

Ю. В. Ворошилов

В. И. Павлишин

# **ОСНОВЫ** **кристаллографии** **и кристаллохимии**



## **Рентгенография** **кристаллов**

УДК 539.5  
ББК 22.37  
В 75

*Утверждено Министерством образования и науки Украины  
как учебник для студентов геологических, горных, физических  
и химических специальностей высших учебных заведений  
(письмо № 1.4/18-Г-149.1 от 10.01.2009)*

*Рекомендовано к печати Ученым советом Института телекоммуникаций  
и глобального информационного пространства НАН Украины  
(протокол № 1 от 03.02.2010)*

*Рецензенты:*

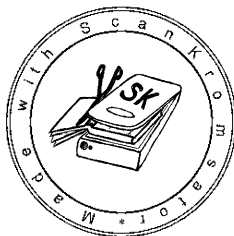
доктор геол.-минерал. наук В. Н. Квасница  
профессор В. Ф. Гринченко  
доцент О. В. Зинченко

**В 75 Ю.В. Ворошилов, В.И. Павлишин**  
**Основы кристаллографии и кристаллохимии. Рентгенография**  
**кристаллов: Учебник. — К. : КНТ, 2011. — 568 с.**

ISBN 978-966-373-656-3

Учебник адресован студентам геологических, горных, физических и химических специальностей. Он состоит из четырех частей: 1) Основы геометрической кристаллографии; 2) Рентгеновский анализ кристаллов; 3) Основы кристаллохимии; 4) Симметрия и свойства кристаллов.

Книга завершается Практикумом, в состав которого входит более тысячи вопросов и задач для практических занятий и семинаров. Кроме студентов, учебник будет полезен молодым научным сотрудникам и преподавателям.



УДК 539.5  
ББК 22.37

ISBN 978-966-373-656-3

© Ворошилов Ю. В.,  
Павлишин В. И., 2011  
© ТОВ «КНТ», 2011

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие ответственного редактора .....	11
<b>Введение</b> .....	15
<i>Кристаллография и кристаллохимия.</i>	
<i>Их связь с другими науками</i> .....	15
<b>ЧАСТЬ I. ОСНОВЫ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИИ</b> .....	17
1. Кристаллическое состояние .....	17
<i>Кристаллическое и аморфное вещество</i> .....	17
<i>Особенности и основные свойства кристаллов</i> .....	20
2. Зарождение и рост кристаллов .....	21
3. Измерение и проектирование кристаллов .....	24
4. Симметрия кристаллов .....	30
<i>Симметрия вокруг нас</i> .....	30
<i>Внешняя симметрия многогранников.</i>	
<i>Симметрические операции и элементы симметрии</i> .....	31
<i>Матричный аппарат симметрических преобразований</i> .....	37
<i>Теоремы сложения закрытых элементов симметрии</i> .....	42
<i>Основы теории групп</i> .....	52
<i>Приводимые и неприводимые представления.</i>	
<i>Характеры</i> .....	57
5. Морфология кристаллов .....	66
<i>Простые формы и их комбинации.</i>	
<i>47 простых форм кристаллов</i> .....	66
<i>Распределение простых форм по категориям</i> .....	68
<i>Двойники и закономерные и не закономерные</i>	
<i>(случайные) сростки кристаллов</i> .....	77
6. Кристаллографические символы .....	79
<i>Закон рациональных отношений параметров</i>	
<i>и символы граней</i> .....	79
<i>Установка кристаллов разных сингоний</i> .....	80

<i>Теорема косинусов</i> .....	84
<i>Символы ребер и направлений</i> .....	85
<i>Закон зон</i> .....	86
7. Внутреннее строение кристаллов и открытая симметрия .....	90
<i>14 пространственных решеток Бравэ</i> .....	90
<i>Координаты структурных единиц в ячейке</i> .....	96
<i>Открытые элементы симметрии</i> .....	99
<i>Теоремы сложения открытых элементов симметрии</i> .....	104
<i>Пространственные группы симметрии</i> <i>и их номенклатура</i> .....	106
<i>Размножающее действие элементов симметрии</i> .....	113
<i>Кристаллографические преобразования</i> .....	117
Преобразования координатных реперов и параметров решетки. Преобразования символов граней, ребер и координат атомов в ячейках при изменении координатного репера	
<b>ЧАСТЬ II. РЕНТГЕНОВСКИЙ АНАЛИЗ КРИСТАЛЛОВ</b> .....	122
1. Природа и основные свойства рентгеновского излучения .....	122
<i>Рентгеновские спектры.</i> <i>Поглощение и фильтрация излучения</i> .....	122
2. Дифракция рентгеновских лучей .....	126
<i>Обратная решетка. Сфера Эвальда.</i> <i>Закон Вульфа -Брэгга.</i> <i>Условия Лауэ возникновения дифракционного луча</i> <i>и методы рентгеноструктурного анализа</i> .....	126
3. Метод порошка .....	135
<i>Съемка и расчет дебаеграмм.</i> <i>Индицирование дебаеграмм.</i> <i>Рентгенофазовый анализ</i> .....	135
4. Методы монокристалла .....	143
<i>Полихроматический метод Лауэ неподвижного</i> <i>монокристалла</i> .....	143
Лауэграммы и эпиграммы. Типы симметрии лауэграмм. Классы кристаллов Лауэ. Закон центросимметричности Фриделя	



<b>Метод вращения</b> .....	148
Расчет и индифицирование рентгенограмм вращения.	
Метод колебания	
<b>Рентгенгонометрические методы</b> .....	155
Расчет и индифицирование вейсенбергограмм	
5. Интенсивности дифракционных лучей .....	159
<b>Факторы интенсивности.</b>	
<b>Атомный фактор рассеивания.</b>	
<b>Температурный фактор. Структурная амплитуда</b>	
<b>и структурный фактор. Угловые факторы.</b>	
<b>Фактор повторяемости</b> .....	159
6. Погасания .....	164
<b>Дифракционные классы кристаллов</b> .....	164
7. II этап рентгеноструктурного исследования .....	169
<b>Метод проб и ошибок</b> .....	169
Электронная плотность.	
Проблема начальных фаз и знаков структурных амплитуд	
<b>Метод межатомной функции Паттерсона</b> .....	171
<b>Прямые статистически-вероятностные</b>	
<b>методы Захариасена</b> .....	173
<b>Метод последовательных приближений</b> .....	176
Фактор достоверности	
<b>Уточнение структуры</b> .....	177
Метод наименьших квадратов.	
Разностный синтез Фурье электронной плотности	
8. Рентгеновская дифрактометрия .....	181
<b>ЧАСТЬ III. ОСНОВЫ КРИСТАЛЛОХИМИИ</b> .....	184
1. Решетка и структура кристаллов .....	184
<b>Результаты первых рентгеноструктурных</b>	
<b>исследований кристаллов и простейшие структуры</b> .....	184
Структурный тип. Структуры меди, железа,	
магния, алмаза, сфалерита, вюртцита, галита, графита,	
CsCl, флюорита	

<b>Координационные числа (к. ч.) и координационные многогранники (КМ)</b> .....	189
<b>Радиусы структурных единиц</b> .....	193
Ионные, металлические, ковалентные, вандерваальсовские радиусы	
<b>Поляризационные свойства структурных единиц</b> .....	199
<b>Эффективные заряды</b> .....	200
<b>2. Геометрические пределы устойчивости структур с разными координационными числами</b> .....	202
<b>Правило Магнуса-Гольдшмидта</b> .....	202
<b>3. Шаровые кладки (ШК) и плотные упаковки (ПУ)</b> .....	205
<b>Методы обозначения ПУ. Пустоты в ПУ.</b>	
<b>Полиэдрические представления структур.</b>	
<b>Правила устойчивости структур</b>	
<b>Гольдшмидта и Полинга</b> .....	205
<b>4. Структурные типы веществ</b> .....	215
<b>Классификации структурных типов</b> .....	215
Структурные типы $\text{FeS}_2$ , $\text{CO}_2$ , $\text{CaC}_2$ , $\text{CaCO}_3$	
<b>Металлы</b> .....	219
Металлы с кубической ПУ структурой. Металлы с гексагональной ПУ структурой.	
Металлы с ОЦК структурой.	
Металлы с аномальными структурами Hg, Ga, Mn, Sn	
<b>Полупроводники</b> .....	227
Правило Юм-Розери 8-№ гр.; B; C, Si, Ge, Sn; P, As, Sb, Bi; S, Se, Te; $\text{I}_2$	
<b>Неметаллы</b> .....	230
Водород и галогены	
<b>Соединения состава AB</b> .....	231
Соединения типа NaCl; соединения типа CsCl; тетраэдрические соединения.	
Правило Гримма-Зоммерфельда.	
Тип NiAs и производные	
<b>Соединения состава <math>A_nB_m</math></b> .....	240
Типы флюорита и антифлюорита;	
$\text{BiF}_3$ , $\text{TiO}_2$ , $\text{AlB}_2$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{CdI}_2$ , $\text{CdCl}_2$ , $\text{MoS}_2$ ,	
фазы Лавеса $\text{MgCu}_2$ , $\text{MgZn}_2$ , $\text{MgNi}_2$ ;	
$\text{Cu}_2\text{O}$ , $\text{AuCu}_3$ , $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{FeTiO}_3)$	

<b>Сложные соединения</b> .....	249
Типы $\text{CaTiO}_3$ , $\text{K}_2\text{NiF}_4$ и структуры оксидных 123-сверхпроводников; $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , структурные типы алмазоподобных соединений $\text{CuFeS}_2$ , $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ , $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ , $\text{InPS}_4$ ; производные и вырожденные структуры; $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ , $\text{SbSI}$ , $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$	
<b>Структурные типы органических веществ</b> .....	261
Классификация Эванса	
5. Жидкие кристаллы .....	268
6. Изоморфизм, полиморфизм и политипизм в кристаллах .....	272
<b>Твердые растворы и их типы. Морфотропия.</b>	
<b>Полиморфные превращения I и II рода</b> .....	272
7. Факторы, определяющие кристаллическую структуру .....	288
<b>Геометрические факторы</b> .....	289
Коэффициент упаковки. Принципы заполнения пространства, симметрии и структурного объединения	
<b>Размерный фактор</b> .....	290
Соотношения межатомных расстояний. Влияние поляризации на структуру кристаллов	
<b>Электрохимический фактор</b> .....	292
Валентная электронная концентрация. Электронные соединения. Фазы Цинтля. Электроотрицательность и степень ионности. Среднее главное квантовое число	
<b>ЧАСТЬ IV. СИММЕТРИЯ И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ</b> .....	297
1. Предельные группы симметрии. Воздействие (влияние) на кристалл и его отклик (явление). Полярные и неполярные направления в кристаллах .....	297
<b>Принципы симметрии и суперпозиции Кюри.</b>	
<b>Принцип Неймана – основной закон кристаллофизики</b> .....	297
2. Скалярные, векторные и тензорные свойства кристаллов .....	303
<b>Преобразования векторов при изменении системы координат.</b>	
<b>Характеристики тензорных преобразований.</b>	

<i>Матричные обозначения тензоров, правило «девятки». Характеристические и указательные поверхности значений свойств .....</i>	<i>303</i>
--	------------

3. Основные физические свойства кристаллов .....	310
<i>Плотность .....</i>	<i>310</i>
<i>Спайность .....</i>	<i>310</i>
<i>Твердость .....</i>	<i>311</i>
<i>Электропроводность .....</i>	<i>311</i>
Влияние симметрии кристалла на свойства, которые описываются тензором 2 ранга. Тензоры проводимости и удельного сопротивления	
<i>Диэлектрическая проницаемость .....</i>	<i>314</i>
<i>Пироэлектрический и электрокалорический эффекты .....</i>	<i>316</i>
<i>Сегнетоэлектрики .....</i>	<i>319</i>
Сегнетоэлектрические фазовые переходы (СФП).	
Несобственные сегнетоэлектрики.	
Антисегнетоэлектрики. Несоразмерные фазы.	
Факторы, которые определяют температуру Кюри	
<i>Пьезоэлектрический эффект .....</i>	<i>327</i>
Напряжения и деформации в кристаллах и их обозначения.	
Тензоры напряжений и деформаций. Нормальные и сдвиговые деформации. Типы пьезоэлектрических эффектов.	
Физический смысл пьезомодулей	
<i>Обратный пьезоэффект. Электрострикция .....</i>	<i>334</i>
Коэффициент электромеханической связи.	
Пьезотекстуры	
<i>Температурное расширение. Теплопроводность .....</i>	<i>336</i>
<i>Оптические свойства .....</i>	<i>339</i>
Показатель преломления света и двупреломление кристаллов.	
Законы Снелиуса-Декарта и Брюстера.	
Волновые поверхности и оптические индикатрисы.	
Оптически изотропные, одноосные и двуосные кристаллы.	
Оптический знак кристалла. Угол оптических осей	
<i>Методы оптического исследования кристаллов .....</i>	<i>346</i>
Метод призмы, полного внутреннего отражения; иммерсионные методы. Отражательная способность и блеск кристаллов. Поляризационный микроскоп.	
Поляризаторы (призмы Николя).	
Плеохроизм кристаллов	

