскости одного из меридианов, если будем смотреть на систему параллельных кругов и меридианов из какой-либо точки экватора (рис. 501). Сетка Вульфа построена на основном круге радиусом в 10 см; круг разделен на 180 частей. Каждую часть

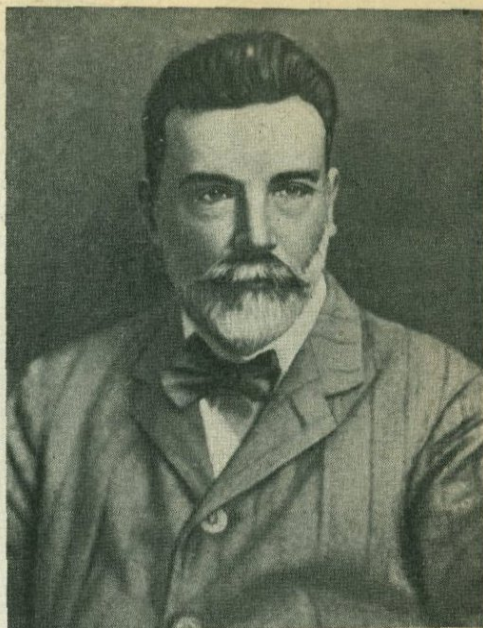


Рис. 500. Г. В. Вульф.

можно на глаз разделить еще на четыре части, что позволяет работать с точностью примерно в  $0.5^\circ$ .

**Принцип построения стереографической сетки.** Чертим основной круг радиусом в 10 см (рис. 502). Проводим в нем два взаимно перпендикулярных диаметра  $AB$  и  $CD$ . Делим круг на 180 частей (на рисунке — на 12 частей). Точку  $A$  соединяем прямыми со всеми точками деления противоположащей полуокружности, то же делаем и с точкой  $C$ . В результате такого построения диаметры разделятся на неравные части. Принимая точки  $C$  и  $D$  за полюсы, проведем через них и точки деления диаметра  $AB$  дуги окружностей; последние и будут проекциями меридианов. Проекции параллельных кругов получаются проведением дуг окружностей через точки деления основного круга и точки на диаметре  $CD$ , как это показано на рисунке. Проведение дуг окружностей через три заданные точки осуществляется либо по правилам, известным из геометрии, либо с помощью особой стальной линейки, которой можно придавать любую кривизну путем изгиба.

В справедливости того, что построенная нами сетка действительно есть стереографическое изображение системы меридианов и параллельных кругов, можно убедиться следующим образом. Прежде всего отметим, что по основному свойству стереографической проекции сетка должна состоять из дуг кругов, как это на самом деле и есть. Чтобы доказать, что любой малый круг  $pqr$  сетки есть стереографическое изображение соответствующего малого круга на шаре, достаточно убедиться,

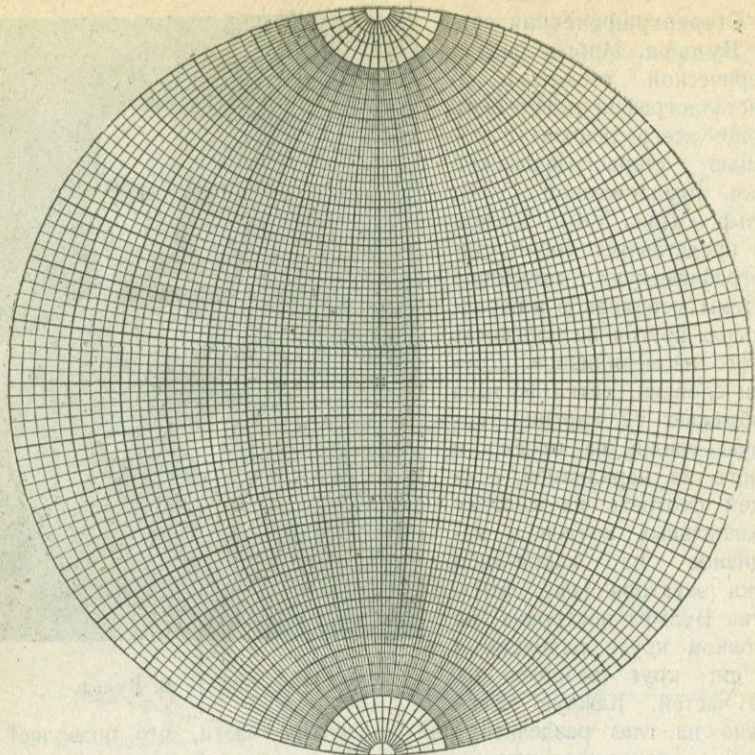


Рис. 501. Стереографическая сетка Вульфа.

что три точки  $p$ ,  $q$ ,  $r$  являются стереографическими проекциями соответствующих точек на шаре. Относительно точек  $p$  и  $r$  это очевидно само собой, так как в них действительные точки на шаре совпадают со своими изображениями. Для точки  $q$  это доказывается так.

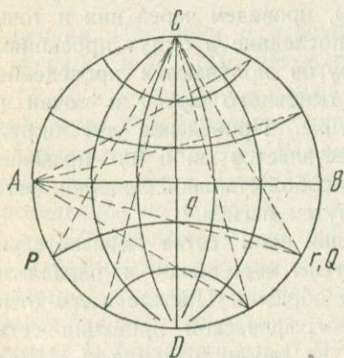


Рис. 502. Чертеж к построению сетки Вульфа.

Повернем шар около диаметра  $CD$  на  $90^\circ$  так, чтобы нижняя глазная точка совпадала с точкой  $A$ . Точка  $q$  при этой операции остается на месте, а отвечающая ей действительная точка  $Q$  переместится в положение  $r$ ; но теперь уже видно непосредственно, что  $q$  есть проекция  $Q$ , так как  $q$  лежит в экваториальной по отношению к глазной точке  $A$  плоскости  $CD$  и располагается на луче  $AQ$ . Аналогично можно доказать и то, что меридианы сетки действительно являются стереографическими изображениями меридианов ша-

ра; для этого пришлось бы поворачивать шар около диаметра  $CD$ . Условимся называть прямую  $AB$  *экватором сетки* или *горизонтальным диаметром сетки*; прямую  $CD$  — *вертикальным диаметром сетки*; круг  $ACB$  — *основным кругом* или *экватором шара*; точки  $C$  и  $D$  — *верхним и нижним полюсами сетки*; точку пересечения обоих диаметров — *центром сетки*. Дуги сетки, проходящие через ее полюса, называются *меридианами* или *большими кругами сетки*; дуги типа  $pqr$  называются *малыми кругами* или *параллелями* сетки.

**Общие замечания о решении задач с помощью стереографической сетки.** Все последующие задачи решаются на прозрачной бумаге без помощи циркуля и линейки или каких-либо других инструментов, кроме остро отточенного твердого карандаша.

Заточка карандаша производится на стеклянной или наждачной бумаге, наклеенной на дощечку. Сетку кладут на кусок картона или чертежную доску так, чтобы экватор сетки занял „горизонтальное“ (слева направо) положение. На сетку помещают прозрачную бумагу и отмечают на ней точкой центр проекции. Для того, чтобы эту точку легко можно было найти, отмечают ее четырьмя крестообразно расположенными черточками ( $\times$ ). Далее отмечают небольшой горизонтальной черточкой (—) нулевую точку, т. е. правый конец экватора сетки. Этих двух меток достаточно, чтобы можно было всегда привести чертеж в исходное положение. При решении многих задач приходится вращать чертеж концентрически, т. е. так, чтобы отмеченный крестом центр проекции не сходил с центра сетки. Ни в коем случае нельзя для осуществления этого вращения допускать прокалывания чертежа иглой, так как это делает сетку непригодной для точной работы.

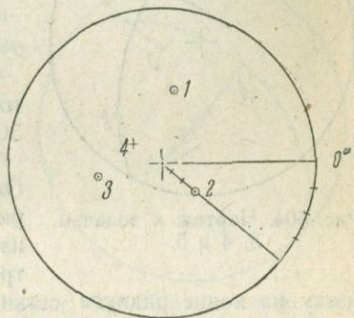


Рис. 503. Чертеж к задачам 1 и 2.

**Основные задачи сферической геометрии, решаемые с помощью сетки Вульфа.**<sup>1</sup> Задача 1. Построить точки по угловым координатам  $\varphi$  и  $\rho$  (рис. 503):

- 1 точка:  $\varphi = 280^\circ$ ,  $\rho = 50^\circ$ ;
- 2 " :  $\varphi = 40^\circ$ ,  $\rho = 30^\circ$ ;
- 3 " :  $\varphi = 167^\circ$ ,  $\rho = 46^\circ$ ;
- 4 " :  $\varphi = 208^\circ$ ,  $\rho = 154^\circ$ .

От нулевой точки по основному кругу проекции отсчитываем по часовой стрелке  $\varphi$ , точку отсчета отмечаем черточкой. Концентрическим

<sup>1</sup> Для решения задач можно пользоваться также сеткой уменьшенного размера, например, той, которая помещена в тексте (рис. 501). Употребляя для построения чертежное перышко и лупу, можно добиться вполне достаточной точности.

вращением приводим черточку в совмещение с концом одного из диаметров сетки и от центра проекции делаем отсчет  $\rho$  по диаметру сетки в сторону к метке. Легко видеть, что  $\varphi$  может изменяться от 0 до  $360^\circ$ , а  $\rho$  — от 0 до  $180^\circ$ . Точки, лежащие на верхней половине шара, т. е. на той, которую мы представляем себе расположенной над чертежом, имеют  $\rho$  в пределах  $0-90^\circ$ . Точки, лежащие на нижней половине шара, имеют  $\rho$  в пределах  $90-180^\circ$ . Первые точки условимся обозначать небольшими кружочками, вторые — крестиками.

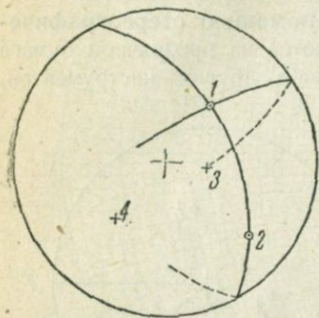


Рис. 504. Чертеж к задачам 3, 4 и 5.

Каковы координаты точек, лежащих на основном круге проекции, центра проекции, нижней глазной точки?

Ответ:  $\varphi = n^\circ$ ,  $\rho = 90^\circ$ ;  $\varphi = n^\circ$ ,  $\rho = 0^\circ$ ;  $\varphi = n^\circ$ ,  $\rho = 180^\circ$ .

Задача 2. Определить координаты точек 1, 2, 3, 4 предыдущей задачи (рис. 503).

Задача решается в обратном порядке. Определяем сначала  $\rho$ , приводя concentрическим вращением данную точку на один из диаметров сетки и делая отсчет от центра проекции к данной точке. Далее делаем

метку на конце радиуса сетки, по которому производился отсчет, и измеряем  $\varphi$  по основному кругу проекции от метки до нулевой точки против часовой стрелки.

Задача 3. Через две точки (1 и 2, 1 и 3) провести дугу большого круга (рис. 504).

Если обе точки 1 и 2 лежат на верхнем полушарии, то задача решается так. Concentрическим вращением приводим обе точки на один меридиан сетки или так, чтобы они легли между двумя соседними меридианами сетки (на один воображаемый меридиан). Пользуясь сеткой как транспарантом, от руки проводим соответствующий большой круг. Обычно бывает достаточно изобразить только ту часть большого круга, которая лежит на верхней половине шара. Если нужно изобразить также и другую его половину, то ее пунктиром обводят по симметричному меридиану сетки, так как последний, как это легко сообразить, мысленно переместив глазную точку из-под чертежа наверх, является продолжением первого.

Если обе точки 1 и 3 лежат на разных полушариях, то задача решается так. Concentрическим вращением приводим обе точки на два симметричных меридиана сетки. Ту часть большого круга, которая лежит на верхней половине шара, проводим сплошной, а другую — пунктирной линией.

Как решить эту задачу, если обе точки лежат на нижнем полушарии? Сколько дуг большого круга можно провести через две диаметрально противоположные точки (см. задачу 5)? Как изобразится дуга большого круга, проходящая через центр проекции? В какое положение нужно привести чертеж, если требуется провести дугу большого круга через точку, лежащую на основном круге проекции?

Задача 4. Измерить угловое расстояние между двумя точками (1 и 2; 1 и 3) (рис. 504).

Угловым расстоянием между двумя точками называется число градусов, заключающихся в дуге большого круга, проходящей через данные точки. При этом из двух дуг, составляющих в сумме полный большой круг, берется дуга меньшая.

Если обе точки лежат на верхней половине шара, то приводят их концентрическим вращением бумаги на один меридиан сетки и по нему отсчитывают число градусов между точками. Если точки лежат на разных половинах шара, то приводят обе точки концентрическим вращением на симметричные меридианы сетки; отсчитывают, сколько градусов содержится в дуге между одной точкой и полюсом сетки, затем — между другой точкой и полюсом сетки; после чего оба отсчета складывают.

Ответ. Дуга 1—2 =  $83^\circ$ ; дуга 1—3 =  $90^\circ$ .

Задача 5. Построить точку 4, диаметрально противоположную данной 1 (рис. 504).

Концентрическим вращением приводим данную точку на один из диаметров сетки. Искомая точка находится на том же диаметре и на том же расстоянии от центра, но по другую сторону от него. Разу-

меется, что, если данная точка лежит на верхней половине шара, то диаметрально противоположная ей лежит на нижнем полушарии. Двумя точками вообще определяется одна дуга большого круга. Диаметрально противоположные точки в этом случае представляют исключение: через них можно провести бесчисленное множество дуг большого круга.

Задача 6. Найти полюс 1 к дуге большого круга (рис. 505).

Полюсом дуги большого круга называется точка на поверхности шара, отстоящая от всех точек дуги на  $90^\circ$ . На шаре полюс находится следующим образом. Считая данную дугу за экватор, проводят другую дугу (меридиан) перпендикулярно данной. В проекции задача решается аналогично. Концентрическим вращением совмещаем данную дугу с меридианом сетки, отсчитываем по экватору сетки  $90^\circ$  в сторону к центру проекции; точка отсчета есть полюс.

Какую точку мы найдем, если отсчет будет сделан в противоположную сторону? Как найти другой полюс данного большого круга? Проверьте, что полюс 1 действительно отстоит на  $90^\circ$  от любой точки данной дуги.

Задача 7. Найти экватор к данному полюсу 1 (рис. 505).

Экватором данной точки называется большой круг, все точки которого отстоят от данной на  $90^\circ$ . Концентрическим вращением приводим данную точку на экватор сетки, отсчитываем по нему  $90^\circ$  в сторону к центру проекции, через точку отсчета проводим по соответствующему меридиану сетки искомый экватор.

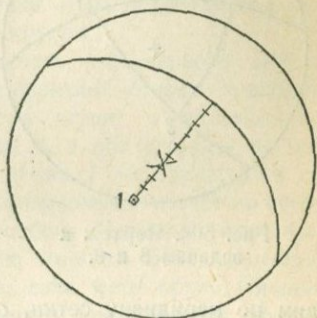


Рис. 505. Чертеж к задачам 6 и 7.

Можно ли делать отсчет в  $90^\circ$  в противоположную сторону от центра проекции? Как изобразится экватор точки, если она лежит на основном круге или в центре проекции? Проверьте, что все точки найденного экватора действительно отстоят на  $90^\circ$  от данного полюса. Всякий меридиан перпендикулярен к своему экватору. Как восстановить из данной точки на дуге большого круга перпендикулярный большой круг?

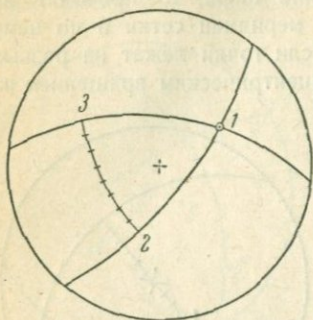


Рис. 506. Чертеж к задачам 8 и 9.

Как опустить перпендикуляр из данной точки на дугу большого круга? Убедитесь построением, что точка пересечения двух дуг большого круга есть полюс дуги, проходящей через оба полюса данных дуг.

Как измерить угол, если его вершина лежит в центре или на основном круге проекции?

**Задача 8.** Измерить угол между двумя дугами большого круга  $1-2$  и  $1-3$  (рис. 506).

Концентрическим вращением приводим точку пересечения дуг на экватор сетки. Отсчитываем от точки по экватору сетки  $90^\circ$  в сторону к центру проекции. Проводим по меридиану сетки, отвечающему отсчету, дугу большого круга и смотрим, сколько градусов содержится в ней между данными большими кругами. На рисунке угол между дугами равен  $80^\circ$ .

**Задача 9.** Через данную точку  $I$  данной дуги большого круга  $1-2$  провести дугу большого круга под углом  $80^\circ$  (рис. 506).

Эта задача является обратной к предыдущей. Концентрическим вращением приводим точку  $I$  на экватор сетки. Отсчитываем по нему  $90^\circ$  в сторону к центру проекции. Через точку отсчета по меридиану сетки проводим дугу большого круга длиной в  $80^\circ$ , считая от данной дуги  $1-2$ , т. е. от точки 2.

Через другой конец (3) дуги проводим дугу большого круга  $1-3$ .

Как решить эту задачу, если точка  $I$  лежит: на основном круге проекции, в центре проекции, на нижней половине шара, а дуга  $1-2$  совпадает с основным кругом или проходит через центр проекции?

**Задача 10.** К данному полюсу построить малый круг радиусом в  $\alpha^\circ$  (рис. 507):

1) полюс  $I$  расположен произвольно, например имеет координаты:  $\varphi = 280^\circ$ ,  $\rho = 50^\circ$ . Сферический радиус  $\alpha = 30^\circ$ ;

2) полюсом служит точка  $I$ ;  $\alpha = 60^\circ$ ;

3) полюс 2 совпадает с центром проекции;  $\alpha = 15^\circ$ ;

4) полюс 3 находится на основном круге;  $\alpha = 20^\circ$ .