<b>Проходящий свет.</b>	
<b>Параллельные или скрещенные поляризаторы</b> .....	349
<b>Определение оптических констант кристалла</b> .....	351
Прямое, косое и симметричное погасания. Коноскопия.	
Положительное и отрицательное удлинение кристаллов.	
Дисперсия показателей преломления и прозрачность	
<b>Нелинейно-оптические явления</b> .....	358
Когерентность. Волновой синхронизм.	
Нелинейная эффективность	
<b>Вращение плоскости поляризации</b> .....	363
Природная оптическая активность кристаллов и гирация.	
Угол удельного вращения. Псевдоизотропные материалы	
<b>Электрооптический эффект</b> .....	368
Линейный и квадратичный эффект.	
Полуволновое напряжение.	
Электрооптическое качество	
<b>Акустооптический эффект</b> .....	370
Упругооптический эффект. Дифракция Рамана-Ната	
и дифракция Брэгга. Акустооптическая эффективность $M_2$ .	
Затухание ультразвука	
<b>Упругие свойства кристаллов</b> .....	374
Закон Гука. Жесткость и податливость.	
Константы упругих свойств — модуль Юнга,	
коэффициент Пуассона, постоянные Ламе.	
Сжимаемость. Пьезооптический эффект	
<b>Взаимосвязь физических свойств и явлений</b>	
<b>в кристаллах</b> .....	378
<b>Систематика полупроводников и диэлектриков</b>	
<b>по дефицитности-избыточности</b> .....	380
Нормальные, дефицитные и избыточные соединения.	
Коэффициенты дефицитности-избыточности,	
их физический смысл. Зависимость физических свойств	
соединений от степени дефицитности или избыточности.	
Выбор материалов с заранее заданными свойствами	
на основе коэффициентов дефицитности-избыточности	
<b>Апериодические структуры, квазикристаллы,</b>	
<b>нанокристаллы и наноструктуры, фуллерены</b> .....	390
<b>Нанотехнологии</b> .....	407

<b>Литература .....</b>	<b>415</b>
<b>Приложение 1. Таблица классов симметрии кристаллов.</b>	
Простые формы и их комбинации с символами граней и стереограммами (Г. М. Попов, И. И. Шафрановский) .....	423
<b>Приложение 2. Кристаллографический практикум .....</b>	<b>446</b>
<b>Ответы .....</b>	<b>536</b>



*«Все, что не кристаллично — не прочно и должно постепенно превратиться в кристаллы. Кристаллы — это то идеальное состояние вещества, тот глубокий внутренний порядок, к которому стремится Природа».*

*А. Е. Ферсман*

*24 мая 1919 г.*

## **ПРЕДИСЛОВИЕ ОТВЕТСТВЕННОГО РЕДАКТОРА**

Научно-техническое состояние общества во все времена обуславливалось количеством и качеством использования минерального сырья, изготовленными из него материалами, степенью развития материаловедения. Передовые отрасли науки и техники постоянно нуждаются во все более глубоком исследовании свойств материалов как функции состава и строения составляющей их кристаллографической матрицы. Поэтому поиск новых месторождений и материалов, выращивание монокристаллов и исследование их структуры всегда актуальны. Главным элементом любого прибора или устройства, особенно в таких бурно развивающихся в последние десятилетия областях науки, как электронная техника, радио- и микроэлектроника, фотоника, вычислительная техника, телекоммуникации, является кристалл. Изучение физико-химических условий выращивания монокристаллов, в первую очередь полупроводников и диэлектриков, активизировало развитие химии особо чистых веществ. И, наконец, в последние годы реализуется совершенно гигантский скачок в направлении изучения нанокристаллов и совершенствования нанотехнологий. В связи с этим нужда в подготовке специалистов соответствующего профиля непрерывно растет. А это, в свою очередь, требует пополнения арсенала литературы адекватным учебным материалом.

В учебной литературе указанного профиля для высшей школы преобладают книги, рассчитанные для подготовки студентов преимущественно химических (Г.Б. Бокия, А.И. Китайгородского, М.А. Порай-Кошица, П.М. Зоркого, Е.И. Гладышевского, П.И. Крипьякевича, Л.А. Асланова), физических (А.В. Шубникова, М.П. Шаскольской, Ю.И. Сиротина, И.С. Желудева, Б.Ф. Ормонта, А.С. Сони́на) или геологических (Н.В. Белова, Г.М. Попова, И.И. Шафрановского, В.А. Франк-Каменецкого, В.С. Урусова, Д.Ю. Пушаровского, Ю.Г. Загальской и Г.П. Литвинской) специальностей. При этом, учебники, рассчитанные, например, на аудиторию физиков, как

правило, пересыщены материалом абстрактного математического характера с теорией групп, представлениями и характеристиками, векторным, матричным и тензорным аппаратом описания симметрии и свойств кристаллов. И даже символика, как общий кристаллографический язык, используется в подавляющем большинстве в номенклатуре Шенфлиса. С другой стороны, такая символика практически не используется в учебниках, предназначенных для химиков и особенно геологов. Там преобладает международная символика. Материал большинства этих учебников фактически лишен математических основ взаимодействия симметрических операций и представлений теории групп, ограничивается лишь перечислением видов симметрии и не всегда в полной мере — пространственных групп, что не может отвечать современному уровню подготовки студентов. Кроме того, большинство из этих учебников уже стали библиографической редкостью. По мнению проф. Р.В. Галиулина («Размышления о жизни»), «система образования на геологическом факультете просто отпугивает людей со строгим мышлением. — Геологам не нужна теория групп, — заявляет Ю.К. Егоров-Тисменко. Но без теории групп кристаллография сегодня — это просто абсолютная белиберда».

Такая поляризация материала в обращении к студенческой аудитории стимулировала подготовку этой книги в виде издания, максимально приближенного к универсальному. Для этого, помимо классических представлений геометрической кристаллографии о внешней и внутренней симметрии кристаллов, об их структуре и морфологии, общих вопросов кристаллохимии, авторы постарались в доступной с точки зрения неотягощения сложным математическим аппаратом форме изложить в учебнике теоретические основы симметрии в матричном представлении, включили отдельный раздел с классическими основами рентгеноструктурного анализа и отдельный раздел — физические свойства кристаллов на основе тензорных представлений. Таким образом, содержание книги охватило основы кристаллографии и кристаллохимии, рентгеноструктурный анализ, симметрию и свойства кристаллов.

Вышеуказанные преимущества книги, к сожалению, увеличили возможность появления в ней и недостатков. Ибо стремление дать максимально широкое освещение материала — есть обычный недостаток любого научного издания. Этим объясняется некая перегрузка отдельных частей работы, как правило, тех, в которых авторы наиболее компетентны. С другой стороны, не представляется возможным исчерпывающе изложить весь материал по соответствующим вопросам или приходится что-то опускать. Так, авторам пришлось практически опустить такие важные разделы, как теории роста кристаллов и методы выращивания монокристаллов, сопровождаемые материалом о дефектах, дислокациях и их роли; вопросы химической связи в структурах и вопросы термодинамики, обычно досконально излагаемые в курсах общей,

органической, неорганической или физической химии; вопросы анти- и многоцветной симметрии; вопросы двух- и трехкристальной дифрактометрии и рентгеновской топографии; а среди свойств — такие специфические, как полупроводниковые и магнитные. В весьма усеченном виде изложены и важные данные по кристаллохимии высокотемпературных сверхпроводников.

Книга состоит из четырех частей. *Первая часть* посвящена основам геометрической кристаллографии. В ней излагаются особенности и основные свойства кристаллов и краткие сведения об их росте. Вместе с данными о взаимодействии операций симметрии в матричном виде даются исчерпывающие представления о внешней — закрытой симметрии кристаллов на основе теории групп и внутренней — открытой симметрии, а также вопросы морфологии и символики кристаллов. *Вторая часть* содержит основы рентгеноструктурного анализа кристаллов методами как порошка, так и монокристалла. Излагаются теоретические представления об интенсивностях отражений, их погасаниях и конкретных методах расшифровки структуры. Этот материал специально размещен в качестве предваряющего *третью часть* учебника. Она посвящена основам кристаллохимии, в которой на базе данных о расшифрованных структурах описываются структурные типы веществ, излагаются основные представления о шаровых кладках и плотных упаковках, о радиусах структурных единиц, координационных числах и координационных многогранниках, явлениях изоморфизма, полиморфизма и политипизма, а также обосновываются факторы, определяющие кристаллическую структуру вещества. В *четвертой части* книги изложены характеристики предельной симметрии, принципы симметрии и суперпозиции Кюри, принцип Неймана как основной закон кристаллофизики, даются представления о скалярных, векторных и тензорных свойствах кристаллов. Затем следует систематическое описание механических, электрических и оптических свойств кристаллов в зависимости от их симметрии. Как логическое окончание этого раздела приводится оригинальная систематика кристаллов полупроводников и диэлектриков, дающая возможность предсказания заранее заданных свойств материала как функции химического состава соединения. Завершает эту часть учебника материал об апериодических структурах, нанокристаллах и нанотехнологиях, который было нельзя не отразить, учитывая непрерывно возрастающую в последние годы так называемую «минералогическую интервенцию» (2009) в микро- и наномир.

Учитывая весьма скудное представительство в литературе по кристаллографии и кристаллохимии задачник (исключение составляют пособия Ю.Г. Загальской с Г.П. Литвинской, П.М. Зоркого, Н.В. Переломовой с М.М. Тагиевой и Л.Л. Шевченко), авторы сочли необходимым довершить учебник соответствующим Практикумом, содержащим более тысячи задач и

вопросов. Список использованной и рекомендуемой литературы состоит практически только из монографий и учебных пособий, не включает статьи журнальной периодики, как малодоступные для студентов источники.

Авторы учебника — известные ученые и педагоги, пятьдесят лет назад окончившие Львовский госуниверситет имени Ивана Франко и успешно усвоившие еще в студенческие годы азы минералогической школы академика Е.К. Лазаренко.

В процессе работы над книгой авторы использовали солидный материал почти полувекового опыта преподавания соответствующих курсов студентам геологического, химического и физического факультетов Киевского имени Т. Шевченко, Львовского имени И. Франко и Ужгородского национальных университетов. Важную роль при этом сыграли теоретические и экспериментальные данные, полученные ими в процессе научных исследований в области изучения физико-химических основ поиска и отбора материалов для электронной техники, выращивания монокристаллов, исследования их физических свойств и изготовления элементов приборов и устройств разнообразного назначения оптоэлектроники, а также результаты комплексного изучения природных кристаллов минералов.

Обычно при написании учебников приходится включать в текст как особо важные научные положения, законы и правила, так и привлекать иллюстративный материал из учебной, научной и справочной литературы, в результате чего многие рисунки и таблицы мигрируют из издания в издание. В эту книгу авторы включили наиболее представительный табулируемый и иллюстративный материал, заимствованный из классических монографий, оригинальных работ и сетей Интернета.

Общий вывод таков: впервые в Украине издается достаточно универсальный учебник «Основы кристаллографии и кристаллохимии. Рентгенография кристаллов», призванный способствовать углублению и расширению знаний, повышению кристаллографической культуры основного читателя — студентов.

Член-корреспондент НАН Украины  
профессор С. А. Довгый

# ВВЕДЕНИЕ

## Кристаллография и кристаллохимия. Их связь с другими науками

**Кристаллография** — наука о внешней форме, внутреннем строении, зарождении, росте и физических свойствах кристаллов.

**Кристаллохимия** — наука о взаимосвязи химического состава вещества с внутренним строением его кристаллов (кристаллической структурой) и его физико-химическими и физическими свойствами.

Среди фундаментальных естественных наук кристаллография, как наука о кристаллическом веществе, размещается между минералогией (откуда она произошла), физикой и химией), а кристаллохимия как пограничная наука — между химией и кристаллографией (рис. 1). В то же время кристаллография является обычной составной частью всех учебников по кристаллохимии, как необходимая и основная её часть, которая предшествует всем кристаллохимическим представлениям.

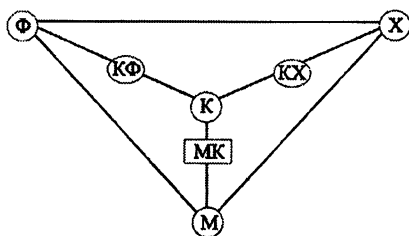


Рис. 1. Место кристаллографии и кристаллохимии среди других наук. Треугольник Н.В. Белова (Ф — физика, Х — химия, М — минералогия, К — кристаллография, КФ — кристаллофизика, КХ — кристаллохимия, МК — минералогическая кристаллография).

Ближайшие пограничные науки — геохимия, геофизика и физическая химия. Кристаллография граничит с геохимией через генетическую минералогию и теорию роста кристаллов, с физической химией через материаловедение для техники. Сама же кристаллография основана на математических законах и представлениях. Отец российской кристаллографии Е.С. Федоров утверждал, что эта наука является фундаментом всех наук о неорганической природе.

Таким образом, если главные вопросы для некоторого объекта или явления — это: **Что? Как? Почему? Так и что?**, то кристаллография отвечает на них представлениями о: **составе вещества, кристаллической структуре и форме кристаллов, их свойствах и использовании.**

Отталкиваясь от химического состава вещества, кристаллохимия методами рентгеноструктурного или электронографического и нейтронографического анализов или по данным спектроскопических исследований определяет его кристаллическую структуру, обосновывает её электронным строением атомов и их расположением в Периодической системе и на этом основании обуславливает физико-химические или физические свойства материала. В итоге разрабатываются научные основы выбора веществ и получения на их основе материалов с заранее заданными свойствами, раскрывается генетическая природа, научное и практическое значение кристаллов.

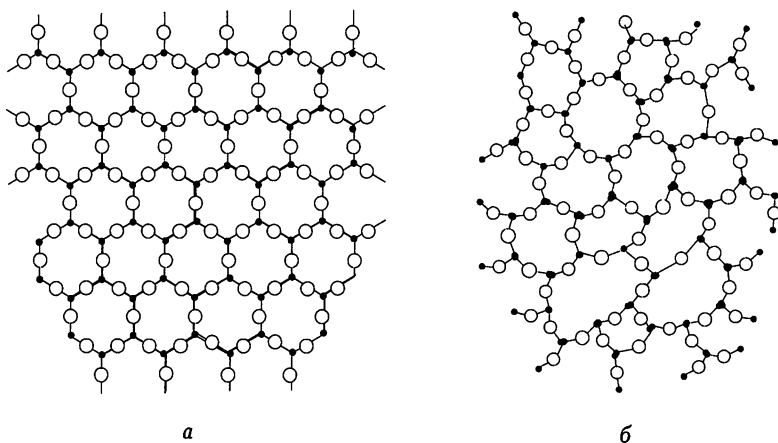


# ЧАСТЬ I

## ОСНОВЫ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

### 1. Кристаллическое состояние

#### *Кристаллическое и аморфное вещество*

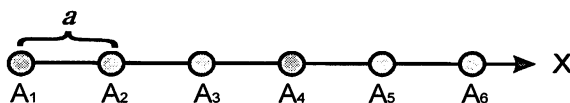


*Рис. 2. Структура кристаллического (а) и аморфного (б) вещества*

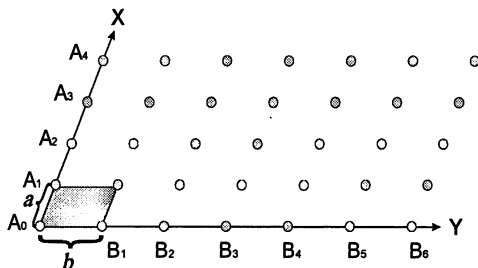
Как известно, вещество в твердом состоянии может быть представлено в виде кристаллического или аморфного тела. **Кристаллами называются твердые ограниченные тела природного или искусственного генезиса (происхождения).** Иногда ими называют тела, обладающие кристаллической структурой. Они характеризуются так называемым **дальним порядком**, тем самым подчиняются всем законам пространственной решетки в любом месте своего объё-

ма (рис. 2, а). В отличие от них аморфное вещество обладает только **ближним порядком**, т.е. упорядоченным окружением атомов одного сорта атомами другого только в границах их контактного взаимодействия (рис. 2, б)

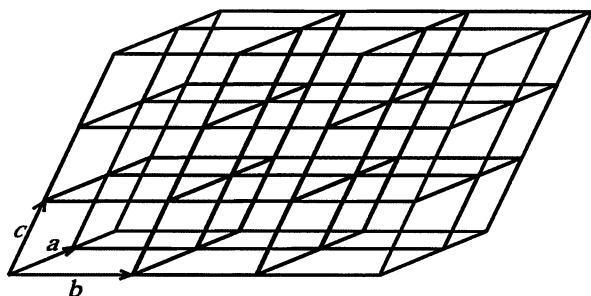
**Пространственной решеткой**, по закону которой построены все кристаллические вещества, является совокупность её узлов, так размещенных в трехмерном пространстве объёма кристалла, что в любом направлении они выстраиваются в **ряды** с равными **промежутками** (рис. 3, а). В одной плоскости ряды образуют **плоскую сетку**, петлей которой может быть избран любой параллелограмм (рис. 3, б) с желательно близким к  $90^\circ$  углом  $\gamma$ . Наименьший параллелепипед, из которых строится пространственная решетка и которые целиком без пустот заполняют её пространство, называется **элементарной ячейкой** (рис. 3, в). Пространственная решетка характеризуется определенной системой координат (координатным репером) с соответствующими координатными направлениями  $X$ ,  $Y$  и  $Z$ , минимальным промежуткам рядов вдоль которых соответствуют три периода  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , и углами между ними  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ . Общепринятым при этом является репер правосторонней системы, который показан на рис. 3г, когда трём кристаллографическим направлениям I( $X$ ), II( $Y$ ) и III( $Z$ ) соответствуют первые три пальца правой руки. Если смотреть на координатную систему с положительной стороны оси  $X$ , между осями  $Y$  и  $Z$  открывается угол  $\alpha$ , с положительного конца оси  $Y$  — между осями  $X$  и  $Z$  угол  $\beta$ , наконец с положительного конца оси  $Z$  между осями  $X$  и  $Y$  — угол  $\gamma$ . **Периоды решетки  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , и координатные углы  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$**  часто называют **параметрами** или **константами ячейки**.



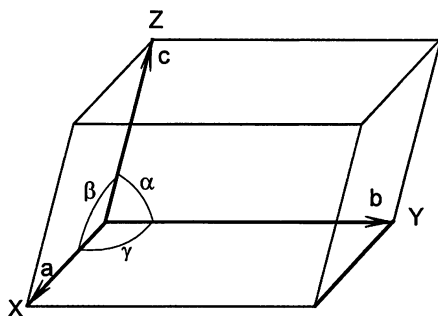
а)



б)



в)



г)

Рис. 3. Пространственная решетка кристалла: а) одномерный ряд с промежутком  $a$ ; б) двумерная плоская сетка с петлей; в) трехмерная пространственная решетка с элементарной ячейкой (г)

Вообще говоря, благодаря наличию примесей и несовершенствам внутреннего строения, пространственная решетка реальных кристаллов имеет огромное число нарушений. Поэтому она считается определенным теоретическим приближением к действительности, и при всех теоретических расчетах структур ею пользуются как сугубо математическим абстрактным представлением. Когда же речь идет о внутреннем строении кристалла конкретного вещества, то имеется в виду его *кристаллическая структура*, а не *кристаллическая решетка*, что очень часто путают, особенно в физической литературе. Поэтому важно не забывать о различных содержаниях этих понятий. Уместно подчеркнуть, что узлами пространственной решетки обычно выбираются **атомы, ионы или целые молекулы**, т.е. “живые” структурные единицы кристал-

ла. Произвольно выбираемое начало координат может и не совпадать с узлом решетки. Таким образом, любая кристаллическая структура всегда строится по законам пространственной решетки, но при выборе ее рядов и плоских сеток существует определенный произвол исследователя. Тем не менее, **общепринятым является требование выбирать ячейку минимального объема, с наименьшими периодами решетки  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и с координатными углами  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , максимально приближающимися к прямым.**

Вершины(В), ребра(Р) и грани(Г) кристалла, которые в большинстве соответствуют узлам, рядам и плоским сеткам решетки, называются его **элементами ограничения**. В соответствии с **законом Эйлера-Декарта** они связаны соотношением

$$Г+В=Р+2.$$

Так, например, для тетраэдра, куба и октаэдра эти суммы равны соответственно 8, 14 и 14.

Число узлов в единице площади плоской сетки называется **ретикулярной плотностью** грани. Реальные кристаллы всегда обладают максимально развитыми гранями с наибольшей ретикулярной плотностью.

## ***Особенности и основные свойства кристаллов***

Таким образом, **основными особенностями кристаллического вещества** в отличие от аморфного являются:

1. *Решетчатое строение*;
2. *Дискретность и непрерывность* (решетка построена из дискретных структурных единиц, но представляет собой так называемый **дисконтинуум**, или сплошную материальную среду с непрерывным множеством структурных единиц, свойства которого в пространстве также изменяются непрерывно);
3. *Плоскогранность и прямореберность* отдельных кристаллических индивидов (монокристаллов в отличие от поликристаллов).

Благодаря решетчатому строению кристаллам присущи следующие три **основные особенности**:

1. *Однородность*, или равносвойственность в параллельных направлениях, где все промежутки рядов, как и силы химической связи между структурными единицами, равны. Из одного большого монокристалла минерала кварца можно вырезать тысячи параллельно ориентированных маленьких элементов — резонаторов ультразвуковой частоты.

2. *Анизотропность* — разносвойственность в непараллельных направлениях благодаря разнице вдоль них сил химической связи между структур-

ными единицами. Например, анизотропия твердости кристаллов в различных кристаллографических направлениях может достигать порядков величины. В некоторых непараллельных направлениях свойства кристаллов одинаковы благодаря их симметрии. Кристаллы с равными во всех направлениях конкретными свойствами называются изотропными относительно именно этих свойств (например, оптически изотропные кристаллы).

3. *Способность к самоограничению в условиях свободного роста* — отличает кристаллы от аморфных тел, которые в условиях затвердевания из жидкого состояния вследствие отсутствия дальнего порядка никогда не принимают собственной плоскогранной формы.

## 2. Зарождение и рост кристаллов

Кристаллы возникают в процессе фазовых превращений вещества из одного состояния в другое. Существует несколько способов роста кристаллов, а именно:

при переходе из жидкой фазы в твердую — **рост из раствора или расплава**;  
при переходе из газообразной фазы в твердую — **сублимация** кристаллов (возгонка);

при переходе из одной твердой фазы в другую со сменой кристаллической структуры — например, в процессе полиморфного перехода.

Кристаллизация вещества начинается из пересыщенных растворов или при охлаждении расплавов с возникновения благодаря силам химического взаимодействия зародышей — микроскопических размеров кристалликов одно-, двух- или трехмерной формы. Зародыши после возникновения находятся в равновесии с раствором (или расплавом). В дальнейшем они постепенно увеличиваются, соединяясь друг с другом, или за счет пристройки к ним новых материальных частиц (ионов или молекул среды роста), стремясь к определенной *равновесной форме*, которая при данных термодинамических условиях и постоянном объеме кристалла отвечает минимуму поверхностной энергии, необходимой для ее формирования. (Поверхностная энергия грани — это произведение ее площади на работу формирования единицы поверхности раздела двух фаз, т.е. поверхностного натяжения). Таким образом кристалл растет за счет присоединения все нового строительного материала к плоским сеткам в виде новых рядов, покрывая грани слой за слоем. Грани перемещаются параллельно самим себе (величина такого **перемещения в единицу времени называется скоростью роста кристалла** в данном направлении). Часто на хорошо развитых кристаллах даже невооруженным глазом просматриваются фигуры роста ступенчатой или спиралеобразной формы, т.наз. *пирамиды роста*.

В большинстве случаев максимально развитыми вырастают грани с минимальными скоростями роста, но с максимальными ретикулярными плотностями.

В процессе кристаллизации выделяется соответствующая энергия. При этом строительный материал откладывается на растущем кристалле всегда таким способом, чтобы происходило максимальное выделение энергии. Поэтому большая отдача энергии происходит в случае построения трехмерных образований, т.е. после возникновения зародыша частицы будут садиться в места, где они способны присоединиться с использованием максимального количества своих связей (в трехгранный угол, рис. 4). После окончания строительства очередного ряда начинается посадка частиц в двугранный угол. И только по окончании таким образом построенного очередного слоя начнется строительство последующего опять же с отдачей максимума энергии кристаллизации, т.е. в места каких-то нарушений равномерной кладки. Такие нарушения называются *дислокациями*, а наиболее распространенными из них являются т.наз. винтовые или краевые.

В зависимости от условий роста кристаллы могут приобретать самую разнообразную форму — от изометрической (когда кристалл развит приблизительно равномерно во всех направлениях) до таблитчатой, слоистой или вытянутой вплоть до иглообразной. Внешняя форма кристаллов, обусловленная доминирующими простыми формами, называется их **габитусом**. Таким образом, на габитус кристаллов обычно влияют скорость роста (которая в свою очередь зависит от степени пересыщенности раствора, или вязкости расплава и колебаний температуры), и наличие примесей. Кристаллы одного и того же вещества могут иметь совершенно различный габитус в зависимости от условий их роста.

В естественных условиях свободной первичной кристаллизации из какой-то среды, например из магматического расплава, сначала при еще достаточно высоких температурах кристаллизуются минералы с наивысшими температурами плавления. Их кристаллы имеют возможность свободного роста и ограничиваются равновесными габитусными формами. Такие кристаллы называются **идiomорфными**.