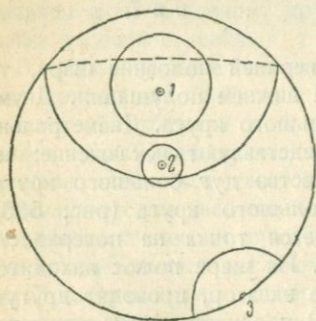


Рис. 507. Чертеж к задаче 10.

На шаре, как известно, кроме больших кругов, можно проводить и малые. Та точка, куда при этом ставится неподвижный конец ножки циркуля, называется сферическим центром малого круга; угловое расстояние между обоими концами ножек циркуля, измеренное по большому кругу шара, называется сферическим радиусом малого круга. Нетрудно сообразить, что действительные центр и радиус малого круга не совпадают со сферическими.

Для понимания построения малых кругов с помощью сетки следует ясно представить себе аналогичный процесс на шаре: через данный полюс на шаре проводим несколько произвольных меридианов, отсчитываем по меридианам от полюса угол  $\alpha$ , точки отсчета соединяем непрерывной кривой, которая и будет малым кругом.

В проекции этим операциям будут отвечать для первого случая следующие: концентрическим вращением прозрачной бумаги приводим точку  $I$  на любой из толстых малых кругов сетки; отсчитываем по меридиану сетки, на котором оказалась точка  $I$ , в обе стороны от нее по  $30^\circ$ . Поворачиваем чертеж далее, пока точка  $I$  не совместится со следующим толстым малым кругом сетки, и проделываем отсчет по соответствующему меридиану сетки тем же способом. Повторяя всю процедуру еще несколько раз, получим целую серию точек проекции малого круга, которая, как мы уже знаем, сама есть круг. Смещая чертеж с центра основного круга, подыскиваем среди малых кругов сетки такой, на который может быть наложено несколько построенных точек, и по нему проводим часть искомого малого круга. Такой малый круг сетки во всяком случае может быть найден, так как на сетке имеются круги с радиусами от  $0$  до  $\infty$ . Эксцентрическим вращением чертежа приводим постепенно все точки искомого малого круга в совмещение с тем же малым кругом сетки и вычерчиваем, таким образом, полный малый круг.

При построении малого круга в  $60^\circ$  для второго случая приходится при отсчетах в обе стороны по меридианам сетки заходить на нижнее полушарие; нужно помнить при этом, что продолжением меридиана сетки на нижнем полушарии служит симметричный меридиан. Малый круг в этом случае изобразится двумя дугами (сплошной и пунктирной), пересекающимися в двух точках, лежащих на основном круге.

Если полюс  $2$  малого круга совпадает с центром проекции, то отсчитываем по диаметрам сетки сферический радиус ( $15^\circ$ ) и получаем сразу четыре точки малого круга. Поворачивая чертеж на произвольные углы, повторяем отсчеты. Далее, смещая бумагу с центра, заканчиваем построение, как раньше.

Если полюс малого круга лежит на основном круге, то для решения задачи следует концентрически повернуть чертеж так, чтобы сферический центр  $3$  искомого малого круга совпал с полюсом сетки; сам искомый круг в этом случае совпадает с соответствующим ( $20^\circ$ ) малым кругом сетки.

При решении первой из этих задач мы поворачивали чертеж до тех пор, пока точка  $I$  не совмещалась с одним из толстых малых кругов сетки. Это делалось лишь ради удобства отсчета. Очевидно, что угол

поворота может быть совершенно произвольным, любым же может быть и число отсчетов. Принципиально достаточно получить лишь три точки малого круга; на деле их оказывается недостаточно, так как три точки могут и не попасть на ту часть малого круга сетки, которой мы пользуемся для построения.

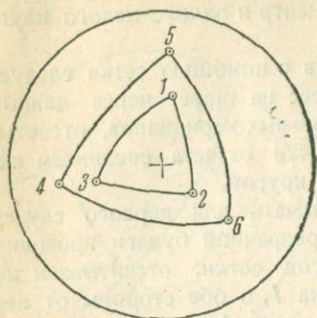


Рис. 508. Чертеж к задаче 11.

нами служат полюсы сторон данного сферического треугольника. Из этого определения вытекает и способ решения. Сначала находим уже известным способом полюс 4 дуги 1—2, расположенный с вогнутой ее стороны, затем — полюс 5 дуги 2—3 и полюс 6 дуги 3—1. Найденные точки соединяем дугами больших кругов. Еще проще задача

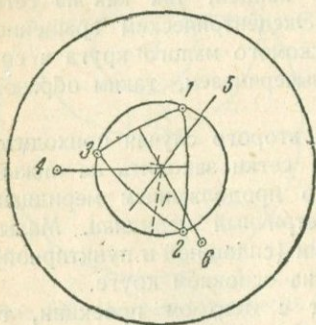


Рис. 509. Чертеж к задаче 12.

решается так: чертим экватор 4—6 к точке 1, экватор 4—5 к точке 2 и экватор 5—6 к точке 3. Постройте треугольник, полярный к данному полярному, и убедитесь, что оба треугольника полярны друг другу. Проверьте измерением, что сумма углов данного треугольника и противолежащей стороны полярного треугольника равна  $180^\circ$ , например, угол 1 плюс дуга 4—6 равняется  $180^\circ$ .

Задача 12. Найти сферический центр (полюс) малого круга. Измерить его сферический радиус (рис. 509). Берем три произвольных точки 1, 2, 3 на малом круге; по ним строим сферический треугольник 1—2—3. Находим полюса 4, 5, 6 к сторонам треугольника. Совмещая концентрическим вращением стороны треугольника с меридианами сетки, делим стороны треугольника пополам (вернее на две части с равным числом градусов; в проекции равные части дуг оказываются неравными). Соединяем дугами больших кругов полюса 4, 5, 6 с противолежащими серединами сторон. Точка пересечения этих трех дуг есть полюс малого круга. Его радиус может быть измерен по любой дуге большого круга, которую можно провести через найденный центр.

Задача 13. Построить сферический треугольник  $1-2-3$  по трем сторонам (рис. 510).

Задача решается аналогично тому, как это делается в случае решения той же задачи на плоскости. Проводим произвольную дугу большого круга, пользуясь одним из меридианов сетки. Откладываем от произвольной точки  $1$  заданную сторону  $1-2$ . Из точки  $1$  делаем засечку радиусом, равным стороне  $1-3$ , т. е. проводим часть малого круга, сферическим центром которого служит точка  $1$ , а сферическим радиусом — сторона  $1-3$ . Далее из точки  $2$  делаем засечку радиусом, равным стороне  $2-3$ . Точку  $3$ , полученную в результате двух засечек, соединяем дугами больших кругов с точками  $1$  и  $2$  по известным правилам.

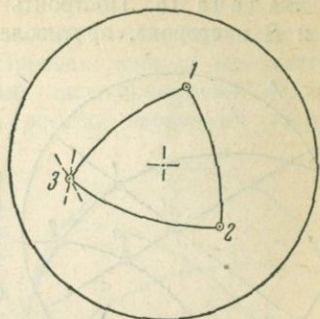


Рис. 510. Чертеж к задачам 13, 14, 15 и 16.

Убедитесь, что сумма углов сферического треугольника больше  $180^\circ$  и меньше  $180^\circ \cdot 3$  и что сумма сторон его меньше  $360^\circ$ . Постройте тот же треугольник, расположив сторону  $1-2$  на основном круге или на одном из диаметров сетки, а одну из вершин — в центре проекции.

Задача 14. Построить сферический треугольник  $1-2-3$  по двум сторонам  $1-2$  и  $1-3$  и углу между ними (рис. 510).

Задача решается так же, как решается аналогичная задача на плоскости. При решении приходится пользоваться задачей 9.

Разберите частные случаи, когда одна из сторон лежит на основном круге проекции или на одном из диаметров сетки.

Задача 15. Построить сферический треугольник по стороне и двум прилежащим углам (рис. 510).

Решение задачи не отличается от решения для аналогичной задачи на плоскости.

Задача 16. Построить сферический треугольник по двум сторонам  $1-2$  и  $1-3$  и углу  $3$ , противолежащему одной из сторон (рис. 510).

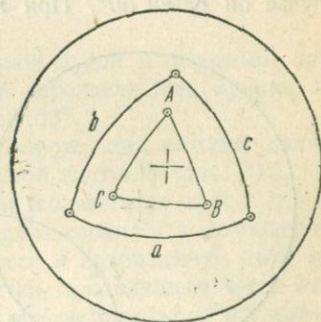


Рис. 511. Чертеж к задачам 17 и 18.

Задача на сфере и в проекции решается так же, как на плоскости. Сколько решений имеет задача в общем случае. Когда задача имеет одно решение? Ни одного решения?

Задача 17. Построить сферический треугольник по трем углам  $A, B, C$  ( $A=70^\circ; B=75^\circ; C=80^\circ$ ) (рис. 511).

В плоской геометрии эта задача имеет бесчисленное множество решений. В сферической геометрии — только одно. Сначала строим треугольник  $abc$ , полярный искомого по трем сторонам, которые вычисляем, пользуясь соотношением, указанным в задаче 11. В конкретном

случае стороны полярного треугольника будут таковы:  $a = 180^\circ - A = 110^\circ$ ;  $b = 180^\circ - B = 105^\circ$ ;  $c = 180^\circ - C = 100^\circ$ . Далее, пользуясь той же задачей, находим искомый треугольник, полярный к полярному.

Задача 18. Построить сферический треугольник по двум углам  $A$  и  $B$  и стороне, противолежащей одному из них (рис. 511).

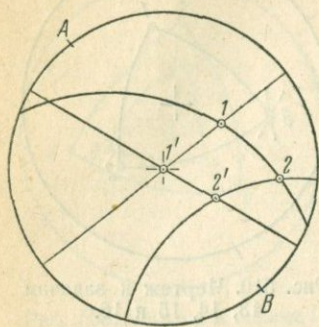


Рис. 512. Чертеж к задачам 19 и 20.

Эта задача решается помощью полярного треугольника, который строится по двум сторонам и углу.

Задача 19. Найти ось  $AB$  шара, при повороте около которой точка  $I$  совмещается с центром проекции. Измерить угол поворота около этой оси. Найти точку  $2'$ , в которую переместится точка  $2$  (рис. 512).

Концентрическим вращением приводим точку  $I$  на экватор сетки. Очевидно, что точка  $I$ , находясь в этом положении, совместится с центром проекции, если шар будет повернут около оси, проходящей через оба полюса сетки, на угол, заключающийся между центром проекции и точкой  $I$ . Отмечая полюсы сетки буквами  $A$  и  $B$ , находим ось вращения. Отсчитывая угловое расстояние между центром и точкой  $I$ , находим угол поворота. В нашем случае он равен  $50^\circ$ . При вращении шара все точки, находящиеся на

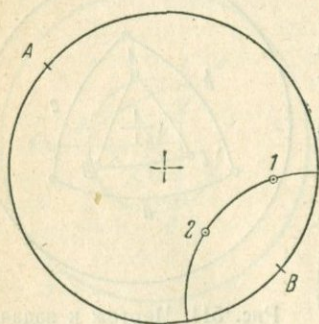


Рис. 513. Чертеж к задаче 21.

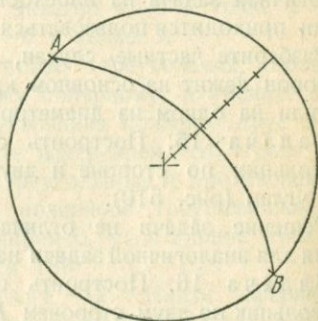


Рис. 514. Чертеж к задаче 22.

поверхности шара, описывают, вообще, малые круги, и лишь те точки, которые отстоят от выходов оси  $AB$  на  $90^\circ$  (например, точка  $I$ ), описывают большой круг. Точка  $2$  не лежит на экваторе сетки, поэтому она пойдет по соответствующему ей малому кругу сетки в ту же сторону, что и точка  $I$ , и на то же число градусов ( $50^\circ$ ), но отсчитываемых по малому кругу сетки.

Как найти положение точек, которые при вращении шара переходят из верхней полусферы на нижнюю и наоборот?

**Задача 20.** Заменить плоскость проекции новой плоскостью, полюс которой есть данная точка  $I$  (рис. 512).

Эта задача является вариантом предыдущей. Действительно, чтобы заменить плоскость чертежа плоскостью другого большого круга, надо повернуть шар около некоторой оси  $AB$  так, чтобы этот круг совпал с плоскостью чертежа или, что одно и то же, чтобы проекция его полюса поместилась в центре чертежа. Приведя точку  $I$  на экватор сетки, накладываем поверх чертежа новый лист прозрачной бумаги и наносим на него точки сразу в новых местах, перемещая старые точки по параллелям сетки.

**Задача 21.** Найти лежащую в плоскости чертежа ось  $AB$  шара, при повороте около которой данная точка  $I$  совместится с данной точкой  $2$  (рис. 513).

Концентрическим вращением приводим обе данные точки на общую параллель сетки. Искомая ось проходит теперь через полюсы сетки.

Чему равен угол поворота?

**Задача 22.** Найти ось  $AB$  поворота, при котором данная дуга совмещается с основным кругом проекции (рис. 514).

Концентрическим вращением чертежа совмещаем данную дугу большого круга с меридианом сетки. Искомая ось  $AB$  теперь проходит через полюсы сетки. Угол поворота, очевидно, равен углу между данной дугой и основным кругом. Этот угол можно отсчитать по любой параллели или, лучше, по экватору сетки. На чертеже он равен около  $53^\circ$ .

**Задача 23.** Найти ось  $AB$  и угол поворота, при котором данная дуга  $a$  большого круга совмещается с данной дугой  $b$  (рис. 515).

Две дуги совместятся между собой, если совместятся друг с другом их полюсы. Таким образом, настоящая задача сводится к совмещению двух точек (задача 21). Построение сводится к нахождению двух полюсов ( $1, 2$ ) обеих дуг и малого круга сетки, проходящего через них.

**Вычисление кристаллов.** Результаты гониометрического исследования дают возможность определить отношение осевых единиц  $a:b:c$ , обычно принимаемое за  $a:1:c$ , и осевые углы  $\alpha, \beta, \gamma$ , а также символы всех граней кристалла. Процесс решения этой задачи и составляет вычисление кристалла. Его можно вести либо графически при помощи стереографической сетки, либо при помощи формул сферической тригонометрии.

Представим себе (рис. 516, а) грань  $ABC$ , отсекающую на координатных осях  $X, Y, Z$  отрезки  $OA, OB$  и  $OC$ , и нормаль к этой грани  $OP$ . Отношение этих трех отрезков может быть определено из трех прямоугольных треугольников  $OPA, OPB$  и  $OPC$ :

$$OA = \frac{OP}{\cos AOP}; \quad OB = \frac{OP}{\cos BOP}; \quad OC = \frac{OP}{\cos COP}.$$

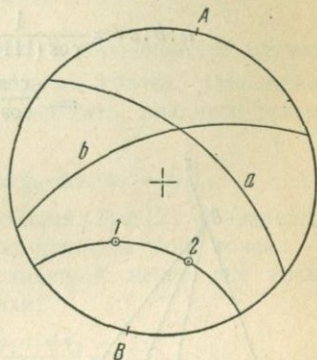


Рис. 515. Чертеж к задаче 23.

Углы  $AOP$ ,  $BOP$ ,  $COP$ , образованные нормалью  $OP$  с соответствующими координатными осями, будем для краткости обозначать:  $PX$ ;  $PY$ ,  $PZ$ ; тогда получим:

$$OA:OB:OC = \frac{1}{\cos PX} : \frac{1}{\cos PY} : \frac{1}{\cos PZ}. \quad (1)$$

Эта зависимость справедлива для любой грани, пересекающей все три оси координат; в частности, для единичной грани, нормаль к которой обозначим через  $P_{(111)}$ , или просто  $(111)$ , получим:

$$a:b:c = \frac{1}{\cos(111)X} : \frac{1}{\cos(111)Y} : \frac{1}{\cos(111)Z} = \quad (2)$$

$$= \frac{\cos(111)Y}{\cos(111)X} : 1 : \frac{\cos(111)Y}{\cos(111)Z}. \quad (2a)$$

Осевые углы  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  определяются прямо из чертежа, поскольку  $\alpha = COB$ ,  $\beta = COA$ ,  $\gamma = BOA$ . Символ  $(hkl)$  для любой грани  $ABC$  в индексах Миллера (стр. 89) получим, разделив  $a$ ,  $b$ ,  $c$  на параметры дан-

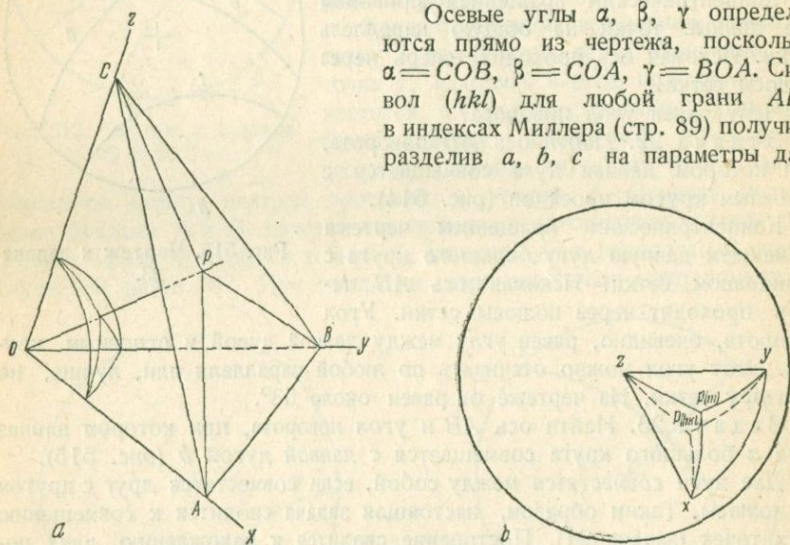


Рис. 516. Чертеж к методу косинусов:  
а — в пространстве, б — на проекции.