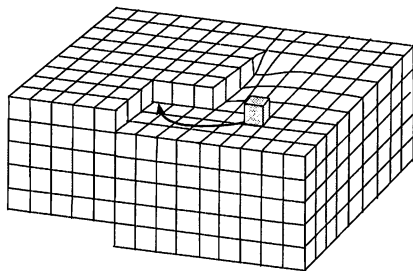


Рис.4. Размещение строительных частиц на грани кристалла во время роста



В следующую, основную, стадию кристаллизации такой среды кристаллы отдельных минералов уже не в состоянии свободно развиваться, потому что другие или собственные, но более старшего возраста кристаллы препятствуют им в этом. Тогда растущий кристалл вынужден приспосабливаться к соседям, одновременно влияя и на их рост. На последней стадии кристаллизации такой среды строительный материал, который не нашел себе места на предыдущих стадиях кристаллизации, заполняет оставшиеся места. На этом этапе обычным является затвердевание стекла т.е. некристаллического вещества. Если кристаллизация магматического очага проходит в приповерхностных условиях земной коры, охлаждение вещества проходит намного быстрее, и большая часть твердофазного материала реализуется на последней стадии, для которой характерным является образование вулканического стекла.

В технике наиболее распространенными методами получения кристаллов являются следующие.

#### *Кристаллизация из расплавов:*

1. В условиях изменения температуры при неподвижном контейнере (методы Наккена-Киропулоса, Стронга-Штебера);
2. С перемещением растущего кристалла в температурном градиенте (Чохральского);
3. С перемещением контейнера или печи в температурном градиенте (метод Бриджмена-Стокбаргера-Степанова, метод Обреимова-Шубникова);
4. Бестигельный метод Вернейля;
5. Методы зонной кристаллизации (тигельные и бестигельные).

#### *Кристаллизация из растворов:*

1. С изменением температуры раствора в динамическом или статическом режимах;
2. Метод испарения растворителя;
3. Гидротермальный метод;
4. Метод выращивания кристалла из раствора в расплаве;
5. Электрокристаллизация.

#### *Кристаллизация из газовой фазы:*

1. Метод сублимации вещества;
2. Метод химических реакций в газовой фазе;
3. Метод химических транспортных реакций.

#### *Кристаллизация вещества в твердой фазе:*

1. Метод собирательной рекристаллизации (перекристаллизации);
2. Метод рекристаллизационной обработки поликристалла.

Самые крупные по размерам и массе монокристаллы получают раствор-расплавными методами (до десятков кг, более 100 см длиной и 20 см диаметром). Но для получения кристаллов максимально кристаллографически совершенных и наивысшего оптического качества используются газофазные методы, хотя такие кристаллы значительно уступают в размерах.

Из расплавов выращиваются монокристаллы полупроводниковых материалов (Si и Ge), крупные кристаллы галогенидов щелочных металлов, висмута, тугоплавких металлов и оксидов. Из раствора получают крупные оптически совершенные монокристаллы дигидрофосфата калия и аммония, квасцов, оптического кварца, из раствора в расплаве — тугоплавкие ферриты, флюорит, рутил, кальцит, титинат и цирконат бария и т.д.

Отметим, что в мировой практике ежегодно изготавливается монокристаллической продукции от нескольких сот тонн до отдельных искусственных образцов в лабораториях. Искусственные кристаллы используются в оптике благодаря высокому светопреломлению и двупреломлению, а также прозрачности в ИК и УФ областях спектра ( $\text{CaF}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , KBr, KCl, LiF, NaCl,  $\text{SiO}_2$ , AgCl, TlI, TlBr,  $\text{GaPS}_4$ ,  $\text{InPS}_4$ ), в поляризационной оптике ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ , слюды, гипс), как изоляционные материалы (слюды), в качестве подложек электронных тонкослойных элементов конструкций ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Si,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), в акустоэлектронике и высокочастотной технике (ADP, KDP,  $\text{LiSO}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{PbMoO}_4$ , ферриты, сегнетова соль, этилендиаминтартрат, дикалийтартрат), в качестве электрооптических и оптически-нелинейных конструктивных элементов ( $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ , SbSI, ADP, KDP,  $\text{Ba}_2\text{LiNb}_5\text{O}_{15}$ ,  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{LiNbO}_3$ , CdS,  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{HfO}_3$ , CuCl,  $\text{LiIO}_3$ ,  $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ,  $\text{KTaO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ , ZnS,  $\text{MgB}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ,  $\text{AgGaS}_2$ ), в качестве полупроводниковых материалов (AlN, AlSb, PbS, CdS, GaSb, GaAs, GaN, GaP, Ge, InSb, InAs, InP, NiO, Se, Si, SiC, Te,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , ZnSe, ZnS, ZnTe), как генераторы и преобразователи излучения и люминофоры ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ , CsI, GaAs, KI, LiI, NaI, SiC,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , ZnS,  $\text{CaWO}_4$ , антрацен, хелаты, дибензил, дифенил, фенантрен, стильбен), элементы памяти в ЭВМ ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F,Cl,OH})$ ,  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{SrNO}_3$ ,  $\text{Na}_4\text{Al}_3(\text{SiO}_4)_3\text{Cl}$ ) и пр.

### 3. Измерение и проектирование кристаллов

Первым законом кристаллографии является **закон постоянства углов**. Поскольку габитус кристаллов зависит от реальных условий их роста, кристаллы даже одного и того же вещества могут принимать самую разнообразную форму. Но грани кристалла фактически представляют собой плоские сетки соответствующей пространственной решетки и в процессе роста передвигаются параллельно са-

мим себе. Датский ученый Н.Стенсен (Стено) в 1669 году, изучая форму кристаллов кварца ( $\text{SiO}_2$ ) и гематита ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) пришел к выводу, что у разных кристаллов одного и того же вещества независимо от размеров и формы отдельных граней двугранные углы между соответственными гранями постоянны.

Как видим из рис.5, углы между гранями а и b разных кристаллов кварца, независимо от их формы и степени развития, равны. Естественно, это относится к двугранным углам разных кристаллов, но одних и тех же полиморфных модификаций вещества.

Закон Стено имеет чрезвычайно важное значение для диагностической кристаллографии, потому что по углам между гранями кристаллов можно определять вещество в обход весьма трудоемким методам традиционного химического анализа. Поэтому он является основой **гониометрии** как отдельного раздела кристаллографии.

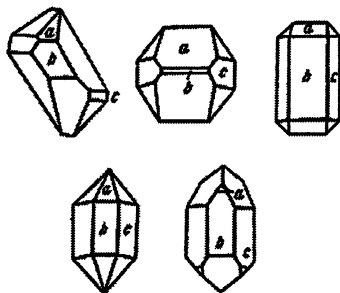


Рис.5. Кристаллы кварца разнообразного габитуса, но с равными углами между соответствующими гранями (из «Кристаллографии» Ромэ-Делиля, 1783)

В качестве углоизмерительных инструментов используются гониометры, простейшим из которых является прикладной. Он представляет собой обычный транспортир с подвижным плечом (рис. 6, а), но точность измерения углов таким инструментом (до  $30'$ ) очевидно неудовлетворительна. Поэтому в лабораторной практике пользуются отражательными оптическими т. наз. теодолитными гониометрами— одно-, или двукружными (рис. 6, б), точность измерения углов на которых в зависимости от качества граней кристалла достигает минут и секунд. Принцип действия такого инструмента — в последовательном получении отражений светового луча от набора граней. Впервые на таком гониометре В.Миллером (Кембридж, 1874) был исследован кристалл размером 0.7мм, который насчитывал 147 граней. Теодолитный гониометр имеет две взаимно перпендикулярные оси вращения с двумя лимбами для измерения моментов отражения между двумя гранями. Для каждой грани таким

образом получают две сферические координаты, что позволяет фиксировать их положение в пространстве в момент отражения светового луча.

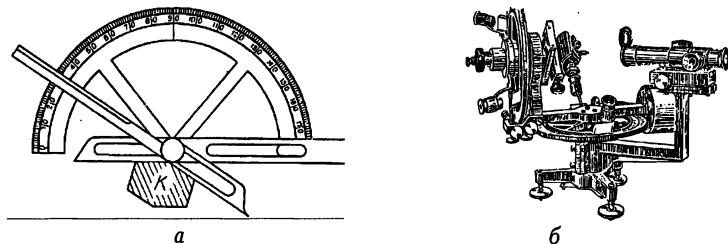


Рис.6. Прикладной гониометр (а) и двукружный отражательный гониометр (б)

Результаты измерения граничных углов требуют удобного, рационального, но краткого представления. Каждая грань вполне исчерпывающе характеризуется двумя вышеуказанными сферическими координатами: если представить себе сферу вокруг исследуемого кристалла (сфера проекций) и из ее центра опустить перпендикуляр  $МО$  на грань кристалла, то угол  $\rho$  между ним и направлением на северный полюс  $NO$  сферы будет *полярным расстоянием* этой грани. Если же представить некоторую плоскость, секущую сферу через ее вертикальную ось  $NO$ , то ее след на сфере будет нулевым меридианом. Угол между этой плоскостью и плоскостью нормали к грани называется *долготой*  $\phi$  грани. Таким образом, двумя углами  $\phi$  и  $\rho$  как сферическими координатами можно обозначить любую грань кристалла или любое направление в нем (рис. 7). После измерения углов между гранями кристалла полученную информацию необходимо перенести на бумагу для наглядного изображения. Для этого пользуются кристаллографическими проекциями. При этом требуется изобразить кристалл как трехмерный объект на бумаге, то есть в двумерном пространстве. С целью экономии одного измерения за образ грани кристалла принимается нормаль к ней. Если на рис. 8 в сфере проекций провести экваториальную плоскость (плоскость проекций  $P$ ), которая лежит в плоскости бумаги, а нормаль  $Oa$  к какой-нибудь грани продолжить до пересечения с поверхностью сферы в точке  $a'$ , то, соединив ее лучом с северным полюсом  $S$  сферы, получим точку  $a_1$  пересечения этого луча с плоскостью  $P$ . Эта точка и будет **гномостереографической проекцией грани**, нормальной к направлению  $Oa$ . След пересечения сферы проекций с плоскостью  $P$  проекций называется *кругом проекций*. След пересечения сферы проекций какой-то плоскостью, которая проходит через центр сферы, спроектированный на плоскость проекций, называется *дугой большого круга*. Очевидно, в зависимости от наклона таких больших кругов их дуги будут совпадать с меридианами сферы при условии ее размещения

осью север-юг в плоскости  $P$  проекций. При этом дуга большого круга, расположенного нормально к плоскости проекций, вырождается в прямую линию вдоль диаметра круга проекций, а расположенного параллельно — в круг проекций. Отсюда становится понятным, что горизонтальные грани кристалла (т.е. параллельные кругу проекций) проектируются в его центре, а вертикальные — по границе круга. Наклонные же грани проектируются в поле проекций, занимая промежуточное положение между двумя предыдущими. Для графического обозначения гномостереографических проекций граней кристалла, которые “смотрят” вверх вплоть до вертикальных, используют маленькие пустые кружочки, а для граней, которые “смотрят” вниз — крестики или черные кружочки (рис.9, а,б).

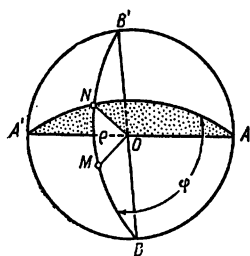


Рис. 7. Сферические координаты  $\varphi$  и  $\rho$  грани, нормалью к которой является отрезок  $OM$

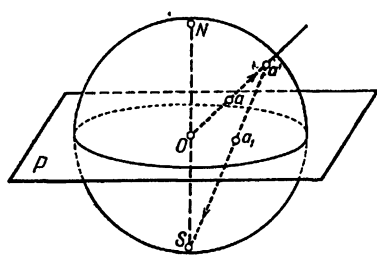


Рис. 8. Гномостереографическая проекция грани, нормалью к направлению  $Oa$

Для нанесения на проекцию полученной после измерений кристалла цифровой информации по данным  $\varphi$  и  $\rho$  его граней пользуются сеткой Ю.В. Вульфа (рис. 10). Она является основным инструментом обработки гониометрических данных кристалла. Сетка представляет собой стереографическую проекцию градусной сетки полусферы проекций на плоскость проекций.

Гномостереограмма кристалла выполняется следующим образом. Лист кальки накладывается на сетку Вульфа; карандашом отмечается центр круга проекций и с правой стороны — начало отсчета углов  $\varphi$ . После этого от нулевого ( $\varphi=0^\circ$ ) меридиана вдоль круга проекций по часовой стрелке откладывают угол  $\varphi$  и делают засечку. Затем вращают кальку, не смещая ее центра с центра сетки Вульфа, до совпадения засечки с каким-нибудь концом ее диаметра и *от центра в сторону засечки* откладывают угол  $\rho$  (от 0 до  $90^\circ$ ). Если  $\rho > 90^\circ$  (для граней, которые “смотрят» вниз), то *от засечки в сторону центра* сетки откладывают угол  $\rho - 90^\circ$ . Это обусловливается тем, что нормали к граням с по-

лярным расстоянием до  $90^\circ$  направлены в верхнюю полусферу, если  $\rho=90^\circ$  — лежат в экваториальной плоскости проекций, и при  $90^\circ < \rho < 180^\circ$  — направлены в нижнюю полусферу.