ной грани, т. е.:

$$h:k:l = \frac{a}{OA} : \frac{b}{OB} : \frac{c}{OC}.$$

На основании выражения (2) мы можем написать:

$$h:k:l = \frac{\cos PX}{\cos(111)X} : \frac{\cos PY}{\cos(111)Y} : \frac{\cos PZ}{\cos(111)Z}. \quad (3)$$

Переходя к стереографической проекции (рис. 516, б), мы видим, что все необходимые для этого вычисления величины могут быть найдены графически простым измерением дуг больших кругов. Таким

образом, измерив дуги  $ZY$ ,  $ZX$  и  $XY$ , мы получим осевые углы  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ; по косинусам дуг  $(111)X$ ,  $(111)Y$  и  $(111)Z$  мы найдем, подставляя их значение в формулу (2), отношение осевых единиц. Наконец, косинусы дуг  $(hkl)X$ ,  $(hkl)Y$  и  $(hkl)Z$  дадут возможность по формуле (3) определить индексы для любой грани кристалла.

При четырехчленных индексах гексагональной системы ведут вычисление сперва для трех индексов  $h$ ,  $k$  и  $l$  и затем находят  $i$  по формуле (стр. 99):

$$h + k + i = 0.$$

Точность, даваемая графическим методом, в большинстве случаев совершенно достаточна для определения символов граней. Отношение осевых единиц и углы  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  необходимо вычислить, для чего применяются следующие три формулы:

$$\cos \alpha_{(1,2)} = \cos \rho_1 \cdot \cos \rho_2 + \sin \rho_1 \cdot \sin \rho_2 \cdot \cos (\varphi_1 - \varphi_2), \quad (4)$$

где  $\alpha_{(1,2)}$  есть угол между любыми двумя точками (1) и (2) на шаре или на проекции, а  $\rho_1 \varphi_1$  и  $\rho_2 \varphi_2$  — сферические координаты этих точек.

Координаты  $\varphi_p$  и  $\rho_p$  полюса дуги, проходящей через две точки (1 и 2), вычисляются по следующим формулам:

$$\operatorname{tg} \varphi_p = \frac{\operatorname{tg} \rho_1 \cdot \cos \varphi_1 - \operatorname{tg} \rho_2 \cdot \cos \varphi_2}{\operatorname{tg} \rho_1 \cdot \sin \varphi_1 - \operatorname{tg} \rho_2 \cdot \sin \varphi_2}, \quad (5)$$

$$\operatorname{ctg} \rho_p = -\operatorname{tg} \rho_1 \cdot \cos (\varphi_p - \varphi_1), \quad (6)$$

$$\operatorname{ctg} \rho_p = -\operatorname{tg} \rho_2 \cdot \cos (\varphi_p - \varphi_2). \quad (6a)$$

По этим же формулам может быть сделано более точное вычисление индексов. Пользуются ими следующим образом. Для каждой системы необходимо иметь некоторый минимум измеренных угловых величин, которые служат исходным материалом для вычисления. В кубической системе этот минимум равен 0, в тетрагональной и гексагональной 1, в ромбической 2, в моноклинной 3 и в триклинной 5 (в обратном отношении к степени симметрии систем). Для точного вычисления координат какой-либо грани, принимают ее за полюс дуги большого круга и пользуются формулами (5) и (6). Круг выбирают так, чтобы на нем лежали две точки с уже известными координатами. Если такого круга нет, необходимо его построить тем же способом, т. е. взять две возможные его точки, принять их за полюсы и для каждой из них подыскать соответствующий круг с двумя известными точками и т. д. до тех пор, пока не удастся использовать построенные или измеренные на кристалле углы в пределах указанного для различных систем числа.

Описанный метод вычисления кристаллов является не единственным.

**Гномоническая проекция.** Из произвольно взятой точки опускаются нормали (как и в стереографической проекции) на грани кристалла или на их продолжения. Из той же точки определенным радиусом, обычно принимаемым равным 5 см, описывают сферу. Проводят касательную к сфере плоскость и продолжают нормали до пересечения с ней. Совокупность полученных на плоскости точек составит гномоническую проекцию кристалла (рис. 517).



ческой сеткой. Мы разберем здесь один из многочисленных способов решения этой задачи, по нашему мнению, — самый простой.

Во-первых, чертят на кальке вид сверху. Для этого пользуются стереографической проекцией с проведенными на ней поясами. Для примера взят кристалл каламина, в котором  $mm''' = 76^\circ 08'$ ;  $tt' = 122^\circ 41'$ ;  $ii' = 110^\circ 12'$ ;  $ee' = 51^\circ 06'$  (рис. 519). Основное правило следующее: когда полюсы двух граней приведены на один меридиан сетки, экватор ее дает направление ребра между этими гранями. Начинают чертеж с центральной грани (001);

если этой грани нет, то с двух ближайших к центру — в разбираемом случае с гранью  $e$  и  $e'$ . Вращая кальку (здесь на  $90^\circ$ ), ставят  $e$  и  $e'$  на один меридиан; на него же попадают  $i$ ,  $i'$  и  $b$ ,  $b'$ . Это значит, что ребра всех этих граней будут на чертеже параллельны. Прикладывают к экватору угольник с линейкой и чертят ряд параллельных прямых: 1) ребро  $ee'$  по самому экватору, 2) ребра  $ei$  и  $e'i'$  на равных от него расстояниях и, чтобы еще раз не ставить чертеж в это

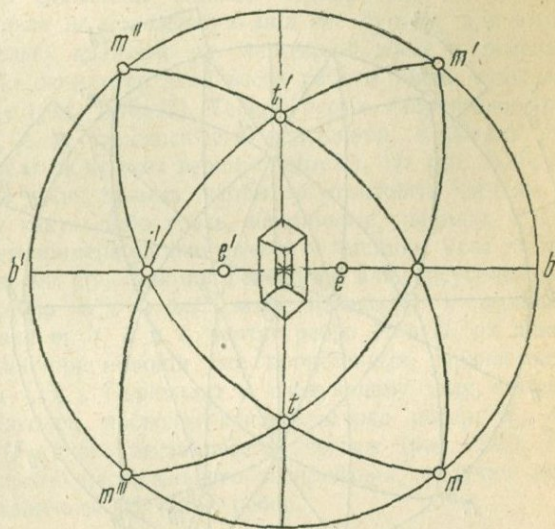


Рис. 519. Черчение ортогональной проекции кристалла каламина (сверху).

положение, ребра  $ib$  и  $i'b'$  также на равных расстояниях. Величина этих расстояний произвольная; выбирая их, надо считаться с относительным развитием граней на изображаемом кристалле. Пока мы получили пять параллельных прямых, которые еще не дают никакого рисунка. Переходим к граням  $t$  и  $t'$ . Из проекции видим, что грань  $t$  должна пересекаться с гранями  $e$ ,  $e'$ ,  $i$ ,  $i'$ ,  $m$ ,  $m'''$ , т. е. она ограничена шестью ребрами. Начинаем с ребер  $te$  и  $te'$ . Во-первых, на уже начерченном ребре  $ee'$  отмечаем конечные точки соответственно той длине, которую мы желаем дать этому ребру. Приводим грани  $t$  и  $e$  на один меридиан, прикладываем угольник к экватору и, передвигая его параллельно, из намеченной концевой точки ребра  $ee'$  чертим ребро  $et$ . Одновременно наносим и  $e't'$ , так как полюсы этих граней оказываются на одном меридиане (слева) при том же положении кальки. Делаем то же для ребер  $te'$  (и одновременно  $et'$ ). Этим мы оконтурили грани  $e$  и  $e'$ . Переходим к следующим ребрам: между  $t$  и  $i$ . Приводим эти грани на один меридиан — на него же попадают  $m'''$  и  $m'$ ; это значит, что ребра  $tm'''$  и  $t'm'$  параллельны  $ti$  и  $t'i'$ . Чертим эти ребра указанным

выше приемом; начинаем вести от угла грани  $e$  (соответственно  $e'$ ). Длина ребер  $ti$  уже не будет произвольной — они должны закончиться при встрече с ребрами  $ib$  (соответственно  $i'b'$ ). Начертив все четыре ребра  $ti$ , мы заканчиваем контур граней  $i$ . Наконец, проводим все четыре ребра  $mt$ . Если чертеж сделан правильно, они должны пересечься по средней прямой линии — продолжению ребра  $ee'$ .

На этом чертеж закончен; в некоторых случаях им можно ограничиться. Построить его просто, но зато он не дает наглядного пред-

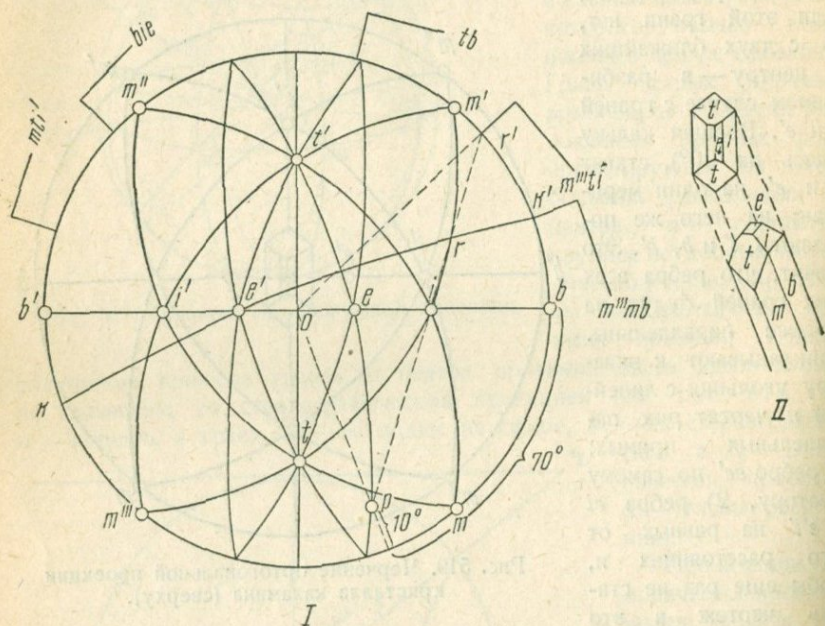


Рис. 520. Черчение ортогональной проекции кристалла каламина (сбоку): I — нахождение направления ребер, II — построение чертежа.

ставления о внешнем виде кристалла. Последнему требованию удовлетворяют ортогональные проекции, сделанные с поворотом. Выполнение этих чертежей гораздо сложнее; они делаются следующим образом.

Выбирают плоскость чертежа и наносят на проекцию ее полюс  $P$  (рис. 520, I). Обычно берут наклон  $70$  и  $10^\circ$ . Взяв точку  $P$  за полюс, чертят большой круг  $kk'$ . Направления ребер кристалла в этой проекции находят следующим образом:

- 1) отмечают точки пересечения проведенного круга  $kk'$  с поясами, имеющимися на проекции;
- 2) эти точки соединяют прямыми с полюсом  $P$  и находят точки пересечения этих прямых с основным кругом;
- 3) из этих последних проводят радиусы основного круга — перпендикуляры к этим радиусам дадут искомые ребра.

На рис. 520, I, полное построение сделано для одного пояса:  $m'''tim'$ . Его точка пересечения  $r$  соединена с полюсом  $P$ ; линия продолжена до пересечения с основным кругом в точке  $r'$ . Эта точка соединена с центром радиусом  $Or'$ . Радиус продолжен и к нему проведен перпендикуляр, т. е. искомое направление ребер пояса  $m'''tim'$ . Аналогичное построение сделано для поясов  $mti'm''$ ,  $bie'e'ib'$ ,  $te$ ,  $m'''mb$ ; на чертеже для них приведены только конечные результаты.

Теперь, имея эти направления, надо построить чертеж кристалла. Начинают с того, что сделанный раньше чертеж (рис. 519 — вид сверху) переносят с кальки на положенную под нее бумагу; для этого укрепляют бумагу и кальку кнопками на чертежной доске и рейсшиной делают перенос. По окончании этой части работы имеем отдельно вычерченный вид сверху (рис. 520, II). Теперь берут направление ребер пояса  $m'''mb$  и т. д. и, перенося его рейсшиной, проводят ряд параллельных прямых, ведя их от всех вершин чертежа. На рис. 520, II, проведены лишь четыре таких прямых, чтобы не усложнить чертежа.

После этого строят какую-либо грань, например  $t$ , начиная с одного из углов. На данном примере удобно начать с вершины угла  $m'''mt$ . Построение идет все время при помощи рейсшины или треугольником и линейкой. Чертят ребра  $m'''t$  и  $mt$ ; затем переходят к вершине, в которой сходятся грани  $m$ ,  $t$ ,  $b$  и  $i$ , чертят ребра  $bi$  и  $ti$ ; их длины определяются сами собой при помощи уже проведенных параллельных прямых (пояс  $m'''mb$  и т. д.). Переходят к следующему углу, где сходятся грани  $t$ ,  $e$ ,  $i$ . Наконец, проводят контурный ряд ребер:  $ie'$ ,  $et'$ ,  $ee'$ ,  $e't'$  и, наконец,  $ti'$ . Этим заканчивается чертеж (рис. 520, II). Применяя описанный способ параллельного визирования, получим правильные соотношения величины граней и ребер.

## НЕКОТОРЫЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ОПТИЧЕСКОЙ МЕТОДИКЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ

**Поляризационный микроскоп.** Особенностью поляризационного микроскопа является сочетание обычного микроскопа с двумя николями (поляризатор и анализатор) и коноскопическим устройством, позволяющим вести наблюдения в сходящемся свете. Кроме того, поляризационный микроскоп имеет ряд приборов для измерения углов и линейных размеров. Схема устройства поляризационного микроскопа представлена на рис. 521.

Мы остановимся только на одной модели, которая изготовляется в СССР (рис. 522). Окуляр  $Ok$  представляет собой систему линз, вделанных в цилиндрическую оправу, которая вставляется в верхнюю часть тубуса микроскопа. Окуляр дает прямое, мнимое, увеличенное изображение предмета. В окуляре имеются две взаимно-перпендикулярные нити (крест нитей, окулярный крест). Перед работой их нужно установить так, чтобы они были отчетливо видны. Точка пересечения нитей совпадает с оптической осью микроскопа. Направление каждой нити показывает направление колебаний в поляризаторе и анализаторе. К микроскопу прилагается несколько окуляров, причем некоторые из них

имеют вместо креста нитей шкалу с делениями или сеточку с взаимно-перпендикулярными линиями, проведенными через равные промежутки.

Объектив *Об* представляет собой систему линз, вделанных в оправу, которая укрепляется в нижней части тубуса. Обь-

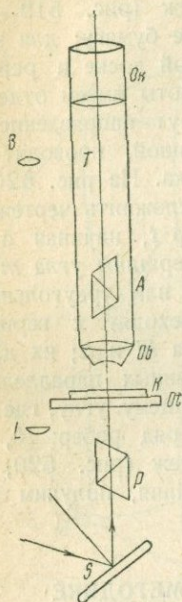


Рис. 521. Схема устройства поляризационного микроскопа:

*T* — тубус микроскопа; *Ок* — окуляр; *Об* — объектив; *S* — зеркальце; *От* — предметный (объектный) столик; *P* — поляризатор (нижний николю); *A* — анализатор (верхний николю); *L* — линза Лазо, служащая для получения сходящегося света; *В* — линза Бертрана, включающая которую наблюдают интерференционные фигуры в сходящемся свете.

Объектный столик *От* у поляризационных микроскопов всегда круглый и может вращаться в своей плоскости. По краю столика расположен лимб с делениями через  $1^\circ$ . У края столика имеется нониус. В любом положении столик может быть закреплен с помощью аретирующего винта.

Станина микроскопа состоит из двух частей: тяжелой подставки и соединенной с ней при помощи шарнира рукоятки. Последняя несет

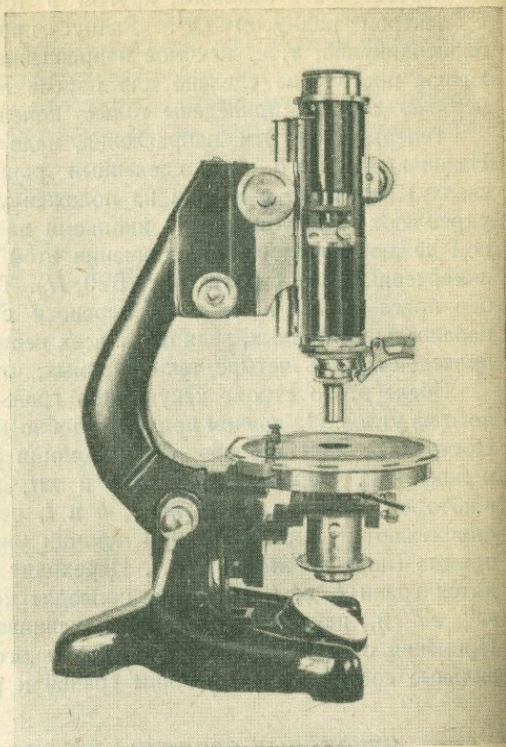


Рис. 522. Поляризационный микроскоп.

объектив дает действительное, обратное, увеличенное изображение предмета. В оправе объектива имеются два центрировочных винта, с помощью которых оптическая ось микроскопа перед работой совмещается с осью вращения предметного столика. К микроскопу прилагается несколько объективов (3—5—7), дающих в комбинации с окуляром увеличения от 16 до 500 и выше.

на себе кремальеру, с помощью которой вдоль оптической оси микроскопа подымается и опускается тубус.

Несколько ниже кремальеры расположена вторая кремальера, служащая для микрометрических движений тубуса. На нижнем конце тубуса между анализатором *A* и объективом имеется щель, в которую вводятся при работе компенсаторы; она идет под углом в  $45^\circ$  к направлению колебаний лучей в николях.

**Поляризационный аппарат** микроскопа состоит из двух николей: нижнего — поляризатора *P* и верхнего — анализатора *A*. Нижний николь вделан в цилиндрическую оправу, которая входит в полый цилиндр, могущий при помощи кремальеры подыматься к самому столику или удаляться от него вдоль оси микроскопа. В верхней части оправы поляризатора имеется длиннофокусная линза-коллектор, назначение которой — сосредоточить максимум света на препарате. Коллектор дает слабо сходящийся пучок света.

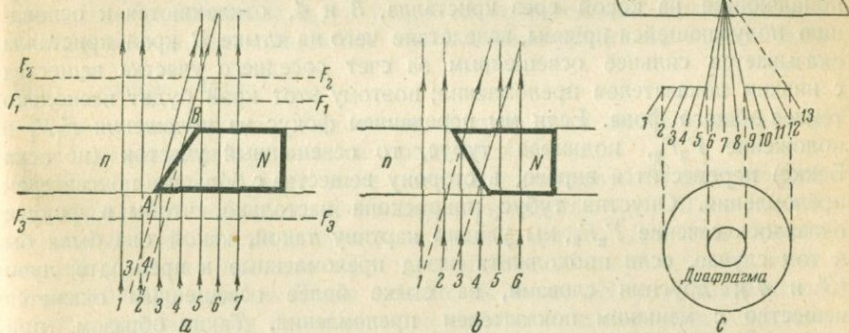


Рис. 523. Схема появления полоски Бекке в трех возможных случаях.

Верхний николь располагается в самой нижней части тубуса микроскопа. Он вделан в оправу и может выдвигаться вместе к нему в сторону (перпендикулярно к оси микроскопа) в том случае, когда желательно сделать наблюдение без анализатора. У большинства поляризационных микроскопов анализатор может, кроме того, поворачиваться около оси микроскопа на  $90^\circ$ . Этим поворотом достигается смена скрещенного положения николей на параллельное.

Для получения сильно сходящегося пучка лучей над коллектором вводится особая линза (линза Лазо). Она может быть поднята вместе с поляризатором до самого препарата. Для работы с тонкими препаратами в сходящемся свете часто бывает необходимо возможно ближе подвести объектив к объекту, т. е. пользоваться большими увеличениями (короткофокусными объективами).

Для наблюдения интерференционных фигур в сходящемся свете в тубус вводится добавочная линза *B* — так называемая линза Берта

плоскостью препарата в общем случае дают эллипс. В произвольном сечении индикатрисы оси этого эллипса  $Ng'$  и  $Np'$  не будут отвечать главным показателям преломления кристалла.

Итак, в препарате из анизотропного вещества в любом зерне для лучей, падающих нормально к плоскости препарата, имеются два неодинаковых по величине показателя преломления; определению одного из них будет мешать другой. Во избежание всевозможных неудобств необходимо избавиться от одного показателя преломления. Этого можно достигнуть, ставя испытуемое зерно на погасание при скрещенных николях и выключая затем анализатор.

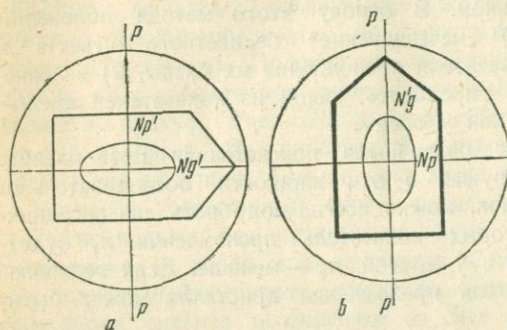


Рис. 524.

$a$  — определение оси  $Np'$ ,  $b$  — определение оси  $Ng'$ .

В случае, когда с направлением колебаний в поляризаторе  $pp'$  совпадает меньшая ось эллипса  $Np'$ , преломление света определяется только показателем  $Np'$ . Пусть в нашем примере  $Np' = 1.448$ , а жидкость имеет показатель преломления 1.452. В этом случае, поставив кристалл так, как показано на рис. 524,  $a$ , мы будем наблюдать картину, отвечающую оси  $Np'$ , т. е. рельеф будет слабым, отрицательным (кристалл будет казаться расположенным ниже уровня жидкости). Полоска Бекке будет при поднятии тубуса перемещаться от кристалла к жидкости.

В положении (рис. 524,  $b$ ) мы увидим картину, отвечающую оси  $Ng'$  ( $Ng' = 1.489$ ). Кристалл будет иметь сильный рельеф. Полоска Бекке при поднятии тубуса будет перемещаться от жидкости к кристаллу.

Наибольший показатель преломления  $Ng'$  всегда больше  $Ng'$ , а наименьший показатель преломления  $Np'$  всегда меньше  $Np'$ . Для определения  $Ng'$  и  $Np'$  работу ведем в следующем порядке: приготовив препарат с любой иммерсионной жидкостью, например жидкость с показателем преломления 1.452, ставим зерно на крест нитей. Затем, выдвинув анализатор, поворачиваем столик до затемнения зерна. Выдвинув анализатор, наблюдаем полоску Бекке. В нашем примере оказывается, что первый показатель преломления меньше, чем у жидкости. Тогда вдвигаем анализатор и поворачиваем столик до нового затемнения зерна (через  $90^\circ$ ). Вновь выводим анализатор и наблюдаем полоску Бекке. Оказалось, что второй показатель преломления кристалла больше, чем у жидкости. Следовательно,  $Ng'$  больше, чем 1.452. Приготавливаем новый препарат, взяв жидкость с большим показателем преломления. Если в этом препарате оказалось, что у первого попавшегося зерна оба показателя преломления меньше, чем у жидкости, то ставим на крест второе зерно в том же препарате и вновь определяем

на нем для обеих темнот направление движения полоски Бекке. Так поступаем для ряда зерен (5—10), определяя каждый раз оба показателя.

Если хотя бы в одном из 10 случаев один из показателей преломления окажется больше, чем у жидкости, то это значит, что  $Ng$  кристалла больше, чем у жидкости, а во всех остальных зернах мы попадали на разрезы, у которых  $Ng'$  оказывался меньше, чем показатель преломления жидкости. Следовательно, в этом случае нужно переходить к жидкости с еще большим показателем преломления.

Так поступаем до тех пор, пока, как и в случае оптически изотропных кристаллов, не попадем в интервал между двумя соседними эталонными жидкостями.

После того как определен максимальный показатель преломления, переходим к определению минимального. Рассуждаем так же, как и в предыдущем случае, учитывая только, что теперь мы ищем самый малый показатель преломления.

После того как определены  $Ng$  и  $Np$ , можно приступить к определению среднего показателя преломления  $Nm$ . При измерении среднего показателя преломления нам приходится иметь дело с разрезами эллипсоида:  $Ng'Np'$  (где  $Np'$  весьма близко к  $Nm$ , т. е. в пределе с разрезом  $Ng'Nm$ ) и  $Ng'Np'$  (где  $Ng'$  весьма близко к  $Nm$ , т. е. в пределе с разрезом  $NmNp'$ ).

Если угол оптических осей и знак индикатрисы не известны, то первый препарат изготовляем с жидкостью, показатель преломления которой приблизительно равен

$$\frac{Ng + Np}{2}$$

В ней мы ищем такие зерна, оба показателя преломления которых меньше или больше, чем показатель преломления взятой жидкости. Делаем это обычным способом: сначала ставим кристалл в положение погасания; затем, выведя анализатор, наблюдаем полоску Бекке; наконец, поворачиваем его в положение второго погасания (через  $90^\circ$ ) и вновь наблюдаем полоску.

Для большинства зерен при этом оказывается, что один показатель больше, а второй меньше, чем у жидкости. Такие зерна во внимание не принимаем и переходим к наблюдению на следующем зерне, поставив его предварительно на крест нитей. В конце концов, нам удастся найти зерно, для которого полоска Бекке движется в одну сторону для обоих показателей преломления.

Мы имеем разрез  $Ng'Np'$ . Это значит, что не только  $Ng'$ , но и  $Np'$  больше (или меньше) показателя преломления взятой жидкости, а  $Np'$  заведомо меньше  $Nm$ . Следовательно,  $Nm$  тоже больше этой величины. Переходим к следующей жидкости с большим (или меньшим) показателем и продельваем то же самое. В конце концов, и для  $Nm$  мы попадем в интервал между двумя соседними жидкостями.

Определив все три показателя преломления кристалла по формуле

$$i_g V = \sqrt{\frac{\frac{1}{N_p^2} - \frac{1}{N_m^2}}{\frac{1}{N_m^2} - \frac{1}{N_g^2}}}$$

(стр. 350), можно узнать знак индикатрисы и вычислить угол оптических осей.

**Определение „осности“ и оптического знака кристаллов коноскопическим методом.** Для наблюдения интерференционной фигуры тонкого препарата кристалла в сходящемся свете нужно ввести линзу Лазо и поднять ее, как можно выше, чтобы она была, по возможности, под самым препаратом.

Диафрагмы над и под поляризатором должны быть открыты, как можно шире. Наблюдение ведется в скрещенных николях, со включен-

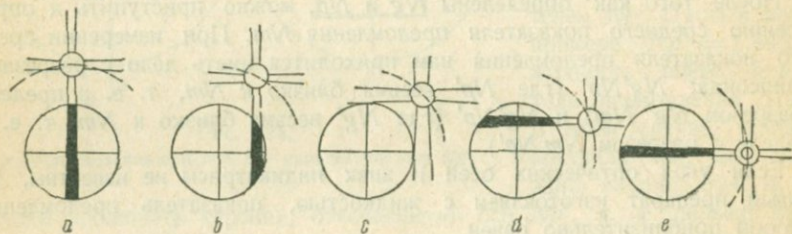


Рис. 525. Схема движения в поле зрения балки интерференционной фигуры одноосного кристалла, при вращении столика микроскопа.

ной линзой Бертрана. Более мелкая, но зато более четкая фигура получается, если удалить окуляр и выключить линзу Бертрана. В обоих случаях мы видим не самый кристалл, а интерференционную картину, получающуюся в фокусе объектива.

Хорошую интерференционную фигуру в сходящемся свете удается видеть только в том случае, когда размер зерна достигает по крайней мере  $1/4$  поля зрения и когда в поле зрения нет других зерен.

Если оптическая ось одноосного кристалла не попадает в поле зрения, то при вращении видно, как темная ветвь креста (балка) движется параллельно вертикальной нити окуляра (рис. 525, a) до исчезновения (рис. 525, c). Вслед за этим появляется вторая ветвь, движущаяся вниз параллельно горизонтальной нити (рис. 525, d, e).

Знак одноосной индикатрисы определяется удобнее всего в разрезах, перпендикулярных оптической оси. На рис. 526, a схематически показана интерференционная фигура одноосного положительного кристалла, на рис. 526, b — отрицательного. Вблизи центра темного креста указана ориентировка эллиптических сечений индикатрисы для лучей, идущих наклонно к оптической оси. Если в прорез тубуса вдвинуть гипсовую пластинку, которая при ортоскопическом наблюдении дает в скрещенных николях красный цвет первого порядка (ориентировка эллипсоида на ней

указана), то легко видеть, что в *I* и *III* квадрантах для случая *a* наложение осей будет согласным, т. е. произойдет повышение интерференционной окраски. В квадрантах *II* и *IV* большая ось эллиптического сечения индикатрисы кристалла совпадает с меньшей осью индикатрисы гипсовой пластинки (несогласное наложение), а поэтому при исследовании тонких пре-

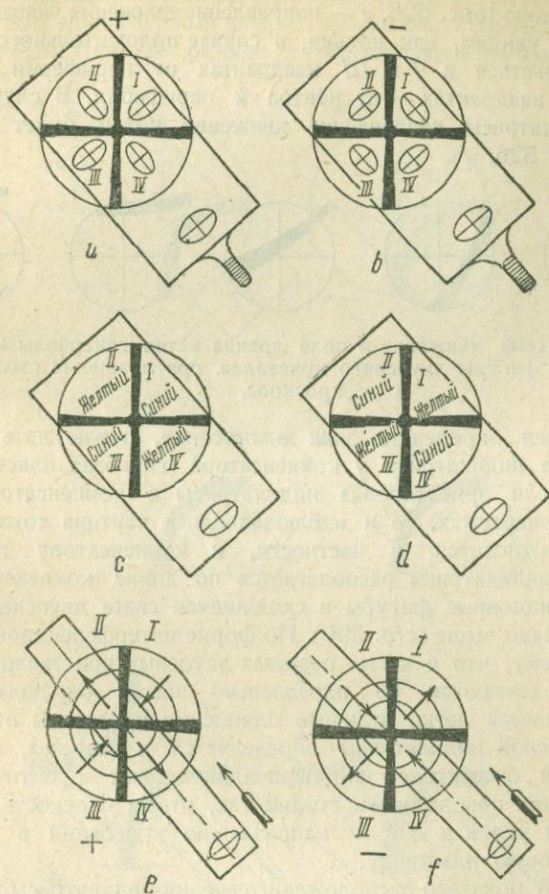


Рис. 526. Определение знака у одноосных кристаллов.

паратов будет наблюдаться понижение интерференционной окраски. Гипсовая пластинка, в случае незначительного увеличения разности хода, изменяет фиолетовый цвет на синий, а в случае незначительного уменьшения — на желтый. Итак, расположение цветов вблизи темного креста будет следующим: в случае положительного одноосного кристалла, квадранты *I* и *III* будут окрашены в синий цвет, а квадранты *II* и *IV* — в желтый (рис. 526, *c*), в случае же отрицательного кристалла (рис. 526, *d*) расположение цветов будет обратным. Если препарат толст или двупреломление кристалла велико, то цвет-

ных колец на интерференционной фигуре будет много. В этом случае пользоваться гипсовой пластинкой неудобно, так как при большом изменении разности хода трудно заметить, куда именно переместились интерференционные кольца. Здесь следует воспользоваться кварцевым клином или тонкой слюдяной пластинкой ( $\frac{1}{4}\lambda$ ). Вдвигая клин в прорезь тубуса микроскопа (рис. 526, *e* — направление движения указано большой стрелкой), мы увидим, как кольца, в случае положительного кристалла, будут передвигаться в *I* и *III* квадрантах от периферии к центру, а во *II* и *IV* квадрантах — от центра к периферии. В случае отрицательной индикатрисы направление движения колец будет противоположным (рис. 526, *f*).



Рис. 527. Схема движения в поле зрения ветви гиперболы интерференционной фигуры двусосного кристалла, при вращении столика микроскопа.

Прежде, чем определять знак эллипсоида, нужно дать себе отчет в ориентировке индикатрисы у компенсатора (гипсовая пластинка, клин и т. п.), и если ориентировка индикатрисы в компенсаторе обратна указанной на чертежах, то и наблюдающаяся картина тоже будет обратной. Это относится, в частности, к компенсатору Берека, где большая ось индикатрисы располагается по длине компенсатора.

Интерференционные фигуры в сходящемся свете двусосных кристаллов были описаны выше (стр. 390). По форме интерференционных фигур, а также и потому, что в косых разрезах двусосных кристаллов ветви гиперболы передвигаются не параллельно нитям окулярного креста (рис. 527), удастся легко отличить одноосные кристаллы от двусосных.

Знак двусосной индикатрисы определяется в разрезах, перпендикулярных острой биссектрисе или перпендикулярных к оптической оси. В обоих случаях поворачиваем столик так, чтобы плоскость оптических осей была под углом в  $45^\circ$  к направлению колебаний в николях, и вдвигаем гипсовую пластинку.

На рис. 528 показано расположение сечений индикатрисы на выпуклой и вогнутой сторонах ветви гиперболы: а) для двусосного положительного и б) для двусосного отрицательного кристаллов. На рис. 528, *c*, *d*, показано для этих же случаев расположение цветов после введения гипсовой пластинки. Если вместо гипсовой пластинки пользоваться кварцевым клином, то при его вдвигании цветные линии, в случае положительной индикатрисы, будут двигаться, как показано на рис. 528, *e*, т. е. от оптической оси в сторону вогнутости гиперболы к периферии поля зрения и от периферии к центру поля зрения в квадрантах, в которых нет оптических осей. Обратное движение линий будет наблюдаться в случае отрицательной двусосной индикатрисы (рис. 528, *f*). Из вышесказанного ясно, как отличить одноосные кристаллы от двусосных.

Надо указать еще на отличие оптически изотропных кристаллов от анизотропных, т. е. кристаллов кубической сингонии от всех остальных. Кубические кристаллы характеризуются отсутствием двойного лучепреломления. Если в препарате имеются зерна, которые при вращении между скрещенными николями остаются темными, то могут быть два случая:

- 1) либо это произвольный разрез кристалла кубической сингонии,
- 2) либо — изотропный разрез оптически анизотропного кристалла.