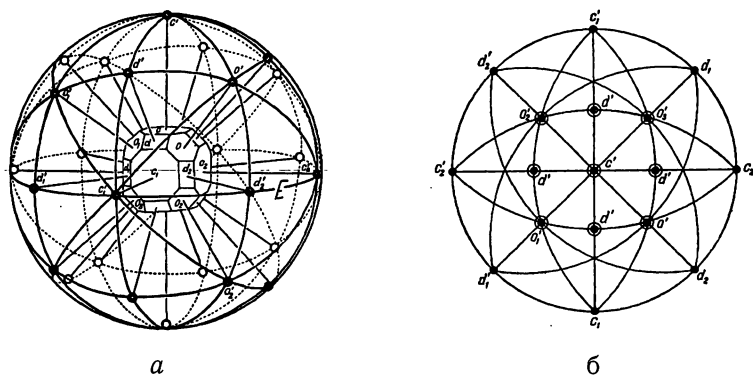


Рис. 9. Получение гномостереографической проекции кристалла (а), гномостереограмма кристалла (б)

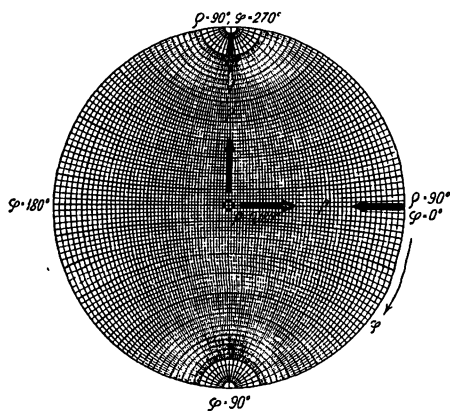


Рис. 10. Нанесение координат  $\phi$  и  $\rho$  на сетку Вульфа

Значительно реже в кристаллографической практике применяется **гноническая проекция** (рис. 11). В отличие от гномостереографической плоскостью гномонической проекции является плоскость, касательная к сфере проекций в ее северном полюсе. Нормали к граням из центра сферы продлева-



ются до пересечения с этой плоскостью, давая точки гномонических проекций граней. Нормали к вертикальным граням кристалла оказываются параллельными плоскости проекций, и поэтому проекции таких граней изображаются стрелками, параллельными этим нормальям.

Гномостереографические и гномонические проекции граней соответствуют стереографическим проекциям нормалей к ним, которые задаются теми же самыми сферическими координатами. Угловые расстояния между двумя гранями кристалла (угол, добавочный до  $180^\circ$ ) отсчитываются с помощью сетки Вульфа *вдоль одного меридиана*, на который выводятся точки их проекций на кальке при ее соответствующих поворотах. Необходимо иметь в виду, что замеры углов между проекциями граней в разных полушариях проводятся *вдоль двух меридианов*, симметричных относительно центрального, для которого  $\rho=0^\circ$ .

Для решения разнообразных задач с помощью сетки Вульфа пользуются следующими **правилами**:

1. Стереографическая проекция направления, заданного сферическими координатами  $\phi$  и  $\rho$ , соответствует гномостереографической проекции грани, нормаль к которой совпадает с этим направлением.

2. Гномостереографической проекцией ребра между гранями будет стереографическая проекция плоскости, нормальной к этому ребру.

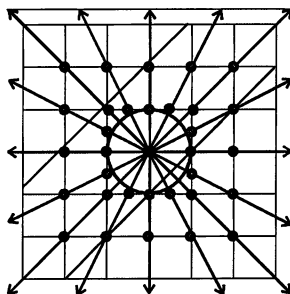


Рис. 11. Гномоническая проекция кристалла

3. Дуга большого круга через заданные гномостереографические проекции граней является гномостереографической проекцией ребра, в котором пересекаются эти грани.

4. Дуга большого круга через заданные стереографические проекции ребер является стереографической проекцией грани, ограниченной этими ребрами.

5. Угол между гномостереографическими проекциями граней является углом между нормальными к ним.

6. Угол между стереографическими проекциями ребер является углом между этими ребрами.

7. *Полус дуги большого круга* (точка, равноотстоящая от всех точек дуги на  $90^\circ$ ) является гномостереографической проекцией грани, если дуга — ее стереографическая проекция; или — стереографической проекцией ребра, если дуга — его гномостереографическая проекция.

8. Угол между дугами больших кругов является углом между гранями, если дуги — их стереографические проекции.

Обычным набором кристаллографических задач, которые решаются при помощи сетки Вульфа, является изображение гномостереограмм граней и ребер кристалла и измерение углов между ними.

*Так что есть красота  
И почему ее обожествляют люди?  
Сосуд она, в котором пустота,  
Или огонь, мерцающий в сосуде?*  
(Николай Заболоцкий)

## 4. Симметрия кристаллов

### *Симметрия вокруг нас*

С давних пор люди стихийно использовали представления о симметрии как об эквиваленте гармонии, красоты и уравниваемости. Гармония сводит противоположности в единство. Причина гармонии — наилучшее приспособление к условиям существования. Считается, что предмет, изготовленный с чувством меры, — красив, а человек с чувством меры в поведении — приятен. На восприятие гармоничных “правильных” объектов и явлений тратится меньше энергии. Люди всегда отдают предпочтение порядку и простоте вместо хаоса и неопределенности. Непосредственным доказательством этого являются численные соотношения знаменитого золотого сечения  $(1 + \sqrt{5}) : 2 = 1.62$ , которое называется формулой красоты, числа Фибоначчи, числа  $e$  и  $\pi$ . Автором термина *симметрия* является Пифагор Самосский (6 век до н.э.), основатель хорошо известной научно-философской школы пифагорейцев. Природные объекты и явления всегда отождествлялись с примерами приспособленности и целеустремленности.

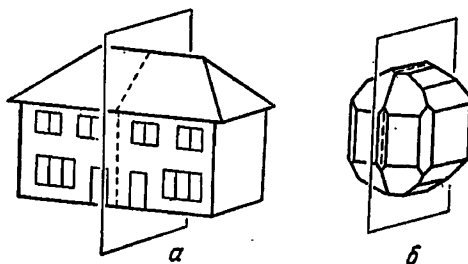
Понятиями и законами симметрии пользуются практически во всех как естественных, так и гуманитарных науках, при иллюстрации объектов и явле-

ний природы, животного и растительного мира, архитектурных сооружений, разнообразных произведений искусства и т.п.. Мир симметрии объединяет специалистов в отраслях геологии, физики, химии, математики, биологии, профессионалов — деятелей архитектуры, музыки, живописи, литературы вплоть до кондитеров и ткачей. Не смотря на практически бесконечные применения и использования представлений и законов симметрии, количество ее разновидностей или «операций» ограничивается лишь *отражениями, поворотами и переносами (трансляциями)*, т.е. одноразовыми или ритмическими повторениями отдельных частей или целого. Таким образом, в самом общем виде **симметрией называется способность объектов и явлений повторяться или повторять свои части при определенном движении в пространстве или во времени.**

### ***Внешняя симметрия многогранников.***

#### ***Симметрические операции и элементы симметрии***

В отношении кристаллов различают, с одной стороны, внешнюю (закрытую) симметрию их формы, собственно симметрию монокристаллов, а с другой — внутреннюю (открытую) симметрию их строения, т.е. симметрию кристаллической структуры. При рассмотрении кристалла с хорошо развитыми гранями привлекает внимание аналогия их формы и закономерное симметричное размещение одних по отношению к другим.



***Рис. 12. Плоскость симметрии объекта (а) и плоскость симметрии кристалла (б)***

На рис. 12.а хорошо видно, что макет дома можно “разрезать” воображаемой плоскостью, относительно которой все его части повторяют друг друга, как бы отражаясь в этой плоскости, как в двухстороннем зеркале. Кристалл на рис. 12.б, очевидно, тоже имеет аналогичную плоскость.

На рис. 13.а и б видно, что объекты в виде вагона трамвая или кристалла тоже обладают эквивалентными частями, однако уже не относительно воображаемой плоскости, а относительно воображаемой прямой линии, вокруг которой необходимо поворачивать предмет до момента совмещения его эквивалентных частей, в данном случае на угол  $180^\circ$ . Наряду с этим существуют объекты и кристаллы с набором попарно эквивалентных граней, ребер и вершин, но уже относительно определенной воображаемой точки в центре их тяжести (рис. 14). Характерным признаком такой точки является тот факт, что всякая проведенная через нее прямая на равных расстояниях от нее в обе стороны будет встречать эквивалентные части объекта или кристалла. Такую точку можно уподобить фокусу объектива фотокамеры, которая фотографирует объекты в натуральную величину (рис. 14.б). Отражения определенных частей кристаллов в соответствующих воображаемых зеркальных плоскостях или в воображаемых точках или же самосовмещения при некотором вращении вокруг воображаемых прямых называют *симметрическими операциями*. При этом различают *операции 1 рода (вращения)* и *2 рода (отражения)*. **Воображаемые точки, прямые линии и плоскости, относительно которых реализуются симметрические операции, называются элементами симметрии.** К ним относятся рассмотренные выше *зеркальные плоскости симметрии, оси вращения и центр симметрии (инверсии)*, которые обозначаются как  $P$ ,  $L_n$  и  $C$ .

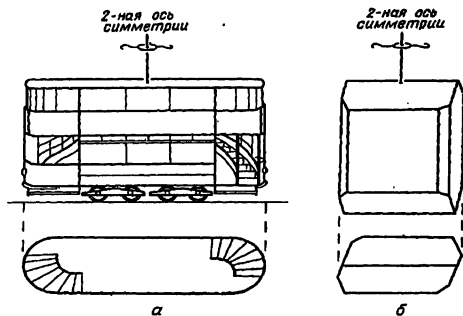


Рис. 13. а) Двойная ось симметрии объекта; б) двойная ось симметрии кристалла

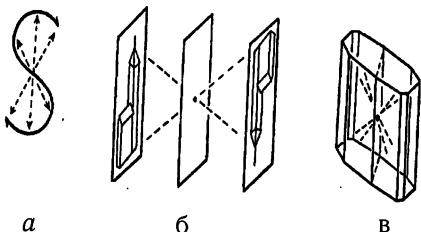


Рис. 14. Центр симметрии (инверсии): а — фигуры; б — соединяющий два объекта; в — кристалла

Угол, на который необходимо повернуть кристалл (или другой объект) до его самосовмещения, называется элементарным углом поворота ( $\alpha^\circ$ ). Число самосовмещений фигуры при ее полном обращении вокруг оси вращения на  $360^\circ$  называется порядком оси вращения:  $n = 360^\circ / \alpha^\circ$ . В геометрии имеются оси вращения каких-нибудь порядков вплоть до бесконечного, если элементарным углом вращения будет бесконечно малый угол. Образом оси вращения бесконечного порядка является грифель цилиндрического карандаша. В органическом мире флоры и некоторых представителей фауны главенствуют разнообразные оси симметрии, в том числе оси 5 или 8 порядков и выше. Оси симметрии 1 порядка характеризуют любой объект, потому что его всегда можно повернуть вокруг любого направления на  $360^\circ$ , и он самосовместится. В кристаллах же вследствие **закона симметрии** могут существовать оси лишь 1, 2, 3, 4 и 6 порядков. Причиной отсутствия в них осей 5 и выше 6 порядков является правильно-периодическое внутреннее строение по законам решетки, которая не обладает элементарными ячейками, ограниченными петлями плоских сеток в форме правильных пяти-, семи- или восьмиугольников и т.д., которые бы целиком без промежутков заполняли пространство (рис. 15).

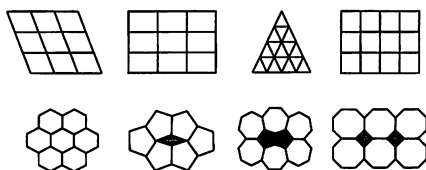


Рис. 15. Заполнение пространства фигурами с осями 2, 3, 4, 6, 5, 7 и 8 порядков

Наряду с вышеприведенными элементами симметрии в кристаллах встречаются так называемые *инверсионные оси симметрии* ( $L_{in}$ ), которые являются составными из двух операций — вращения вокруг оси и последующего (или предварительного) отражения в центре инверсии.

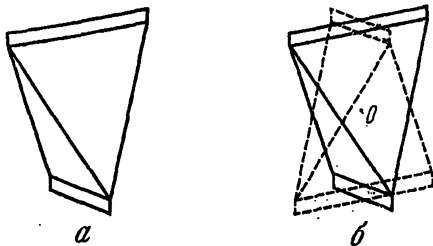


Рис. 16. Молочный пакет (а);  
вращение на  $90^\circ$  вокруг оси 4  
(пунктир) и последующее отра-  
жение в центре симметрии О (б)

Примером хорошо известной фигуры с инверсионной осью симметрии 4 порядка является молочный пакет (рис. 16). Если повернуть его на  $90^\circ$  вокруг прямой, проходящей через середины склеек и после этого провести операцию отражения в центре инверсии, пакет самосовместится (рис. 16, б). Инверсионные оси разных порядков могут быть приравнены к другим отдельным или составным элементам симметрии. Так, очевидно, что инверсионная ось 1 порядка равнозначна центру инверсии, второго порядка — перпендикулярной к ней зеркальной плоскости симметрии, третьего порядка — тройной оси вращения и дополнительного центра симметрии, шестого порядка — тройной оси вращения с перпендикулярной к ней плоскостью симметрии. И только инверсионная ось 4 порядка является самостоятельным элементом симметрии. Следует обратить внимание на то, что *кристаллы с инверсионной осью четного порядка не обладают центром инверсии, как отдельным элементом симметрии.*

Отметим, что вместо инверсионных осей симметрии иногда используют *зеркально-поворотные оси* ( $\bar{L}$ ). Этот элемент симметрии является комбинацией вращения вокруг оси симметрии с последующим отражением в плоскости симметрии, перпендикулярной к ней. Все существующие зеркально-поворотные оси симметрии эквивалентны каким-то другим элементам, которыми удобнее пользоваться:  $\bar{L}_1 = P$ ;  $\bar{L}_2 = C$ ;  $\bar{L}_3 = L_3P = L_{\bar{6}}$ ;  $\bar{L}_4 = L_4$ ;  $\bar{L}_6 = L_{\bar{3}}$ .