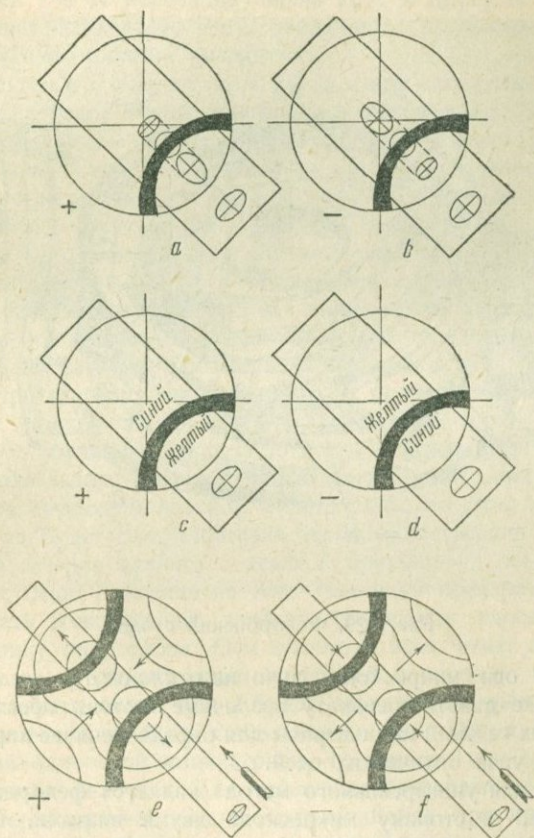


Рис. 528. Определение знака у двuosных кристаллов.

Если удалось получить интерференционную картину, то кристаллы анизотропны; в противном случае кристаллы принадлежат к кубической сингонии.

**Универсальный метод Федорова.** Принцип метода. Федоровский столик.

В обычном шлифе горной породы или в иммерсионном препарате часто не удается подыскать зерно с характерным сечением индикатрисы. Даже в более благоприятном случае, когда нужное сечение найдено,

не всегда удается измерить угол оптических осей и знак индикатрисы (например, в сечении, перпендикулярном к биссектрисе угла оптических осей, большего  $70^\circ$ ). Федоровский метод дает возможность производить такого рода определения почти на каждом зерне. Принцип метода состоит в следующем: препарат *P* (рис. 529) помещается между стеклянными полушариями *C* так, чтобы исследуемое зерно оказалось в центре шара. В полученной оптической системе, независимо от угла наклона препарата

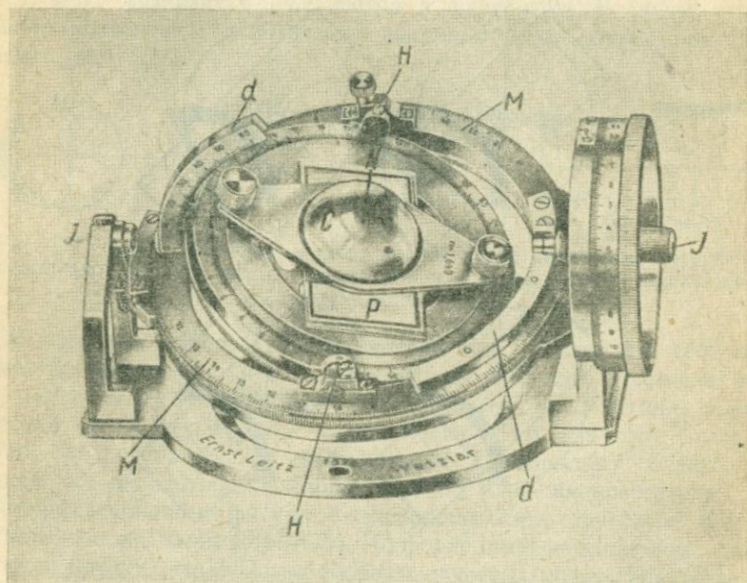


Рис. 529. Федоровский столик.

к оптической оси микроскопа, лучи не отклоняются от своего пути. Возможность же давать препарату различные наклоны обеспечивает нахождение нужных сечений индикатрисы для определения ее характера (осности), знака и угла оптических осей.

Прибором для универсального метода является федоровский столик, привинчиваемый к столику микроскопа двумя винтами. Столик имеет четыре оси вращения. Ось *N* перпендикулярна к плоскости препарата, ось *H* лежит в плоскости препарата. Вся внутренняя часть столика вместе с цапфами оси *H*, сегментами и препаратом может вращаться в плоскости круга *M* (ось *M*). Последний может быть наклонен около оси *I*, располагающейся всегда перпендикулярно к оптической оси микроскопа. Кроме того, универсальный столик может вращаться с предметным столиком микроскопа (ось *A*). Все эти оси должны пересекаться в одной точке внутри препарата. Фирмы, выпускающие универсальные федоровские столики, гарантируют необходимую точность. Измерения углов поворота около каждой из осей производятся по соответствующим лимбам. Лимб оси *H* представляет собой две дужки

с градусными делениями. Эти дужки на шарнирах укреплены на кольце *M*. Они приподнимаются только для отсчета угла наклона около оси *H*; во время же работы лежат в плоскости кольца *M*. На рис. 529 левая дужка поднята, правая опущена.

Исходному (основному) положению универсального столика отвечает следующее расположение осей: оси *N*, *M* и *A* совпадают между собой и с оптической осью микроскопа и перпендикулярны к плоскости препарата; оси *I* и *H* перпендикулярны друг к другу и к оптической оси микроскопа; направление оси *I* совпадает с направлением колебаний одного из николей (обычно анализатора).

Определение характера (осности) индикатрисы. Для исследования на федоровском столике препарат должен быть установлен таким образом, чтобы испытуемое кристаллическое зерно оказалось на кресте нитей. Если при вращении препарата в плоскости столика микроскопа исследуемое зерно при скрещенных николях просветляется и вновь темнеет, то кристалл оптически анизотропен. Если же оно остается темным, то возможны два случая: кристалл или оптически изотропен, либо анизотропен, но плоскость препарата совпадает с изотропным сечением. В последнем случае, наклоняя препарат около осей *I* и *H* и вращая столик около оси *A*, всегда удастся наблюдать чередование просветления и потемнения зерна и тем самым констатировать его анизотропию. Изотропные же кристаллы при любых наклонах препарата остаются темными.

В случае анизотропного сечения испытуемое зерно при повороте около *A* на  $360^\circ$  будет четыре раза погасать и четыре раза просветляться, так как произвольным сечением индикатрисы будет эллипс. Если имеем эллиптическое сечение одноосной индикатрисы, то одна из осей этого эллипса всегда будет *Nm*. Поставив зерно на погасание, мы совместим одну из осей сечения эллипса с осью *I*, другую — с осью *H*. Предположим, что с осью *I* совмещена *Nm*. Наклоняя препарат около оси *I*, будем получать всевозможные сечения эллипсоида плоскостью, параллельной столику микроскопа. Оси эллипсов всех этих сечений всегда будут совпадать с направлениями колебаний в николях, и поэтому при наклонах препарата около оси *I* будет сохраняться темнота. Если же с осью *I* первоначально была совмещена не ось *Nm*, а ось эллиптического сечения одноосной индикатрисы, то темнота при вращении около оси *I* сохраняться не будет. Для одноосных кристаллов в общем случае будет характерно наличие одной, сохраняющейся при вращении около оси *I*, темноты и другой, не сохраняющейся. В частном же случае, когда плоскость препарата проходит через ось вращения индикатрисы, две темноты будут сохраняться.

В двuosном кристалле в общем случае не будет наблюдаться сохраняющихся темнот, но в частных случаях, когда с плоскостью препарата совпадают оси симметрии индикатрисы *Ng*, *Nm* или *Np*, одна или две темноты будут сохраняться при наклонах столика около оси *I*. Чтобы отличить одноосный кристалл от двuosного, В. В. Никитин рекомендует поступать следующим образом. Устанавливаем столик в основное положение. Вращаем препарат около оси *N* до положения наибольшего потемнения зерна (положение первой темноты). Отпускаем винт *I* и

наклоняем столик около оси  $I$  в ту и другую стороны на углы до  $50-60^\circ$ , следя за тем, сохраняется ли полученная темнота или нарушается (это первая темнота).

Совмещаем снова ноль нониуса с нулем лимба оси  $I$ . Закрепляем винт  $I$  и поворачиваем около оси  $N$  до второго положения темноты, т. е. на  $90^\circ$ , в ту или другую сторону относительно положения первой темноты (положение второй темноты). Снова отпускаем винт  $I$ . Наклоняя около оси  $I$  на такие же углы, следим, сохраняется ли полученная темнота или зерно временами освещается (это вторая темнота).

„Здесь возможны три случая (излагаем по В. В. Никитину):

I. Ни одна темнота не сохраняется — кристалл двуосен.

II. Одна темнота сохраняется, другая пропадает. — Исследуем первую, т. е. ту, которая сохраняется; для этого ставим индекс внутреннего столика на отсчет по лимбу кольца  $N$ , при котором темнота сохранялась (если записывались отсчеты положения темноты). Опускаем винт  $A$  и поворотом около  $A$  в ту или другую сторону устанавливаем ось  $I$  под углом в  $45^\circ$  к основному положению. Отпускаем винт  $I$  и наклоняем столик около  $I$  на углы до  $50-60^\circ$  в каждую сторону, наблюдая за изменением интерференционных цветов. При повороте столика около оси  $A$  на  $45^\circ$  исследуемое зерно ярко освещается. При вращении вокруг оси  $I$  в характере изменения интерференционных цветов может быть три случая:

1) зерно остается освещенным при всех положениях; ни наступления темноты в некоторых положениях, ни значительного понижения цветов и потемнения при крайних наклонах (до  $60^\circ$ ) не наблюдается — кристалл двуосен. С осью  $I$  совмещена или ось  $Ng$  или  $Np$ , но не  $Nm$ ;

2) при наклонении столика наблюдаем два положения темноты, разделенных промежутком нового освещения зерна — кристалл двуосен. С осью  $I$  совмещена ось  $Nm$ ;

3) при наклонении столика наблюдается темнота (в одном положении) или, по крайней мере, при крайних наклонениях столика (до  $60^\circ$ ) наблюдается понижение цветов до серого цвета. Отпускаем винт  $M$  и поворотом кольца  $M$  ставим ось  $H$  в основное положение.

Ось  $I$  — также в основном положении. Закрепляем винт  $M$ . Поворотом препарата около оси  $N$  приводим его к тому положению темноты, когда она сохраняется. Отпускаем винт  $I$  и, наклоняя около оси  $I$ , убеждаемся, что это действительно имеет место. Отпускаем винт  $H$  и наклоняем около  $H$  в ту или другую сторону на угол от  $40$  до  $50^\circ$ . Закрепляем  $H$ . Отпускаем винт  $M$  и поворотом всего кольца  $M$  приводим препарат к одной темноте, затем — к другой, наблюдая каждую при наклонении около оси  $I$ , сохраняется она или нарушается.

При этом возможны следующие два варианта:

а) ни одна темнота не сохраняется — кристалл двуосен,

в) одна темнота сохраняется — кристалл одноосен.

Последний прием (наклонения около оси  $H$  и т. д.) можно применить и непосредственно после того, как убедимся, что одна темнота сохраняется, а другая нарушается, не прибегая к повороту столика около оси  $A$  на угол  $45^\circ$ .

III. Обе темноты сохраняются. Отпускаем винт  $M$  и поворотом сто-

лика около оси  $M$  ставим ось  $H$  под углом  $45^\circ$  к оси  $I$ . Закрепляем  $M$ , поворотом около  $N$  приводим исследуемое зерно к темноте. Отпускаем винт  $H$  и наклоняем препарат около оси  $H$  на угол от  $40$  до  $50^\circ$ . Закрепляем  $H$ . Дальше поступаем так же, как в заключении операции II, т. е. поворотом около  $M$  достигаем одной и другой темноты и испытываем при наклонении около оси  $I$  в обе стороны, сохраняется ли она или нарушается:

- 1) ни одна темнота не сохраняется — кристалл двуосен,
- 2) одна темнота сохраняется — кристалл одноосен<sup>1</sup>.

Определение положений главных сечений индикатрисы, знака и угла оптических осей. Как говорилось выше, если кристаллическое зерно, находящееся в центре поля зрения при вращении столика около оси  $I$  остается темным, то это значит, что с плоскостью симметрии микроскопа совмещена плоскость симметрии индикатрисы. В общем случае сечения двуосной индикатрисы этого наблюдаться не будет. Зерно, установленное предварительно на темноту, при наклонах столика около оси  $I$  будет просветляться. Чтобы совместить плоскость симметрии индикатрисы с плоскостью симметрии микроскопа, необходимо совместить ось симметрии индикатрисы ( $Ng$ ,  $Nm$  или  $Np$ ) с осью  $I$  федоровского столика, наклонив соответствующим образом препарат. Этот наклон осуществляется поворотами препарата около осей  $N$  и  $H$ .

Поступаем следующим образом: столик устанавливаем в основное положение, вращая препарат около оси  $N$ , ставим зерно на темноту и наклоняем столик около оси  $I$  на угол до  $60^\circ$ . Если темнота нарушается, то поворачиваем препарат около оси  $H$  до затемнения зерна и наклоняем столик около оси  $I$  в противоположную сторону. Если темнота сохраняется, плоскость симметрии найдена, если же зерно просветляется, то, не меняя наклона относительно оси  $I$ , поворачиваем препарат около  $N$  до затемнения и вновь повторяем только что описанные операции, поворачивая препарат около осей  $I$ ,  $H$ , затем около  $I$ ,  $N$ , снова около  $I$ ,  $H$  и т. д.

Проделав это несколько раз, в конце концов удастся добиться сохраняющейся темноты, т. е. найти плоскость симметрии индикатрисы. После того, как эта плоскость найдена, необходимо убедиться, не лежат ли в ней оптические оси; другими словами, не является ли она плоскостью  $NgNp$ , т. е. не совмещена ли с осью  $I$  ось  $Nm$ <sup>1</sup>. Для этого, не меняя наклона около осей  $N$  и  $H$ , поворачиваем столик около оси  $A$  на  $45^\circ$ . Теперь ось  $I$  находится под углом  $45^\circ$  к плоскостям колебания лучей света в николях. Медленно поворачиваем препарат около оси  $I$  в обе стороны до предела, наблюдая все время изменения интерференционной окраски испытуемого зерна. Если действительно с осью  $I$  столика совмещена ось  $Nm$  кристалла и оптические оси индикатрисы лежат в пределах возможного угла наклона столика, то при известном наклоне препарата около оси  $I$  испытуемое зерно станет темным, при-

<sup>1</sup> Строго говоря, полной темноты в этом случае добиться невозможно, вследствие конической рефракции. Под „темнотой“ здесь следует разуметь наиболее низкую интерференционную окраску.

чем эта темнота будет сохраняться при вращении около оси  $A$ . В этом случае берем отсчет по лимбу  $I$ , он соответствует месту выхода оптической оси индикатрисы. Продолжая наклонять столик в ту же сторону, а затем — в другую, можно обнаружить также вторую оптическую ось. Разность отсчетов по лимбу  $I$  будет соответствовать углу  $2V$  кристалла.

Часто в кристаллах с большим углом оптических осей с оптической осью микроскопа может быть совмещена лишь одна из оптических осей индикатрисы; вторую ось в этом случае приходится отыскивать графически с помощью сетки Вульфа.

После того, как найдена ось симметрии индикатрисы и произведено испытание на нахождение в ней оптических осей, берутся отсчеты по осям  $N$  и  $H$ , и универсальный столик вновь ставится в основное положение. Препарат поворачивается около оси  $N$  до второго затемнения, и отыскивается по той же системе вторая плоскость симметрии индикатрисы. Результаты измерения записываются в форме таблицы (табл. 56) и наносятся на стереографическую сетку (рис. 530).

Таблица 56

Результаты измерения оптических констант кристалла на федоровском столике

Отсчеты по осям	1-я темнота	2-я темнота
$N$ . . . . .	$16^\circ$	$105^\circ$
$H$ . . . . .	$10^\circ$ (пр.)	$14^\circ$ (лев.)
$I_1$ . . . . .	$340^\circ$	—
$I_2$ . . . . .	$48^\circ$	—

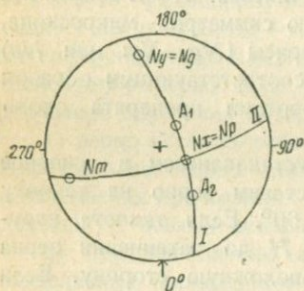
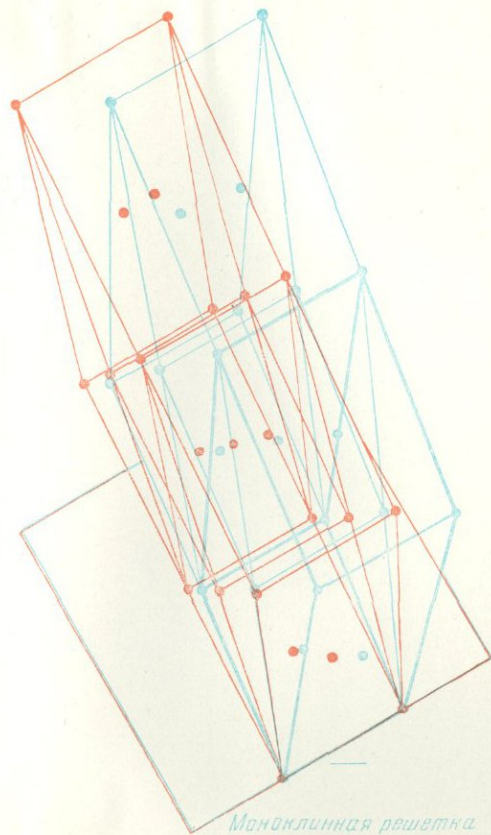
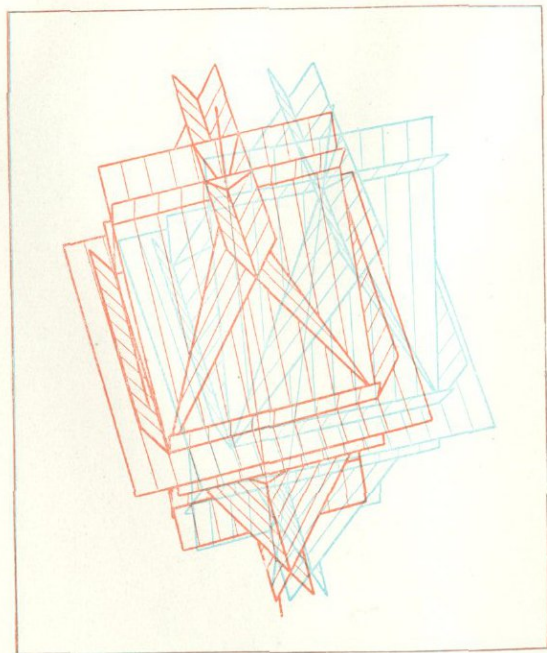


Рис. 530. Стереографическая проекция оптической индикатрисы.

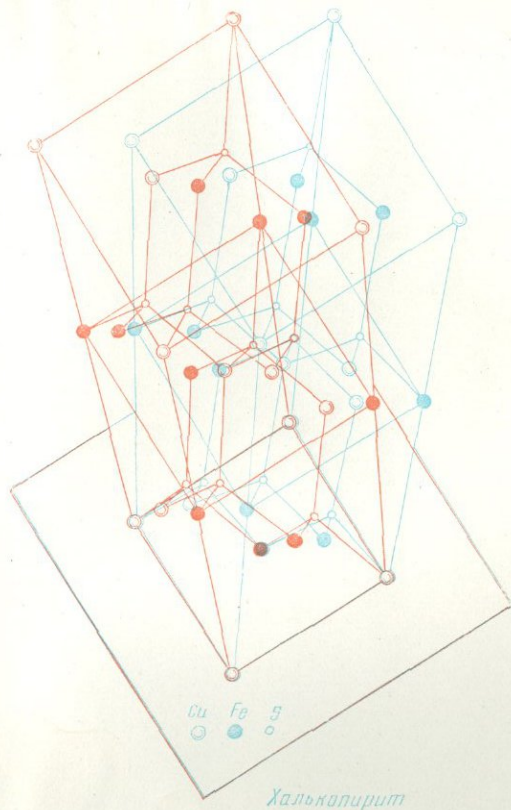
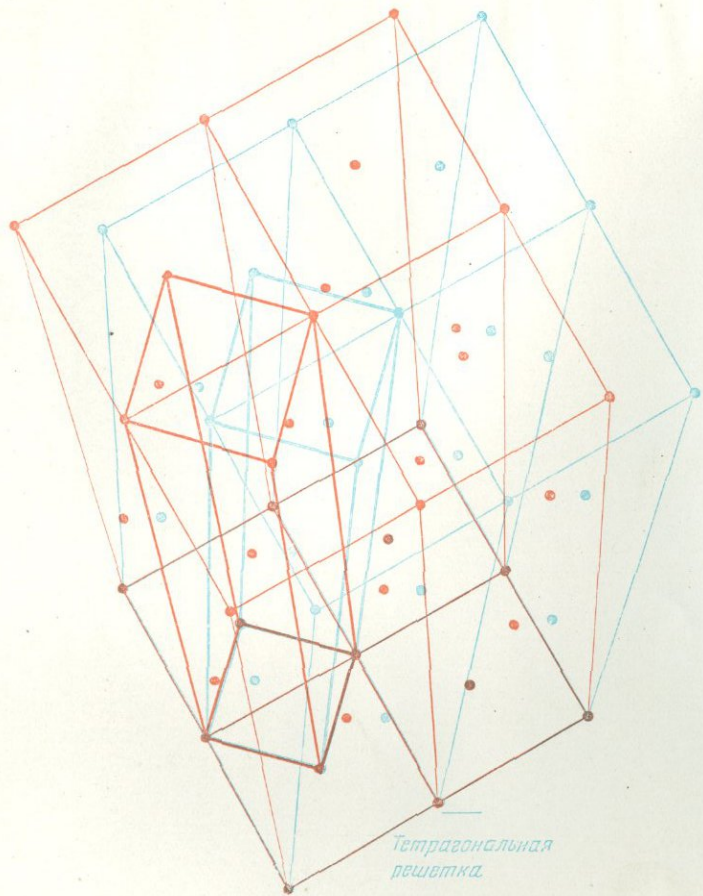
За плоскость проекции выбирается плоскость препарата. В точке пересечения двух дуг  $I$  и  $II$  (соответствующих плоскостям симметрии индикатрисы) проходит одна из осей  $Ng$  или  $Np$ , — обозначим ее через  $Nx$ .

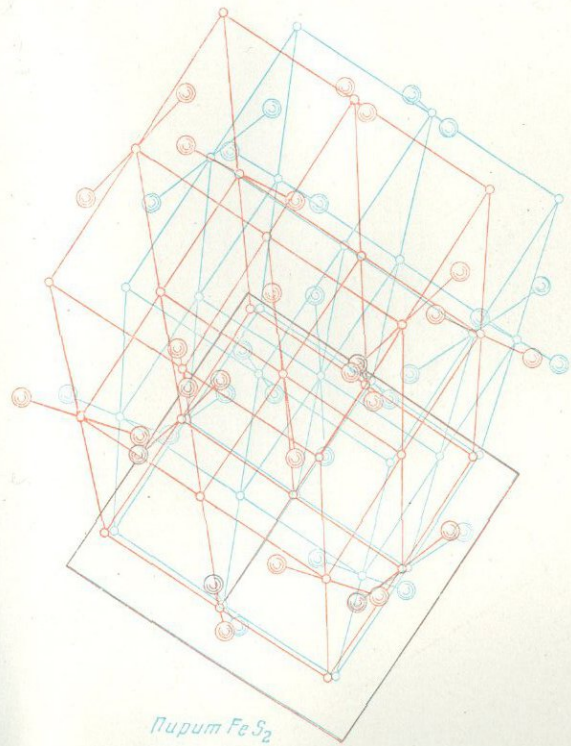
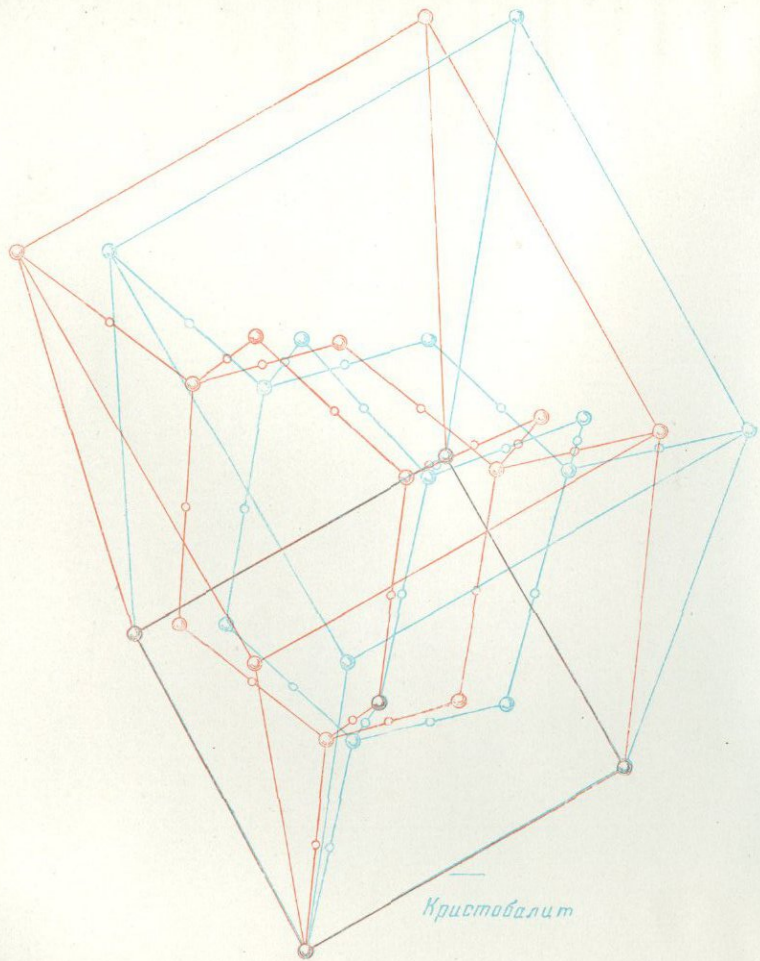
На расстоянии  $90^\circ$  от нее в плоскости симметрии  $I$  проходит вторая ось —  $Ny$ . Место нахождения оси  $Nm$  определяется полюсом дуги  $I$ .

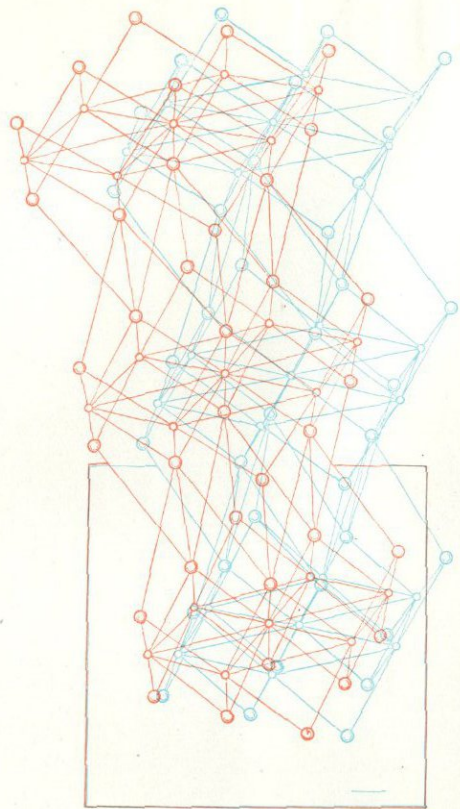
Зная места выходов осей  $Nx$ ,  $Ny$  и  $Nm$ , нетрудно определить наименование первых двух. Совмещаем, прежде всего, с оптической осью микроскопа ось  $Nx$ , так как она ближе всего расположена к нормали препарата. В плоскости, параллельной столику микроскопа, теперь расположены  $Ny$  и  $Nm$ . Поворачиваем столик так, чтобы ось  $Ny$  совпала по направлению с осью компенсатора, который вводим в прорез тубуса микроскопа. С помощью компенсатора, обычным способом (см. выше) определяем знак зоны, т. е., другими словами, находим, который из двух показателей преломления больше:  $Ny$  или  $Nm$ . Если  $Ny > Nm$ , то  $Ny = Ng$ , и кристалл, индикатриса которого изображена в стереографической проекции на рис. 530, оптически отрицателен. Аналогичным способом определяется также знак одноосных кристаллов.



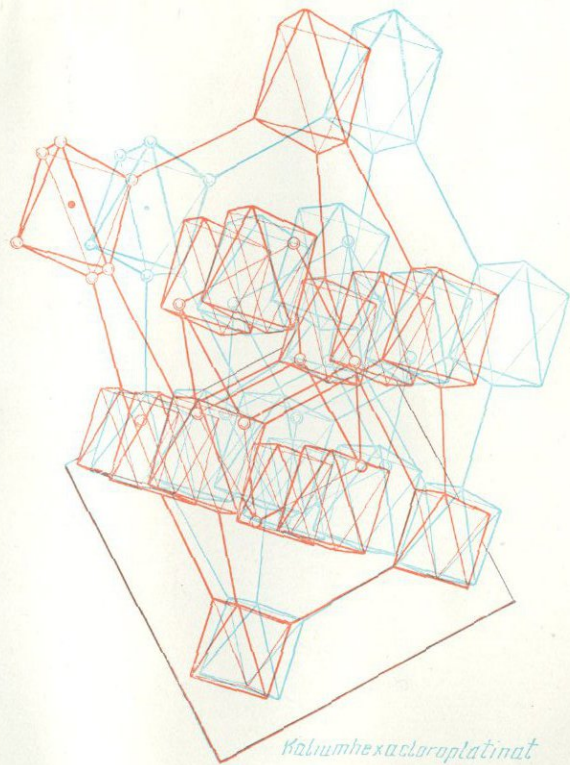
Моноклиническая решетка







*Cadmiumjodid*



*Kaliumhexachloroplatinat*

## ПРЕДМЕТНЫЙ И ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛИ

Автоколлимация . . . . .	433	Бертен . . . . .	387
Адапторы . . . . .	316	Бинарное соединение . . . . .	206
Азотнокислый аммоний . . . . .	31	Бинормаль . . . . .	344
Азотнокислый калий-кобальт . . . . .	231	Бирадиаль . . . . .	344
Азоксифенотол (Р) . . . . .	416	Большая ось эллипсоида . . . . .	343
✓ Алмаз . . . . . 9, 19, 205, 251, 283, 359		Большой круг сетки . . . . .	447
Алмаза двойники . . . . .	142	Борн . . . . .	241, 245
Алмазный закон . . . . .	142	Борнитрид . . . . .	207
Альбит . . . . .	113, 114	Бравэ А . . . . .	158
Альбита двойник . . . . .	139	Брегг . . . . .	201—203
Альбитовый закон . . . . .	141	Бразильский закон . . . . .	142, 143
Аммоний-магний фосфорнокис- лый . . . . .	117, 118	Бриджмен . . . . .	29, 52, 53
Аммоний хлористый . . . . .	135	Броквей . . . . .	247
Амплитуда . . . . .	336, 372	Брюстер . . . . .	337
Амфиболы . . . . .	238	Булька корунда . . . . .	53, 54
Анализатор . . . . .	337, 462, 463	Валетон . . . . .	47
Аналогичный полюс . . . . .	275	Ван-дер-ваальсовская связь . . . . .	232
Анальцим . . . . .	238	Вазашерна . . . . .	209
Анизотропия . . . . .	261	Вант-Гофф . . . . .	34
Анортогональность . . . . .	171	Везувиан . . . . .	121
Антизоморфия . . . . .	218	Вейсс . . . . .	89, 96
Антилогичный полюс . . . . .	275	Вектор . . . . .	265
Ангимонил-калий виннокислый . . . . .	116	Вернейль . . . . .	52, 53
Аятимонил-стронций винокислый . . . . .	129	Винная кислота . . . . .	114, 359
Антрацен . . . . .	251, 254	Винтовая ось . . . . .	154, 195
Апатит . . . . .	130, 277	— — бесконечного порядка . . . . .	261
Драгонита двойники . . . . .	140, 142, 283	Висмут . . . . .	30
Ассиметричная дисперсия . . . . .	363	Вицинали . . . . .	137, 138
Ассиметричные фигуры . . . . .	68	Вициналоиды . . . . .	137
Астеризм . . . . .	51	Влияние вязкости . . . . .	45
Атомная теплоемкость . . . . .	18	— примесей . . . . .	44
Атомный номер . . . . .	8	— температуры . . . . .	44
Атомный объем . . . . .	251	Внутренняя коническая рефрак- ция . . . . .	356, 355
Ацетилен . . . . .	251	Внутренняя энергия . . . . .	16
Бавенский закон . . . . .	140, 141	Водородная связь . . . . .	247
Базоцентрированная решетка . . . . .	159, 161	Возгонка . . . . .	40
Барлоу . . . . .	175, 208	Волластон . . . . .	429, 430
Бартолин Э . . . . .	59, 338	Волокнистая текстура . . . . .	420
Бензол . . . . .	251, 254	Волочение . . . . .	424
Бензохинон . . . . .	251, 256	Вращательные направления . . . . .	263
Бекке . . . . .	463	Вращение молекул . . . . .	259
Белов Н. В . . . . .	229	— плоскости поляризации . . . . .	339, 393
Бенитоит . . . . .	128, 238	Вульф Г. В. . . . .	61, 201, 445, 447
Берилл . . . . .	131, 238	Вульфенит . . . . .	119

Вуртцит . . . . .	206	Грин . . . . .	320
Вустер . . . . .	366	Гринокит . . . . .	130
Вытянутый эллипсоид . . . . .	344	Гросс . . . . .	420
Вычисление кристаллов . . . . .	455—457	Гросс и Мёллер . . . . .	52
Вюльфинг . . . . .	438	Гроссуляр . . . . .	136
Галолин А. . . . .	82, 85	Грот П. . . . .	173
Гайдингер . . . . .	406	Группа высшая . . . . .	85
Галоидные соединения серебра. . . . .	215	— переносов . . . . .	195
Гамильтон . . . . .	355	— точечная . . . . .	77—84
Гаюн Р. Ж. . . . .	87, 151	Гук . . . . .	320
Гексабромбензол . . . . .	251	Гюггис . . . . .	247
Гексагональная кладка . . . . .	225	Гюйгенс . . . . .	11, 59, 346
Гексагонально-дипирамидальный класс . . . . .	130, 149	Двойная поверхность . . . . .	342
Гексагонально-пирамидальный класс . . . . .	129, 149	Двойники . . . . .	138
Гексагонально-трапецоэдрический класс . . . . .	129, 149	— коленчатые . . . . .	140, 142
Гексаметилбензол . . . . .	251, 255	— полсинтетические . . . . .	139, 141
Гексапараллелоэдр . . . . .	167	Двойниковые элементы . . . . .	139
Гексатетраэдр . . . . .	109, 110, 150	Двойное лучепреломление . . . . .	338, 340
Гексатетраэдрический класс . . . . .	134, 150	Двулистник . . . . .	411
Гексахлорбензол . . . . .	251	Двумерный кристалл . . . . .	414
Гексоктаэдр . . . . .	109, 110, 150	Двуосные кристаллы . . . . .	344
Гексоктаэдрический класс . . . . .	135, 150	Двухкомпонентная система . . . . .	30
Гельмольтц . . . . .	23	Дебай . . . . .	428
Гептапараллелоэдр . . . . .	167	Декарат . . . . .	332
Герман и Моген . . . . .	83	Делоне Б. Н. . . . .	172
Гетервалентный изоморфизм . . . . .	223	Дефектоскоп . . . . .	318
Гетеродесмические кристаллы . . . . .	234	Деформация пластическая . . . . .	175
Гетерополярная связь . . . . .	232, 238	— упругая . . . . .	175
Гессель . . . . .	82	Диагональное положение . . . . .	374
Гиббс . . . . .	23, 27, 35, 47	Диаграмма состояния (фазовая диаграмма) . . . . .	16, 28
Гибсон . . . . .	20	Дигексагон . . . . .	107
Гипс . . . . .	292, 359	Дигексагонально-дипирамидальный класс . . . . .	137, 149
Гиацинтовая поверхность . . . . .	396	Дигексагонально-пирамидальный класс . . . . .	130, 149
Главные оси . . . . .	272	Дидодекаэдр . . . . .	109, 111, 150
— — деформации . . . . .	280	Дидодекаэдрический класс . . . . .	133, 150
— — проводимости . . . . .	288	Диоптаз . . . . .	126
Геономическая проекция . . . . .	457	Дишпирамида гексагональная . . . . .	108, 148, 149
Головка гониометрическая . . . . .	430	— дигексагональная . . . . .	108, 148, 149
Гольдшмидт (гейдельбергский) . . . . .	61, 437, 442	— дитетрагональная . . . . .	108, 147
Гольшмидт В. М . . . . .	174, 209, 212, 220, 221	— дитригональная . . . . .	108, 148, 149
Гомодесмические кристаллы . . . . .	234	— ромбическая . . . . .	106, 146
Гомополярная связь . . . . .	232, 233	— тетрагональная . . . . .	108, 147
Гомополярные вещества . . . . .	233, 248	— тригональная . . . . .	108, 148, 149
Гониометр . . . . .	429	Дисперсионный эффект . . . . .	257
— отражательный . . . . .	59, 60, 429—431	Дисперсия биссектрис . . . . .	363
— прикладной . . . . .	59, 429	— вращения . . . . .	394
— теодолитный . . . . .	60, 62, 437—440	— двупреломления . . . . .	360
Гониометрия . . . . .	429	— показателей . . . . .	360
Горизонтальная дисперсия . . . . .	363	— света . . . . .	358
Градиент потенциала . . . . .	288	— угла оптических осей . . . . .	361
— температуры . . . . .	288	Дитетрагон . . . . .	107
Гранцентрированная решетка . . . . .	159, 161	Дитетрагонально-дипирамидальный класс . . . . .	121, 147
Грань возможная . . . . .	88	Дитетрагонально-пирамидальный класс . . . . .	120, 147
Графит . . . . .	19, 205, 251, 292		