Вообще, оси симметрии порядка выше двух называются *осями высшего порядка*. Отметим, что ось 4 порядка в то же время является осью 2 порядка, а ось 6 порядка одновременно является осью и 3, и 2 порядка. При определении всегда обозначается наивысший порядок осей.

На стереографических проекциях элементы симметрии обозначаются строго определенным образом: плоскости симметрии — двойной чертой, прямой или дугообразной в зависимости от наклона плоскости в кристалле (рис. 17), оси вращения — соответствующими их порядкам геометрическими фигурками, центр симметрии — большой буквой С (рис. 18-20). Обозначения элементов симметрии в международной (Германа-Могена) и учебной (Бравэ) символической сведены в Табл. 1.

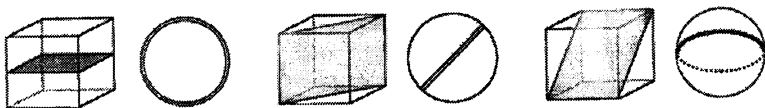


Рис. 17. Горизонтальная, вертикальная и наклонная плоскости симметрии и их обозначения на проекциях

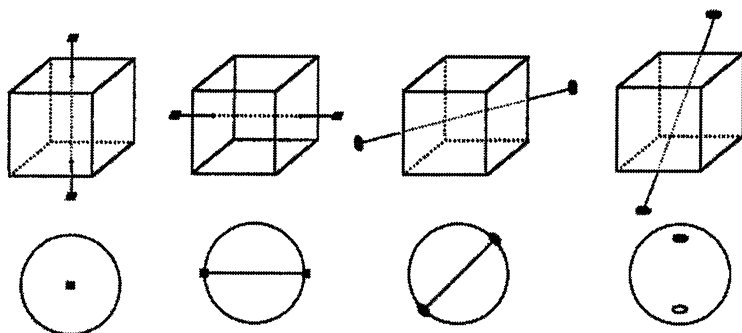


Рис. 18. Вертикальная и горизонтальная четверные оси симметрии, горизонтальная и наклонная двойные оси и их обозначения на проекциях

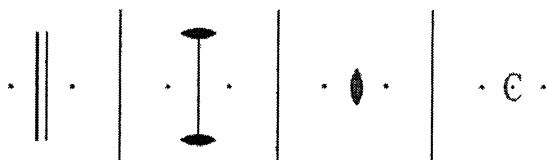


Рис. 19. Вертикальная плоскость симметрии, горизонтальная и вертикальная двойные оси симметрии и центр симметрии

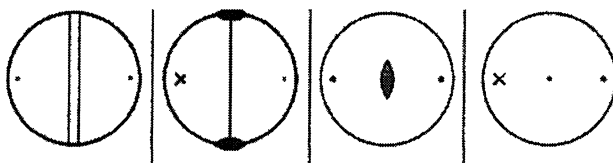
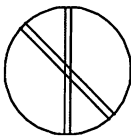
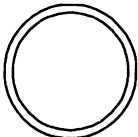
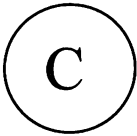


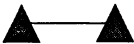

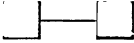

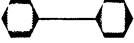


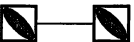


Рис. 20. Гномостереографические проекции показанных на рис. 19 элементов симметрии

Таблица 1

Элементы симметрии кристаллографических многогранников (закрытые)

Название	Символ		Изображение по отношению к плоскости рисунка	
	Международный	Учебный	вертикальные	горизонтальные
Зеркальная плоскость симметрии	$m$	$P$		
Центр симметрии	$\bar{1}$	$C$		
Поворотная ось симметрии:	$n$	$L_n$		
Двойная	2	$L_2$		
Тройная	3	$L_3$		
Четверная	4	$L_4$		
Шестерная	6	$L_6$		
Инверсионная ось симметрии:	$\bar{n}$	$L_{in}$		
Тройная	$\bar{3}$	$L_{i3}$		
Четверная	$\bar{4}$	$L_{i4}$		
Шестерная	$\bar{6}$	$L_{i6}$		



## Матричный аппарат симметрических преобразований

Симметрические операции удобно рассматривать в виде преобразований координатного репера кристалла. Координатными реперами кристаллов могут быть ортогональный (прямоугольный), для которого  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , косоугольный:  $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$  и гексагональный (тригональный):  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ;  $\gamma = 120^\circ$ .

При симметрическом преобразовании объекта координатный репер со “старыми” координатными осями  $x, y, z$  превращается в репер с “новыми” осями  $X, Y, Z$  (рис. 21). Например, в результате операции отражения в плоскости симметрии, нормальной старой координатной оси  $z$ , новая ось  $Z$  кристалла при неизменных направлениях осей  $x, y$  будет направлена вдоль отрицательного направления оси  $z$ . Начало координат при симметрическом преобразовании остается на месте, и операция симметрии определяется косинусами углов между старыми и новыми координатными направлениями. Точка фигуры с координатами  $xyz$  после симметрического преобразования получает координаты  $XYZ$ , связанные между собой системой уравнений:

$$X = c_{11}x + c_{12}y + c_{13}z$$

$$Y = c_{21}x + c_{22}y + c_{23}z$$

$$Z = c_{31}x + c_{32}y + c_{33}z.$$

Любому симметрическому преобразованию всегда можно поставить в соответствие квадратную девятичленную матрицу  $C_{ij}$  направляющих косинусов, где  $i, j = 1, 2, 3$  (первой является координата  $X$ , второй —  $Y$ , а третьей —  $Z$ ).

$$\text{При этом } c_{ik}c_{jk} = \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{при } i = j, \\ 0 & \text{при } i \neq j. \end{cases}$$

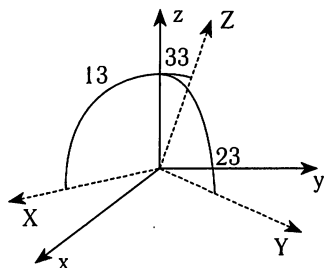


Рис. 21. Координатный репер кристалла до и после преобразования

Матрицы — это таблицы коэффициентов, которые равны косинусам углов между старыми и новыми осями координат:

$$\begin{vmatrix} \cos Xx & \cos Xu & \cos Xz \\ \cos Yx & \cos Yu & \cos Yz \\ \cos Zx & \cos Zu & \cos Zz \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} \end{vmatrix}$$

На рис. 21 дугами обозначены углы  $Xz$ ,  $Yz$  и  $Zz$  как 13, 23 и 33. Таким образом, элементам матрицы соответствуют коэффициенты  $C_{ij}$  с подстрочными индексами, где  $i$  обозначает новое координатное направление, а  $j$  — старое. Строки матрицы соответствуют косинусам углов между каким-нибудь новым координатным направлением и всеми старыми, а столбцы матрицы — косинусам углов между каким-нибудь старым координатным направлением и всеми новыми. Элементы матрицы зависят друг от друга: сумма квадратов строк или столбцов равняется единице, а сумма произведений пары строк или столбцов равняется нулю. Детерминант (или определитель) матрицы рассчитывается следующим образом:

$$|c_{ij}| = (c_{11}c_{22}c_{33} + c_{12}c_{23}c_{31} + c_{21}c_{32}c_{13}) - (c_{13}c_{22}c_{31} + c_{21}c_{12}c_{33} + c_{11}c_{23}c_{32}).$$

Каждый элемент матрицы направляющих косинусов может быть рассчитан с помощью детерминанта:  $c_{ij} = (-1)^{i+j} A_{ij} |c_{ij}|$ , где  $A_{ij}$  является дополнительным минором элемента  $c_{ij}$ , который получается вычеркиванием  $i$ -строки и  $j$ -столбца матрицы:

$$A_{22} = \begin{vmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} \end{vmatrix} = c_{11}c_{33} - c_{13}c_{31}.$$

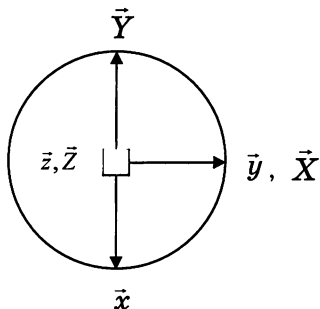
Во всех симметрических операциях кристаллографический координатный репер превращается сам в себя, и поэтому все соответствующие матрицы будут иметь в качестве своих элементов только 0 и  $\pm 1$  (т. наз. "ноль-один" матрицы), потому что  $\cos 0^\circ = 1$ ,  $\cos 90^\circ = 0$ ,  $\cos 180^\circ = -1$ . При этом определитель  $|\Delta|$  матрицы всегда равняется единице: для операций первого рода (вращений)  $\Delta = +1$ , — второго рода (отражений в зеркальной плоскости или в центре симметрии)  $\Delta = -1$ . Вращения переводят кристалл в совместимо равные положения, а отражения — в зеркально равные.

Рассмотрим некоторые симметрические операции в виде матриц. Обычно они обозначаются следующим образом:  $4^3(X)$  означает т. наз. *циклическую* операцию вращения кристалла вокруг оси  $L_4$ , которая *совпадает* с его координатной осью  $X$  на угол, вдвое больший элементарного угла поворота (вращение только на элементарный угол не обозначается надстрочными индексами);  $2(\bar{X}Z)$  или  $\bar{3}(XYZ)$  означают вращения вокруг оси 2 (или 3 параллельно с отражением в центре симметрии) вокруг направлений, которые совпадают с биссектрисами углов между указанными координатными направлениями. Операции  $m(Y)$  или  $\bar{m}(X\bar{Y})$  означают отражения в зеркальных плоскостях (во втором случае совместно с отражением в центре симметрии), расположенных *нормально* к координатной оси  $Y$  или к биссектрисе угла между положительным направлением оси  $X$  и отрицательным — оси  $Y$ . *Оси симметрии всегда считаются параллельными направлениям в скобках, а плоскости симметрии — перпендикулярными к ним.* Часто обозначения ориентации осей вращения или плоскостей симметрии вместо круглых скобок даются подстрочными индексами:  $2_x, 4_z, m_y, m_{xz}$ .

Примеры:

1. **Симметрическая операция  $4(Z)$  вращения вокруг оси 4, которая проходит вдоль координатной оси  $Z$  кристалла.** Обратим внимание на то, что вращению кристалла *по часовой стрелке* на некоторый угол вокруг какого-либо направления соответствует вращение координатного репера этого кристалла вокруг того же направления на тот же угол *но против часовой стрелки*. Поэтому принято операциям поворотов кристаллов ставить в соответствие *повороты координатных реперов всегда против часовой стрелки*, смотря на них с положительного конца оси вращения.

Векторные соотношения старых и новых осей координат имеют следующий вид:  $\bar{X} = \bar{y}, \bar{Y} = -\bar{x}, \bar{Z} = \bar{z}$ .



Им ставится в соответствие матрица

$$M = \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}; \Delta = 1$$

Рис. 22. Симметрическое преобразование вращения на  $90^\circ$  вокруг оси 4, совпадающей с осью  $Z$ .

Векторные соотношения осей для обратного преобразования:  $\vec{x} = -\vec{Y}$ ,  $\vec{y} = \vec{X}$ ,  $\vec{z} = \vec{Z}$ ; и соответственно матрица обратного преобразования

$$M^{-1} = \begin{vmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}; \Delta = 1.$$

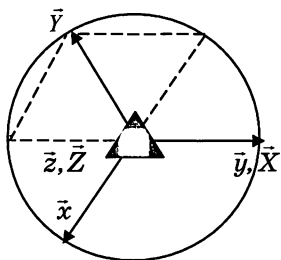
Произведение прямой и обратной матрицы всегда должно равняться единице, что является полезным при проверке правильности определения матриц симметрических преобразований. Напомним, что при умножении матриц каждый элемент матрицы-произведения равняется сумме произведений элементов строки одной матрицы на элементы столбца другой:

$$\begin{vmatrix} x & x & x \\ . & . & . \\ . & . & . \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} . & x & . \\ . & x & . \\ . & x & . \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} . & X & . \\ . & . & . \\ . & . & . \end{vmatrix},$$

то есть  $\begin{vmatrix} a & d & g \\ b & e & h \\ c & f & i \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} A & B & C \\ D & E & F \\ G & H & I \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} aA+dD+gG & aB+dE+gH & aC+dF+gI \\ bA+eD+hG & bB+eE+hH & bC+eF+hI \\ cA+fD+iG & cB+fE+iH & cC+fF+iI \end{vmatrix}.$

## 2. Операция 3(Z).

Векторные соотношения:  $\vec{X} = \vec{y}$ ,  $\vec{Y} = -\vec{x} - \vec{y}$ ,  $\vec{Z} = \vec{z}$ .



$$M = \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ \bar{1} & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}; \Delta = 1.$$

Рис. 23. Операция вращения вокруг оси 3, совпадающей с осью Z.

3. Операция  $m(XY)$ . Векторные соотношения при операции отражения в зеркальной плоскости симметрии, перпендикулярной к биссектрисе угла

$x$ :  $\vec{X} = -\vec{y}$ ,  $\vec{Y} = -\vec{x}$ ,  $\vec{Z} = \vec{z}$ .

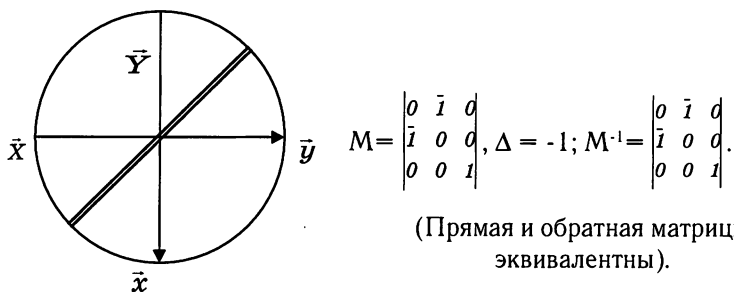


Рис. 24. Операция отражения в плоскости  $t$ , перпендикулярной биссектрисе угла  $XY$

#### 4. Операция вращения с инверсией $\bar{4}(Z)$ .

Векторные соотношения:  $X = -y, Y = x, Z = -z$ .

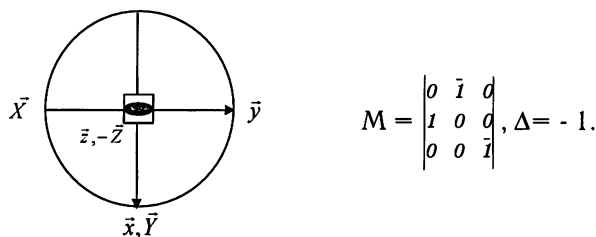


Рис. 25. Операция вращения с инверсией вокруг оси  $\bar{4}$ , совпадающей с осью  $Z$ .

Из вышеприведенного легко видеть, что операция идентичности ( $1 =$  поворот на  $360^\circ$  вокруг любого направления) приведет к векторным соотношениям координатных осей, которые до и после операции совпадут, а операция инверсии ( $\bar{1}$  = отражение в центре симметрии) — к векторным соотношениям координатных осей, которые до и после операции изменят направления на противоположные. Соответствующие матрицы имеют следующий вид:

$$M(1) = \begin{vmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{vmatrix} \text{ и } M(\bar{1}) = \begin{vmatrix} \bar{1} & & \\ & \bar{1} & \\ & & \bar{1} \end{vmatrix}$$

Кристаллографические многогранники как правило обладают более чем одним элементом симметрии. Их совокупное число обуславливается правилами или теоремами сложения, доказательство которых проще всего осуществляется с помощью матричных произведений. Так, не могут, например,

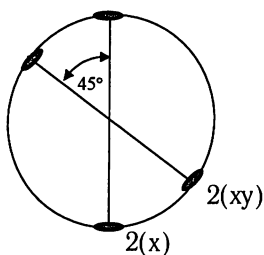
существовать многогранники с только двумя осями вращения второго порядка. При этом обязательно должна существовать и третья такая же ось. Или в плоскости, перпендикулярной к оси, например, третьего порядка, не могут располагаться оси второго порядка в количестве, отличном от трех. Т.е. два элемента симметрии обязательно порождают равнодействующий им третий элемент симметрии.

## Теоремы сложения закрытых элементов симметрии

1. Если оси симметрии  $n$ -го порядка перпендикулярна двойная ось симметрии, то через точку их пересечения проходит всего  $n$  таких же осей с углом между ними  $\beta = 360^\circ/2n$  ( $L_n + \perp L_2 = L_n \perp L_2$ ).

Наличие двух двойных осей, пересекающихся под углами 90, 60, 45 и 30°, приводит к обязательному существованию еще и перпендикулярных к ним осей 2, 3, 4 и 6 порядков соответственно. Т.е., если две двойные оси пересекаются под углом, например, 45°, то через точку их пересечения обязательно пройдет перпендикулярная к ним ось  $L_4$ .

Доказательство в матричной форме:  $2(x) \cdot 2(xy) = 4(z)$  (Рис. 26).



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

$2(x) \cdot 2(xy) = 4(z)$ , поскольку результирующая матрица соответствует векторным соотношениям  $X=y$ ,  $Y=-x$ ,  $Z=z$ , что характеризует вращение на 90° вокруг оси  $Z$ .

Рис. 26.

2. Если ось  $n$ -го порядка лежит в плоскости симметрии, то вдоль этой оси пересекаются всего  $n$  таких плоскостей под углом

$$\beta = 360^\circ/2n \quad (L_n + \parallel P = L_n \perp P).$$

Таким образом, если две плоскости пересекаются, например, под 45°, линией их пересечения будет ось симметрии 4 порядка:  $m(y) \cdot m(-xy) = 4(z)$  (Рис. 27).

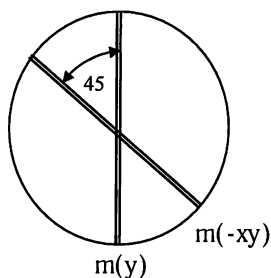


Рис. 27.

3. Если ось симметрии четного порядка (2, 4, 6) перпендикулярна плоскости симметрии, точкой их пересечения будет центр симметрии ( $L_{2n} + \perp P = L_{2n} PC$ ). Отсюда: число осей четного порядка в кристалле при наличии центра симметрии равно числу плоскостей симметрии (Рис.28).

$$2(z) \cdot m(z) = \bar{1}.$$

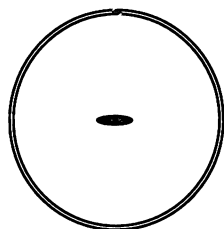


Рис. 28.

4. Если плоскость симметрии и двойная ось пересекаются под углом  $45^\circ$ , то через точку их пересечения в этой плоскости проходит инверсионная ось четвертого порядка (Рис. 29). Т.е:

$$L_{4i} + \perp L_2(\parallel P) = L_{4i} 2L_2 2P. \text{ Также } L_{16} (= L_{3\perp} P) + \perp L_2(\parallel P) = L_{16} 3L_2 3P = L_{3\perp} 3L_2 4P.$$

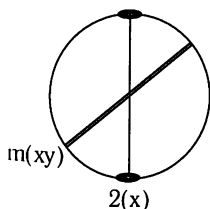


Рис. 29.

Доказательство:

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

$$m(y) \cdot m(-xy) = 4(z)$$

Доказательство:

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

$$2(z) \cdot m(z) = \bar{1}$$

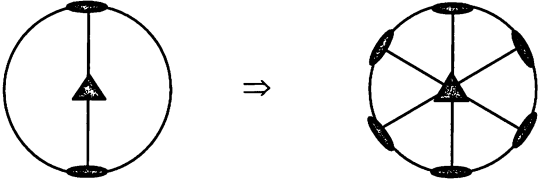
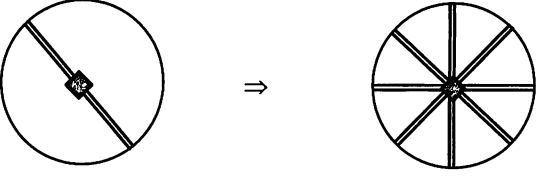
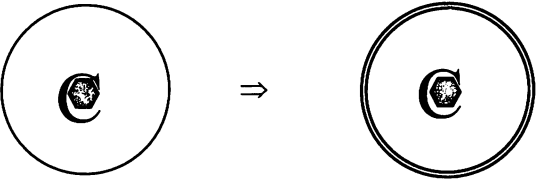
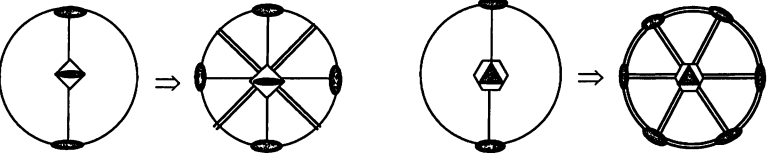
Доказательство:

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

$2(x) \cdot m(xy) = \bar{4}(z)$ , поскольку результирующая матрица соответствует векторным соотношениям  $X=-y, Y=x, Z=-z$ ,  $m(xy)$  которые характеризуют вращение вокруг оси Z на  $90^\circ$  с одновременным отражением в центре симметрии.

Теоремы сложения элементов симметрии являются следствиями или отдельными случаями фундаментальной *теоремы Эйлера* о взаимодействии двух осей симметрии любого порядка. Во всех случаях результирующая ось симметрии проходит через точку (или линию) пересечения исходных элементов. И при этом всегда справедливо следующее: из трех операций любые две могут быть приняты за порождающие. Так, например, попарные два элемента симметрии из трех ( $L_{2n}$ ,  $\perp P$ ,  $C$ ) вызовут существование третьего.

Наглядными примерами взаимодействия элементов симметрии соответственно вышеуказанным теоремам являются следующие:

1.  Совокупность набора полученных элементов симметрии описывается т. наз. *формулой симметрии*:  $\underline{L_4 3L_2}$  (В международной символике 32)
2.   $\underline{L_8 4P (4mm)}$
3.   $\underline{L_6 PC (6/m)}$
4.   $\underline{L_{12} 2L_2 2P (\bar{4}2m)}$   $\underline{L_{16} 3L_2 3P (\bar{6}m2)}$   
( $= \underline{L_3 3L_2 4P}$ )



Наличие только одного элемента симметрии в кристалле является исключением. В подавляющем большинстве они обладают несколькими элементами, каждый из которых, как было показано выше, порождается взаимодействием двух других.

**Полная совокупность элементов симметрии многогранника называется группой или видом симметрии.** Они называются также **точечными группами симметрии (ТГС)**, потому что при всех симметрических операциях с кристаллом одна (*особая*) точка в его центре не смещается. Кристаллические объекты, которые описываются одним видом симметрии, относятся к соответствующему **классу симметрии**. Кристаллы одного и того же класса симметрии могут иметь совершенно различную внешнюю огранку, а, с другой стороны, внешне схожие кристаллы могут принадлежать различным классам симметрии.

Для обозначения точечных групп обычно пользуются **международной символикой Германа-Могена**, основным преимуществом которой является краткость, так как записываются обозначения главным образом порождающих элементов симметрии. При этом, если с *особенным* (координатным или диагональным — по биссектрисе между координатами) *направлением* совпадают нормаль к плоскости  $m$  симметрии и двойная ось симметрии  $2$ , то в символ вписывается только плоскость  $m$ . Международный символ может включать 1, 2 или 3 позиции обозначений элементов (операций) симметрии соответственно числу особенных направлений кристалла. Если плоскость симметрии перпендикулярна оси  $n$ -го порядка, они обозначаются через дробь:  $n/m$ , которая занимает в символе отдельную позицию. Например,  $2/m$ ,  $4/m$ ,  $6/m$ ,  $3/m = \bar{6}$ .

Для учебных целей используют довольно громоздкие *формулы симметрии*. Формула симметрии (**систематика Бравэ**) является конкретной формой обозначения группы симметрии, но и она не отражает всех ее симметрических операций. Например, не записываются оси симметрии, которые совпадают с осями более высоких порядков, не учитываются левые и правые повороты.

В физике чаще используют третью **символику - Шенфлиса**. В ней группы только с одной осью симметрии обозначаются буквой  $C$  с подстрочным индексом, который соответствует порядку оси ( $C_4 = L_4$ ). Символом  $S$  обозначают группы с одной инверсионной осью ( $S_3 = \bar{3}$ ). Буквой  $D$  обозначаются аксиальные группы с соответствующим подстрочным индексом ( $D_6 = 622$ ). Добавочные подстрочные индексы  $h$ ,  $v$ ,  $d$  и  $s$  используются для обозначения соответственно горизонтальных, вертикальных, диагональных и неориентированных плоскостей симметрии ( $C_{2v} = mm2$ ,  $D_{2h} = mmm$ ,  $D_{3d} = \bar{3}m$ ,  $C_s = m$ ). Группы с несколькими осями высшего порядка обозначаются буквами  $O$  (с комплексом осей октаэдра) или  $T$  (тетраэдра). При этом индексы  $h$  и  $d$  соответствуют координатным и диагональным плоскостям симметрии. При наличии обоих из них в символ вписываются только координатные ( $O_h = 3L_4 4L_3 6L_2 9PC$ ).

Всего насчитывается 32 вида (точечных групп = ТГ) или класса закрытой симметрии кристаллов, которые собраны в Табл. 2. В Табл. 3 приводятся стереограммы всех их элементов симметрии.