Дитригон . . . . .	107	Игольчатые формы . . . . .	137
Дитригонально-дипирамидальный класс . . . . .	128, 149	Идеальные кристаллы . . . . .	171
Дитригонально-пирамидальный класс . . . . .	125, 148	Идентичность . . . . .	68
Дитригонально-скеленоэдрический класс . . . . .	127, 148	Идиоморфные кристаллы . . . . .	40
Дифенил . . . . .	251, 255	Изовалентный изоморфизм . . . . .	223
Диффузионные потоки . . . . .	45	Изогира . . . . .	391
Дихронизм . . . . .	407	Изогонизм . . . . .	144
Диэдр . . . . .	106, 146	Изоморфизм . . . . .	11, 34, 221, 223
Диэдрический безосный класс . . . . .	115, 146	Изоморфизм с заполнением пространства . . . . .	227
Диэдрический осевой класс . . . . .	114, 146	Изотермическая поверхность . . . . .	291
Диэлектрическая постоянная . . . . .	296	Изохроматическая поверхность . . . . .	386
Длина волны света . . . . .	335	Иммерсионный метод . . . . .	465
Долгота . . . . .	63	Индекс грани . . . . .	89
Доливо-Добровольский В. В. . . . .	169	— ребра . . . . .	91
Доинат . . . . .	13	Индивидуум . . . . .	412
Дополнительные цвета . . . . .	381	Индукция . . . . .	297
Дофинейский закон . . . . .	142, 143	Интенсивность поляризации . . . . .	275, 279
Дюлонг . . . . .	18	Интерметаллические соединения . . . . .	235
Единицы осевые . . . . .	88	Интерференционная окраска . . . . .	339, 380
Едиичная грань . . . . .	83	Интерференционная фигура . . . . .	389
Естественный луч . . . . .	334	Интерференция света . . . . .	367, 371
Железо . . . . .	205	Иод . . . . .	118
Жемчужный С; Ф. . . . .	35	Иодистый кадмий . . . . .	219
Жидкие кристаллы . . . . .	416	Иодоформ . . . . .	131, 251
Задержка превращения . . . . .	29	Ионная (гетерополярная) связь . . . . .	233
Закалка . . . . .	34	Искусственное двойное лучепреломление . . . . .	427
Закон Брюстера . . . . .	337	Исландский шпат . . . . .	359
— Гольдшмидта . . . . .	220	Кадмий . . . . .	30
Закон Гука . . . . .	320	Каламин . . . . .	112, 117
— зон . . . . .	164	Каламина двойники . . . . .	140, 142
— Кошпа . . . . .	18	Калий иодистый . . . . .	144, 145
— кристаллографических пределов . . . . .	171	— трихлорацетат . . . . .	110
— критического касательного напряжения . . . . .	177	Калия силико-молибдат . . . . .	129
— Максвелла . . . . .	365	— тетрагонат . . . . .	115
— Малюса . . . . .	368	Кальций сернозатистокистый . . . . .	113
— Нериста-Эйнштейна . . . . .	18	— сернокислый (гипс) . . . . .	117
— нормального напряжения . . . . .	186	Кальцит . . . . .	128, 144, 283
— постоянства углов . . . . .	57	Кальцита двойники . . . . .	142, 143
— поясов . . . . .	96	Кальция алюмосиликат . . . . .	122
— рациональных отношений . . . . .	86, 87	Каменная соль . . . . .	283, 925
Закономерные сростки . . . . .	144	Капустянский А. Ф. . . . .	241, 245
Закрученные волокна . . . . .	411	Карлсбадский закон . . . . .	140, 141
Замена плоскости проекции . . . . .	455	Касательное напряжение . . . . .	285
Зарождение вынужденное . . . . .	41	Кассини . . . . .	387
— самопроизвольное . . . . .	41	Касситерит . . . . .	122
Зеркало юстировочное . . . . .	439	Кварц 124, 238, 283, 292, 308, 359, 400 . . . . .	400
Зеркальная ось . . . . .	69, 70, 73	Кварцевые часы . . . . .	317
Зеркально-равные фигуры . . . . .	66	Квасцы . . . . .	359, 144
Зиск вращения . . . . .	393	Кекуле . . . . .	255
— кристаллов . . . . .	469	Кенлер И. . . . .	59
Зона . . . . .	39	Керр . . . . .	427
Зонарная структура . . . . .	42	Киноварь . . . . .	124
		Киропулос . . . . .	52
		Кирхгоф . . . . .	21
		Клапейрон . . . . .	22
		Классен-Неклюдова . . . . .	185
		Классификация групп . . . . .	86

Клаузиус . . . . .	22	Лактоза . . . . .	114, 115
Кобальтин . . . . .	133	Ланде . . . . .	208, 209
Ковалентная связь . . . . .	233	Ланжевен . . . . .	318
Когерентные лучи . . . . .	371	Лауэ . . . . .	201
Коллиматор . . . . . 430—435, 438—442	442	Левенгук . . . . .	59
Колчедан медный . . . . . 144, 145	145	Лед . . . . .	359
Кольца Лизеганга . . . . .	422	Лемниската . . . . .	388
Компенсация двупреломления . . . . .	382	Ленд . . . . .	428
Компоненты вектора . . . . .	266	Линейная группа . . . . .	192
— деформации . . . . .	280	Лизеганг . . . . .	422
— напряжения . . . . .	286	Линза Бертрана . . . . .	462, 463
— системы . . . . .	26	— Лазо . . . . .	462, 463
— тензора . . . . .	269	Ллойд . . . . .	375
Конгруэнтные фигуры . . . . .	66	Лондон . . . . .	257
Коническая рефракция . . . . .	354	Лула Гайдингера . . . . .	407
Коноскопический метод . . . . .	464	Луч . . . . .	340
Константы вращения . . . . .	396	Льюис . . . . .	20
— упругости . . . . .	320	✓ Магний . . . . .	205
Концентрационные потоки . . . . .	43	Магний серноокислый . . . . .	117
Координаты полярные . . . . . 63, 447—448	448	Магнитная восприимчивость . . . . .	300
Координационное число . . . . .	207	Магнитная индукция . . . . .	300
Копп . . . . .	18	Магнитная проницаемость . . . . .	301
Корунд . . . . .	292, 359	Магнитное вращение . . . . .	426
Коссель . . . . .	49	Маделунг . . . . .	240
Коши . . . . .	319	Максвелл . . . . .	334, 365
Коэффициент Маделунга . . . . .	240	Малая ось эллипсоида . . . . .	343
— объемного расширения . . . . .	8	Малый круг сетки . . . . .	447, 450
— поглощения . . . . .	405	Малюс . . . . .	368
— проводимости . . . . .	288	Манебахский закон . . . . .	140, 141
— (линейный) расширения . . . . .	282	✓ Медь . . . . .	136, 204, 205
— электризации . . . . .	296	— серноокислая . . . . .	113, 114
Кратность точек . . . . .	197	Межатомное расстояние . . . . .	216
Кремнекислородные соединения . . . . .	237	Межплоскостное расстояние . . . . .	165, 204
Крест юстировочный . . . . .	441	Мезоморфная стаза . . . . .	419
Кривая нагревания . . . . .	10	Меллер (Мёллер) . . . . .	420
— охлаждения . . . . .	11	Меридианы сетки . . . . .	447
— пересыщения . . . . .	41	Металлическая связь . . . . .	232, 233
— растворимости . . . . . 31, 41, 54	54	Метастабильная граница . . . . .	41
Кристаллизация . . . . . 11, 39, 40, 54—57	57	Метастабильное состояние . . . . .	11, 29
Кристаллические жидкости . . . . .	416	Метастабильный раствор . . . . .	50
Кристаллический индивидуум . . . . .	37	Метилловый эфир . . . . .	251
Кристаллогидраты . . . . .	33	Метод кристаллографии . . . . .	5
Кристаллографическая симметрия . . . . .	262	— полного внутреннего отражения . . . . .	357
Кристаллографически различные формы . . . . .	105	— призмы . . . . .	758
Кристаллографическое равенство . . . . .	65	Метоксикоричная кислота . . . . .	416
Кристаллохимический анализ . . . . .	171	Механическое двойникование . . . . .	175
Кристобалит . . . . .	218	Миелиновые формы . . . . .	417
Критическое напряжение . . . . .	178	Миллер . . . . .	89, 100, 101
Круговая поляризация . . . . .	402	Микрофон . . . . .	316
Круговое сечение эллипсоида . . . . .	344	Митчерлих . . . . .	29
Крутильное направление . . . . .	264	Млодзеевский А. Б. . . . .	419
Куб . . . . . 109, 111, 150	150	Многогранник кристаллический . . . . .	37
Кубическая кладка . . . . .	225	Модель прочности . . . . .	186
Куприт (окись меди) . . . . .	135, 218	Модификации . . . . .	29
Курнаков Н. С. . . . .	35	Модуль кручения . . . . .	331
Кэди . . . . .	317	— упругости . . . . .	321
Кюри . . . . . 309, 310	310	— Юнга . . . . .	329
✓ Лабильный раствор . . . . .	41, 50	Молекулярная теплоемкость . . . . .	18
		Молекулярные соединения . . . . .	249

Моноэдр . . . . .	105, 106, 146—149	Однородность . . . . .	261
Моноэдрический класс . . . . .	113, 146	Октаэдр . . . . .	109, 110, 150
Моос . . . . .	190, 244	Октаэдрическая пустота . . . . .	225
Морфотропия . . . . .	174, 223	Окулярная лупа . . . . .	430, 431
Мочевина . . . . .	251	Олеат натрия . . . . .	417
Мусковит . . . . .	145, 239, 292	Оливин . . . . .	238
Мышьяковистый цинкель . . . . .	217	Оптическая индикатриса . . . . .	343
Наведенный эффект . . . . .	257	Оптическая ось . . . . .	342
Наибольшая работа . . . . .	23	Оптическая симметрия . . . . .	364
Наклонная дисперсия . . . . .	363	Оптически изотропные кристаллы . . . . .	344
Направленные двойникования . . . . .	176	Оптический знак кристаллов . . . . .	349, 350
— колебаний . . . . .	336	Ориентационный эффект . . . . .	257
— легкого намагничивания . . . . .	301	Ортогональная проекция . . . . .	458
Направления скольжения . . . . .	176	Ортоклаз . . . . .	283
Напряженность магнитного поля . . . . .	300	Ортоскопический метод . . . . .	464
— поля . . . . .	296	Ортотропизм . . . . .	136
Натрий водноокислый . . . . .	123	Оси кристаллографические . . . . .	90, 92, 93
Натрий-галлий . . . . .	235	Основной круг проекции . . . . .	447
— хлорноватокислый . . . . .	133	„Осноть“ . . . . .	468
Натровый полевой шпат . . . . .	239	Остаточная или ван-дер-ваальсов- ская связь . . . . .	234
Натяжение поверхностное . . . . .	47	Острая биссектриса . . . . .	350
Нафталин . . . . .	251, 254	Ось бесконечного порядка . . . . .	261
Нейгауз . . . . .	55	— винтовая . . . . .	74, 75
Неидеальные кристаллы . . . . .	171	— конечных переносов . . . . .	73, 154
Нематическая стаза . . . . .	416	— непрерывных переносов . . . . .	261
Необратимое плавление . . . . .	12	— переносов (трансляций) . . . . .	73
Необыкновенный луч . . . . .	338	— симметрии . . . . .	67, 68
Неоднородная деформация . . . . .	183	Отражение . . . . .	65
Непрерывная группа . . . . .	193	Отрицательные кристаллы . . . . .	51, 350
Непрерывность . . . . .	261	Параллели сетки . . . . .	447
Нерист . . . . .	18, 23	Параллелоэдры . . . . .	166
Никитин В. В. . . . .	473, 474	Параллельность прямая и обрат- ная . . . . .	71
Николь . . . . .	368	Параллельные николи . . . . .	369
Нормаль к волне . . . . .	340	Параметр ряда . . . . .	153, 163
Нормальное напряжение . . . . .	284	Параметры . . . . .	89
Обратная решетка . . . . .	164	— грани . . . . .	164
Обратный пирозлектрический эф- фект . . . . .	276	Парафины . . . . .	251, 253
Обратный пьезоэлектрический эффект . . . . .	314	Паулинг . . . . .	228, 247
Обратный термоэлектрический эффект . . . . .	295	Пентагон-додокаэдр . . . . .	109, 111, 150
Общая простая форма . . . . .	103	Пентагон-триоктаэдр . . . . .	109, 110, 150
Объем параллелепипеда решетки . . . . .	164	Пентагон-тритетраэдр . . . . .	109, 110, 150
Объемные свойства кристаллов . . . . .	7	Пентаэритрит . . . . .	120
Объемный коэффициент расши- рения . . . . .	284	Перегрев . . . . .	13
Обыкновенный луч . . . . .	338	Переكрещенная дисперсия . . . . .	363
Овалоид . . . . .	345	Переохлаждение . . . . .	12
Овал Кассини . . . . .	387	Периклиновыи закон . . . . .	139, 141
Овалоид поглощения . . . . .	406	Период колебаний . . . . .	336
Однозначная установка . . . . .	172	Петля сетки . . . . .	153
Однокомпонентная система . . . . .	28	Пещль . . . . .	191
Однокружный гониометр . . . . .	429	Пинакоид . . . . .	106, 146—149
Одноосные кристаллы . . . . .	344	Пирамида гексагональная . . . . .	107, 148, 149
Однородная деформация . . . . .	175, 278	— дигексагональная . . . . .	107, 148, 149
Однородная среда . . . . .	261	— дитетрагональная . . . . .	107, 147
Однородное напряжение . . . . .	284	— дитригональная . . . . .	107, 148, 149
		— ромбическая . . . . .	106, 146
		— роста . . . . .	43
		— тетрагональная . . . . .	107, 147

— тригональная . . . . .	107, 148, 149	— окраски . . . . .	381
Пирит . . . . .	133, 219	— оси . . . . .	68, 160
Пирита двойники . . . . .	143	— тензора . . . . .	268
Пиритовый закон . . . . .	142	Постоянные кристаллы . . . . .	159, 161
Пироксены . . . . .	238	Построение Гюйгенса . . . . .	346
Пироманетизм . . . . .	274, 277	Потеря полуволны . . . . .	379
Пирозлектричество . . . . .	274	Пояс . . . . .	39
Плавление . . . . .	10	Правая система координат . . . . .	308
Пластичность . . . . .	175	Правило фаз . . . . .	26
Плеохроизм . . . . .	406	Правильная установка . . . . .	172
Плеохроичные пленки . . . . .	428	Правые и левые фигуры . . . . .	66
Плоская группа . . . . .	193	Предел текучести . . . . .	178
Плоскости двойного отражения . . . . .	67	Предельная симметрия . . . . .	262
Плоскость колебаний . . . . .	336	Пределы устойчивости структур 212—213	
— падения . . . . .	332	Преобразования симметрические . . . . .	65
— поляризации . . . . .	336	Прерывная группа . . . . .	193
— скольжения . . . . .	175	Призма гексагональная . . . . .	107, 148, 149
— скользящего отражения 73, 74, 154		— дигексагональная . . . . .	107, 148, 149
Плотнейшая укладка . . . . .	224	— дитетрагональная . . . . .	107, 147
Плотность . . . . .	7	— дитригональная . . . . .	107, 148, 149
Поверхность Бертена . . . . .	387	— ромбическая . . . . .	106, 146
— волны . . . . .	340	— тетрагональная . . . . .	107, 147
— гирации . . . . .	396	— тригональная . . . . .	107, 148, 149
— коэффициентов расширения . . . . .	331	Примитивная ячейка . . . . .	159, 161
— лучей . . . . .	342	Принцип плотнейшей укладки . . . . .	226
— лучей двусосных кристаллов . . . . .	348	Проводимость . . . . .	287
— модулей кручения . . . . .	331	Продольные колебания . . . . .	334
— обратных скоростей лучей . . . . .	342	Проекция аксонометрическая . . . . .	64, 458—461
— поглощения . . . . .	406	— гномоиическая . . . . .	457—458
— показателей . . . . .	342	— ортогональная . . . . .	458—461
Поглощение света . . . . .	404	— стереографическая 63, 64, 443—444	
Подводная сигнализация . . . . .	317	— сферическая . . . . .	63
Подгруппа . . . . .	85	Произвольная кристаллизация . . . . .	11
Подчиненные группы . . . . .	264	Прокат . . . . .	424
Показатель преломления . . . . .	332	Простая совокупность точек . . . . .	197
Полевой шпат . . . . .	238	Пространственная решетка . . . . .	151
Полиморфизм . . . . .	29, 223	Пространственные группы . . . . .	192
Полная поляризация . . . . .	338	Простые формы . . . . .	101—103, 146
Полное внутреннее отражение . . . . .	333	Прямой и обратный пьезоэлектри- ческий эффект . . . . .	301
Положительные кристаллы . . . . .	349	Прямой пирозлектрический эф- фект . . . . .	276
Полоска Бекке . . . . .	463, 464	Псевдокристаллическая среда . . . . .	415
Полос сетки . . . . .	447	Псевдокристаллические образо- вания . . . . .	409
Полюсная фигура . . . . .	423	Псевдосимметрия . . . . .	142
Поляний . . . . .	178	Пти . . . . .	18
Поляризатор . . . . .	337, 462, 463	Пьезометрия . . . . .	315
Поляризационный аппарат . . . . .	463	Пьезоэлектрическая константа . . . . .	302
Поляризационный микроскоп . . . . .	461	Пьезоэлектрические поверхности . . . . .	315
Поляризация . . . . .	275, 295	Пьезоэлектрический модуль . . . . .	302
— ионов . . . . .	214	Пьезоэлектричество . . . . .	301
— света . . . . .	336		
Поляризованный луч . . . . .	334	Равновесная форма . . . . .	47
Полярные направления . . . . .	86, 262	Радиус атома . . . . .	210—211
Полярный сферический треуголь- ник . . . . .	452	— иона . . . . .	208, 210—211, 215
Поляроид . . . . .	428	— сферический . . . . .	450
Поп . . . . .	175, 208	Разность хода . . . . .	369
Поперечные колебания . . . . .	334		
Порождающие элементы симмет- рии . . . . .	76		
Порядок группы . . . . .	85		

Разупрочнение . . . . .	185	— узла . . . . .	163
Расстекловывание . . . . .	12	Симметричная совокупность то- чек . . . . .	196
Расстояние полярное . . . . .	63	Симметрия организмов . . . . .	413
Растворение . . . . .	50	— тензора . . . . .	272
Растяжение . . . . .	169	Сингония . . . . .	157
Реальгар . . . . .	115, 116	Сирз . . . . .	428
Рейс . . . . .	245	Скаленоздр дитригональный 108, 148, 149	
Рекристаллизация . . . . .	39, 40	— тетрагональный . . . . .	108, 147
Реомюр . . . . .	11	Скаляр . . . . .	265
Решетки Бравэ . . . . .	158	Скелетные формы . . . . .	45, 46
— типа пирита . . . . .	218	Скиодроммы . . . . .	388
Ритмическая текстура . . . . .	420	Скольжение . . . . .	175
Розебум . . . . .	33	Скорость света . . . . .	334
Розиваль . . . . .	191	Скременные николи . . . . .	369
Ромбо - дипирамидальный класс 117 118, 146		Скрученные кристаллы . . . . .	136
Ромбо-додекаэдр . . . . .	109, 111, 150	Скученные кристаллы . . . . .	136
Ромбо-пирамидальный класс 117, 146		Сложение симметрических прео- бразований . . . . .	75
Ромбо-призматический класс 115, 146		Сложная совокупность точек . . . . .	197
Ромбо-тетраэдрический класс 111, 146		Слоистые решетки . . . . .	218
Ромбоэдр . . . . .	107, 148, 149	Слюды . . . . .	238, 359
Ромбоэдрический класс . . . . .	126, 148	Смектическая стаза . . . . .	416
Роме де Лиль . . . . .	58, 59, 60	Смещение . . . . .	278
Ртуть цианистая . . . . .	123	Свеллиус . . . . .	332
Руайе . . . . .	424	Соколов С. Я. . . . .	318
Рубидий железисто-синеродистый 113		Сопряженная нормаль . . . . .	359
Рутил . . . . .	113	Сопряженный луч . . . . .	350
Рутила двойники . . . . .	140, 142	Состояние . . . . .	15
Салазки центрировочные . . . . .	430	Спайность . . . . .	188
— юстировочные . . . . .	430	Спирали Эри . . . . .	403
Сахар . . . . .	359	Сплюснутый эллипсоид . . . . .	344
Сверхструктура . . . . .	236	Средняя ось эллипсоида . . . . .	343
Свинец азотнокислый . . . . .	132	Сростки закономерные . . . . .	144
— хлористый . . . . .	118	Стабилизация частоты . . . . .	316
Свойства структурно-чувстви- тельные . . . . .	188	Стаза . . . . .	419
Сдвиг . . . . .	169	Стандарт частоты . . . . .	317
Северный конец . . . . .	263	Стенсен Н. (Стенон) . . . . .	58, 59
Сегнетова соль . . . . .	298, 359, 499	Степень свободы . . . . .	27
Сегнетозлектрик . . . . .	297	Стереографическая сетка . . . . .	445
Селитра чилийская . . . . .	144	Струвит . . . . .	117, 118
Семенченко В. К. . . . .	244	Структура металлов . . . . .	234
Сенармон . . . . .	290	— элементов . . . . .	203
Сера . . . . .	28, 359	Структурно-чувствительные свой- ства . . . . .	292
Серебро . . . . .	359	Субмикроны . . . . .	50
— иодистое . . . . .	131	Сукцин-иод-имид . . . . .	120
— фосфорнокислое . . . . .	118	Сурьма . . . . .	292
Сернистый молибден . . . . .	229	Сфалерит (цинковая обманка) 112, 134	
Сернокислый калий-литий . . . . .	499	Сферический эллипс . . . . .	388
Сетка . . . . .	153	Сферокристалл . . . . .	410
— Вульфа . . . . .	445—447	Сферолит . . . . .	410
Сечение ромбическое . . . . .	139, 141	Сходственность групп . . . . .	198
Сигнал . . . . .	436—437	Сходящийся свет . . . . .	386
Сигнал ложный . . . . .	437	Таманн . . . . .	28
Сила двупреломления . . . . .	371	Твердость по Моосу . . . . .	190, 244
— связи . . . . .	232	— по Бринелю . . . . .	186
Сильвин . . . . .	425	— по Розивалю . . . . .	191
Символ грани . . . . .	89		
— ряда . . . . .	163		

— склерометрическая . . . . .	191	Тригонально-дипирамидальный класс . . . . .	128, 148
— хрупкая . . . . .	190	Тригонально-пирамидальный класс . . . . .	123, 148
Твердый раствор . . . . .	34	Тригонально-трапецоэдрический класс . . . . .	123, 148
Твердые растворы (1-го и 2-го рода) . . . . .	235	Тригон-триоктаэдр . . . . .	109, 110
Текстура . . . . .	420	— тритетраэдр . . . . .	109, 110, 150
— деформации . . . . .	423	Триоктаэдрический класс . . . . .	134, 150
Температура плавления . . . . .	13	Трипараллелоэдр . . . . .	167
Тензор . . . . .	268	Тритетраэдрический класс . . . . .	131, 150
— проводимости . . . . .	288	Трихроизм . . . . .	407
— пьезоэлектрических модулей . . . . .	306	Трифенилбензол . . . . .	255
— сопротивления . . . . .	288	Труба гониометра . . . . .	430—435, 439—443
Тензорная поверхность . . . . .	272	Тупая биссектриса . . . . .	350
Теорема Френеля . . . . .	354	Турмалин . . . . .	125, 175
Тепловой эффект кристаллизации . . . . .	20	Углекислота . . . . .	218
Теплопроводность кристаллов . . . . .	291	Углы входящие . . . . .	144
Термический коэффициент раст-воримости . . . . .	33	Угол оптических осей . . . . .	475
Термостаты . . . . .	57	— отблеска . . . . .	201
Термоэлектричество . . . . .	293	— поворота элементарный . . . . .	68
Термоэлектродвижущая сила . . . . .	294	Удельное сопротивление . . . . .	292
Тетрагексаэдр . . . . .	109, 111, 150	Удельный объем . . . . .	7
Тетрагонально-дипирамидальный класс . . . . .	119, 147	Узлы решетки . . . . .	153
Тетрагонально-пирамидальный класс . . . . .	118, 147	Универсальный метод Федорова . . . . .	471
Тетрагонально-скаленоэдрический класс . . . . .	122, 147	Упрочнение . . . . .	184
Тетрагонально-тетраэдрический класс . . . . .	122, 147	Уравнение Гиббса . . . . .	23
Тетрагонально-трапецоэдрический класс . . . . .	119, 147	— Клаузиуса-Клапейрона . . . . .	22
Тетрагон-триоктаэдр . . . . .	109, 110, 150	— ряда . . . . .	163
— тритетраэдр . . . . .	109, 110, 150	— сетки . . . . .	163
Тетрапараллелоэдр . . . . .	167	— состояния . . . . .	15, 25
Тетраэдр (правильный) . . . . .	109, 110, 150	Уротропин . . . . .	252
— основной . . . . .	97	Усадочная раковина . . . . .	19
— ромбический . . . . .	106, 146	Усилие . . . . .	284
— тетрагональный . . . . .	107, 147	Установка . . . . .	88, 89, 90
Тетраэдрит . . . . .	134, 144, 145	— Бравэ . . . . .	100, 101
Тетраэдрическая пустота . . . . .	225	— гониометра Гольдшмидта . . . . .	438—443
Тиомочевина . . . . .	251	— Миллера . . . . .	100
Тип гексагональный . . . . .	169	— однокружного гониометра . . . . .	432—435
— кубический . . . . .	169	— Федорова . . . . .	100
Типы симметрии . . . . .	264	Фаза . . . . .	15, 26
— структуры . . . . .	201	Фазовая диаграмма . . . . .	16
Титаноокислый кальций . . . . .	219	Фаренгейт . . . . .	29
Толил-фенил-кетон . . . . .	126	Федоров Е. С. . . . .	46, 89, 91, 100, 169, 194, 437, 477
Томсон . . . . .	320	Федоровский столик . . . . .	471
Топаз . . . . .	359	Фенакит . . . . .	127
Топические параметры . . . . .	173	Ферсман А. Е. . . . .	242, 245
Тортвейтит . . . . .	238	Фигуративная точка . . . . .	28
Точка Кюри . . . . .	298	Фигуры скольжения . . . . .	184
— особенная . . . . .	77	— травления . . . . .	50, 51
Трапецоэдр гексагональный . . . . .	108, 148	— удара . . . . .	192
149		Флогопит . . . . .	239
— тетрагональный . . . . .	108, 147	Флюорита двойники . . . . .	143, 359
— тригональный . . . . .	108, 148, 149	Фогт . . . . .	320
Треугольник сферический . . . . .	451—452	Форма тензора . . . . .	273
Трехкомпонентная система . . . . .	35	Формула Кирхгофа . . . . .	21
		Френеля эллипсоид . . . . .	86

Френель О. Ж. . . . .	343	— теорема . . . . .	76
Фридель . . . . .	419	Эйнштейн . . . . .	18
Фтористый кальций . . . . .	207	Экватор сетки . . . . .	447
Фюсс . . . . .	431	Экранирование . . . . .	246
Халькопирит . . . . .	123	Электрическая деформация . . . . .	313
Характеристическая температура	20	Электрическая поляризация . . . . .	295
Хеттих . . . . .	424	Электрический момент . . . . .	276, 296
Химические элементы . . . . .	203	Электрометрия . . . . .	316
Хлористый кадмий . . . . .	229	Электронная концентрация . . . . .	236
Хлористый кальций . . . . .	33, 34	Электропроводность кристаллов	292
Хлористый натрий . . . . .	206	Элементарная ячейка . . . . .	199
Хлористый цезий . . . . .	200, 206	Элементы ограничения . . . . .	37
Хлорновато-натровая соль . . . . .	499	— симметрии . . . . .	65
Хлороплатинат калия . . . . .	239	Эллиптичность . . . . .	401
Холестерил-бензоат . . . . .	416	Эллипсоид двойникования . . . . .	176
Холестерил-каурат . . . . .	419	— поглощения . . . . .	406
Холестерическая стаза . . . . .	416	— скольжения . . . . .	176
Холмики роста . . . . .	50	— теплового расширения . . . . .	282
Хрупкость . . . . .	175, 187	— Френеля . . . . .	342, 344
Центр симметрии . . . . .	71	Эллиптическая поляризация	384, 301
— сферический . . . . .	451	Эллиптический анализатор . . . . .	385
Центрировка (кристалла) . . . . .	435	Эллиптический поляризатор . . . . .	384
Цинковая обманка . . . . .	206	Энантиоморфные фигуры . . . . .	103
Цинтль . . . . .	211	Энергия деформации . . . . .	321
Чапский . . . . .	438, 442	— кристаллического вещества . . . . .	15
Частная простая форма . . . . .	103	— образования . . . . .	23
Частота света . . . . .	335	— пластической деформации . . . . .	185
Чилийская селитра . . . . .	359	— решетки . . . . .	240, 256
Числовые координаты точки . . . . .	163	— хрупкого разрыва . . . . .	189
Чувствительный фиолетовый от- тенек . . . . .	381, 395	Эритрит ( <i>i</i> ) . . . . .	120
Шеелит . . . . .	120	Этилен . . . . .	251
Шенфлис А. . . . .	83, 195	Этиловый эфир параазоксибензо- ата . . . . .	417
Шпинель . . . . .	142	Эффект Баушингера . . . . .	185
Шпинелевый закон . . . . .	142, 143	— Керра . . . . .	427
Штирштадт . . . . .	13	Эффективный радиус ионов . . . . .	208
Шубников А. В. . . . .	83	Эфир этиловый <i>p</i> -толуидиномас- ляной кислоты . . . . .	115
Щавелевая кислота . . . . .	251	Южный конец . . . . .	263
Эвтектика . . . . .	31	Юстировка кристалла . . . . .	435—436
Эйлера правило . . . . .	39	Японский закон . . . . .	142, 143
		Яркость лучей . . . . .	373
		Ячейка примитивная . . . . .	153
		— решетки . . . . .	153

Предисловие . . . . .	3
Введение . . . . .	5
<b>ЧАСТЬ I. Кристаллическое вещество . . . . .</b>	<b>7</b>
Объемные свойства кристаллического вещества . . . . .	7
Плавление и кристаллизация химически чистых веществ . . . . .	10
Энергия кристаллического вещества . . . . .	15
Фазовое равновесие . . . . .	26
<b>ЧАСТЬ II. Кристаллический индивидуум . . . . .</b>	<b>37</b>
Образование и разрушение кристаллического индивидуума . . . . .	37
Углы кристаллического индивидуума . . . . .	57
Симметрия кристаллического индивидуума . . . . .	65
Формы кристаллических индивидуумов . . . . .	101
<b>ЧАСТЬ III. Структура кристаллов . . . . .</b>	<b>151</b>
Пространственная решетка . . . . .	151
Пластичность и хрупкость в свете теории прерывного строения кристаллов . . . . .	175
Пространственные прерывные группы симметрии . . . . .	192
Геометрические типы тонкой структуры кристаллов . . . . .	201
Физико-химические типы тонкой структуры кристаллов . . . . .	232
<b>ЧАСТЬ IV. Свойства кристалла, как однородной непрерывной среды . . . . .</b>	<b>261</b>
Общие свойства однородных анизотропных сред . . . . .	261
Пироэлектричество и пиромагнетизм . . . . .	274
Однородная деформация и однородное напряжение кристаллов . . . . .	278
Проводимость тепла и электричества кристаллами . . . . .	287
Электрическая и магнитная индукция кристаллов . . . . .	295
Пьезоэлектричество кристаллов . . . . .	301
Упругость кристаллов . . . . .	319
Оптика кристаллов . . . . .	332
Введение . . . . .	332
Двойное лучепреломление . . . . .	340
Интерференция света в кристаллических пластинках . . . . .	367
Вращение плоскости поляризации . . . . .	393
Поглощение света кристаллами . . . . .	404

ЧАСТЬ V. Псевдокристаллические образования . . . . .	409
Введение . . . . .	409
Псевдокристаллические индивидуумы . . . . .	410
Псевдокристаллические среды . . . . .	415
ЧАСТЬ VI. Методы исследования кристаллов . . . . .	429
Гонометрия . . . . .	429
Некоторые сведения об оптической методике исследования кристаллов . . . . .	461
Предметный и именной указатели . . . . .	477

---



Редактор издательства *А. Н. Жилин*

Технический редактор *А. П. Дронов*

Корректор *О. В. Герцман*

Сдано в набор 17/VII 1940 г. Подписано к печати 13/XI 1940 г. АНИ № 606. РИСО № 1486. А31298. Формат  $60 \times 92\frac{1}{16}$ . Объем  $30\frac{1}{2}$  печ. л. и 6 вкл., 34,75 уч.-изд. л. В печ. листе 46 000 тип. зн. Тираж 5000 экз.

1-я Образцовая типография Огиза РСФСР треста "Полиграфкнига". Москва, Валовая, 28.  
Заказ № 2921

12. 58

662