Любой кристаллографический многогранник можем отнести к одному из 32 классов симметрии кристаллов, которые объединяются в три большие группы — **категории**. **Низшая** категория характеризует кристаллы без осей высшего порядка. **Средняя** — кристаллы с единственной осью высшего порядка. **Высшая** — с несколькими такими осями. Виды и классы симметрии по характерным признакам удобно сгруппировать еще в 7 крупных объединений — сингоний. **Сингонией называется группа видов симметрии, которые обладают одним или несколькими подобными элементами симметрии при одинаковом числе единичных направлений**. *Единичными* называются направления, которые не повторяются в кристалле. Другие направления являются связанными элементами симметрии и называются *симметрично-равными*. Они в кристалле повторяются. Характеристики и названия сингоний сведены в Табл. 2. Обычной удобной формой таблицы видов симметрии является Табл. 4, пользуясь которой реализуется их вывод.

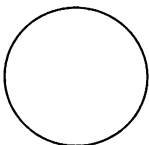
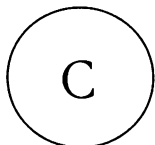
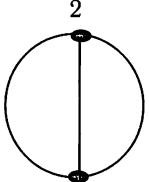
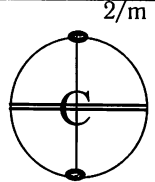
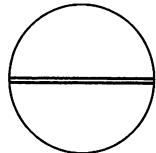
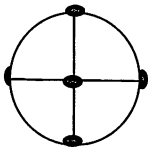
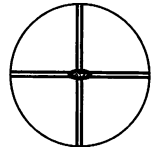
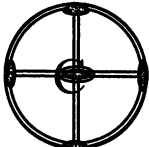
Таблица 2

### Систематика закрытой симметрии

Категория	Сингония	Вид (класс)	Символика		
			Бравэ	Международная	Шенф-лиса
НИЗШАЯ	Триклинная	Примитивный	$L_1$	1	$C_1$
		Центральный	C	$\bar{1}$	$C_u = S_2$
	Моноклиная	Аксиальный	$L_2$	2	$C_2$
		Планальный	P	m	$C_{1h} = C_s$
		Планаксиальный	$L_2PC$	2/m	$C_{2h}$
	Ромбическая	Аксиальный	$3L_2$	222	$D_2 = V$
		Планальный	$L_22P$	mm2	$C_{2v}$
		Планаксиальный	$3L_23PC$	mmm	$D_{2h} = V_h$
СРЕДНЯЯ	Тригональная	Примитивный	$L_3$	3	$C_3$
		Центральный	$L_3C$	$\bar{3}$	$C_{3u} = S_6$
		Аксиальный	$L_33L_2$	32	$D_3$
		Планальный	$L_33P$	3m	$C_{3v}$
		Планаксиальный	$L_33L_23PC$	$\bar{3}m$	$D_{3d}$

С Р Е Д Н Я  Я	Тетраго- нальная	Примитивный	$L_4$	4	$C_4$
		Центральный	$L_4PC$	4/m	$C_{4h}$
		Аксиальный	$L_44L_2$	422	$D_4$
		Планальный	$L_44P$	4mm	$C_{4v}$
		Планаксиальный	$L_44L_25PC$	4/mmm	$D_{4h}$
		Инверсионно- примитивный	$L_{i4}$	$\bar{4}$	$S_4$
		Инверсионно- планальный	$L_{i4}2L_22P$	$\bar{4}2m$	$D_{2d} = V_d$
	Гексаго- нальная	Примитивный	$L_6$	6	$C_6$
		Центральный	$L_6PC$	6/m	$C_{6h}$
		Аксиальный	$L_66L_2$	622	$D_6$
		Планальный	$L_66P$	6mm	$C_{6v}$
		Планаксиальный	$L_66L_27PC$	6/mmm	$D_{6h}$
		Инверсионно- примитивный	$L_{i6} = L_3P$	$\bar{6}$	$C_{3h}$
		Инверсионно- планальный	$L_{i6}3L_23P =$ $L_33L_24P$	$\bar{6}m2$	$D_{3h}$
В Ы С Ш А Я	Кубичес- кая	Примитивный	$4L_33L_2$	23	T
		Центральный	$4L_33L_23PC$	m3	$T_h$
		Аксиальный	$3L_44L_36L_2$	432	O
		Планальный	$3L_{i4}4L_36P$	$\bar{4}3m$	$T_d$
		Планаксиальный	$3L_44L_36L_29PC$	m3m	$O_h$

Стереогrafические проекции элементов симметрии 32 ТГС

С и н г.	Группы						
	Примитив- ные	Централь- ные	Аксиальные	Планальные	Планакси- альные	Инверсион- нопримитив- ные	Инверсион- нопланаль- ные
Т р и к л.	1 	$\bar{1}$ 					
М о н о к л.	2 	$2/m$ 	.	$m$ 			
Р о м б.			$222$ 	$mm2$ 	$mmm$ 		

Т р и г о н.	$3$ 	$\bar{3}$ 	$32$ 	$3m$ 	$\bar{3}m$ 		
Т е т р а г.	$4$ 	$4/m$ 	$422$ 	$4mm$ 	$4/mmm$ 	$\bar{4}$ 	$\bar{4}2m$ 
Г е к с а г.	$6$ 	$6/m$ 	$622$ 	$6mm$ 	$6/mmm$ 	$\bar{6}$ 	$\bar{6}m2$ 
К у б.	$23$ 	$m\bar{3}$ 	$432$ 		$m\bar{3}m$ 		$\bar{4}3m$ 

Вывод низко- и среднесимметричных групп симметрии основан на результатах последовательного взаимодействия единственной оси вращения, характерной для примитивных видов, с центром симметрии для получения центральных видов, с перпендикулярной двойной осью — для получения аксиальных видов, с продольной плоскостью симметрии — для получения планальных видов. В дальнейшем, добавляя центр симметрии к планальным видам, получаем планаксиальные виды симметрии. Добавляя к двум инверсионно-примитивным видам тетрагональной и гексагональной сингонии перпендикулярную двойную ось или продольную плоскость симметрии, получим инверсионно-планальные виды.

Особенностью всех кристаллов кубической сингонии является наличие четырех осей третьего порядка и трех (координатных) второго или четвертого порядка. Из возможных сочетаний такого количества осей высшего порядка реальными для кристаллов могут быть комбинации осей только правильного тетраэдра ( $3L_2, 4L_3$ ) или октаэдра ( $3L_4, 4L_3, 6L_2$ ), т.е. кристаллов, имеющих грани в виде равносторонних треугольников. Добавляя к ним центр симметрии и перпендикулярные или продольные по отношению к координатным направлениям плоскости симметрии, получим сочетания элементов симметрии, которые характеризуют еще три группы.

Если виды симметрии называют по совокупности характерных элементов симметрии (например, аксиальные представлены только сочетаниями нескольких осей симметрии, а планальные — продольными вдоль единственной оси симметрии плоскостями в количестве, соответствующем ее порядку), то сингонии называют по наиболее характерным кристаллографическим признакам их кристаллов. Так, самая низкосимметричная сингония называется *триклинной* вследствие косоугольного координатного репера со всеми тремя разными координатными углами  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ . *Моноклинной* называется сингония благодаря одному из трех характерному непрямому углу, который называется *углом моноклинности*  $\beta$  между координатами X и Z для классической установки кристаллов. Уместно подчеркнуть отсутствие “диклинной” сингонии, потому что она была бы отдельным случаем триклинной с одним прямым из трех координатных углов. Названия “*ромбическая*” и “*кубическая*” сложились исторически для характеристики кристаллов, которые имеют в сечении форму ромба или внешний вид куба, что, в сущности, неверно. Так, характерной формой ячейки кристаллов ромбической сингонии является форма кирпича со всеми тремя прямыми углами координатного репера. Поэтому иногда эту сингонию правильно называют ортогональной, а за границей — орторомбической. Названия среднесимметричных сингоний - следствие наличия единственной оси соответствующего высшего порядка у кристаллов этих классов.

Таблица 4

## Виды симметрии кристаллов

Категория	Сингония	Виды симметрии						
		Примитивный	Центральный	Аксиальный	Планальный	Планаксиальный	Инверсионно-примит. планал.	
Низшая	Триклинная	1	$\bar{1}$					
	Моноклинная			2	m	2/m		
	Ромбическая			222	mm2	mmm		
Средняя	Тригональная	3	$\bar{3}$	32	3m	$\bar{3}m$		
	Тетрагональная	4	4/m	422	4mm	4/mmm	$\bar{4}$	$\bar{4}2m$
	Гексагональная	6	6/m	622	6mm	6/mmm	$\bar{6}$	$\bar{6}m2$
Высшая	Кубическая	23	m3	432	$\bar{4}3m$	m3m		

По поводу номенклатуры международной символики видов симметрии заметим следующее. Поскольку, в отличие от символики Бравэ, центр симметрии в явном виде в символ не вписывается, а для характеристики физических свойств его наличие в кристалле имеет решающее значение, необходимо всегда помнить, что все примитивные, планальные и аксиальные классы являются *ацентричными* вследствие отсутствия комбинации взаимноперпендикулярных четной оси и плоскости симметрии ( $2n/m$ ). Центральные и планаксиальные классы — *центросимметричны* (*центричны*), поскольку включают такую комбинацию в явном ( $4/m$ ,  $6/mmm$ ,  $\bar{3}m$ ) или неявном ( $mmm$ ,  $m3$ ) виде. Для двух последних примеров три взаимно перпендикулярные плоскости симметрии в ромбических и кубических кристаллах обуславливают центр симметрии, т.к. третья плоскость оказывается нормальной к двойной оси, которая возникает вследствие перпендикулярности двух предыдущих плоскостей. К тому же кристаллы, в символ классов которых входит операция инверсии, будут *центросимметричными*, если она сопровождается вращением вокруг нечетной оси симметрии ( $\bar{3}$ ,  $\bar{3}m$ ), и *ацентричными*, если — вокруг четной ( $\bar{4}$ ,  $\bar{6}$ ,  $\bar{4}2m$ ,  $\bar{6}m2$ ).

Необходимо помнить, что цифра 3 на первой позиции символа группы всегда характеризует тригональный кристалл, а на второй — кубический!

В планальных, аксиальных и планаксиальных группах ромбической, тетрагональной и гексагональной сингоний две позиции рядом кажутся необоснованно занятыми одним и тем же символом (  $2$  или  $m$  ), например,  $222$ ,  $mm2$ ,  $6/mmm$  и пр. Причиной этого является разница в свойствах кристаллов вдоль разных особых направлений, что очевидно из разницы длин диагоналей ромба в соответствующем сечении ромбического кристалла, или гексагона (шестиугольника) и тетрагона — у гексагонального или тетрагонального (рис.30).

По символу класса можно различать *энантиоморфные* кристаллы, которые могут быть “правыми” или “левыми”. Это особенно важно для оптически активных кристаллов, которые вращают плоскость поляризации электромагнитного излучения. *Энантиоморфными* называются два объекта или многогранника с абсолютно одинаковой симметрией, которые находятся в соотношении зеркально отраженных копий. К энантиоморфным принадлежат кристаллы только с осями симметрии. Центр симметрии, плоскости симметрии или инверсионные оси у энантиоморфных кристаллов отсутствуют.

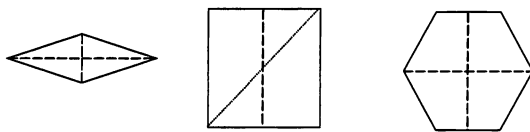


Рис.30. Анизотропия свойств в соответствующих направлениях кристаллов

Часто физики для характеристики классов симметрии кристаллов пользуются просто словом *симметрия*. Например, кристаллы титгаллата серебра  $AgGaS_2$ , которые характеризуются симметрией  $42m$ , обладают перспективными нелинейно-оптическими свойствами. Среди геологов распространена номенклатура классов симметрии по названиям характерных форм кристаллов минералов соответствующей симметрии. Например, кристаллы кварца ( $SiO_2$ ) принадлежат к *тригонально-трапецоздрическому* классу симметрии  $32$ , эпсомит ( $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ ) — к *ромбо-тетраэдрическому*  $222$ , кальцит ( $CaCO_3$ ) — к *тригонально-скаленоэдрическому*  $3m$ , изумруд ( $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$ ) — к *дигексагонально-дипирамидальному*  $6/mmm$ , пирит ( $FeS_2$ ) — к *дидодекаэдрическому*  $m3$ , галит ( $NaCl$ ) и галенит ( $PbS$ ) — к *гексоктаэдрическому*  $m3m$  и т.п..

## Основы теории групп

Материальные объекты, фигуры или кристаллы в большинстве случаев обладают не одним элементом симметрии, а несколькими.

Как видно из рис. 31, кристалл кварца имеет одну ось симметрии  $3$ , которая проходит вдоль координатной оси  $Z$  кристалла, и три оси  $2$  вдоль



горизонтальных координатных осей X, Y и U соответственно. Кристалл самосовмещается при следующих шести операциях:

- 1) вращение вокруг трех двойных осей  $2_x, 2_y, 2_u$  на  $180^\circ$ ;
- 2) вращение вокруг оси 3 на  $120^\circ$  и  $3^2$  на  $240^\circ$  по часовой стрелке;
- 3) операция идентичности (e).

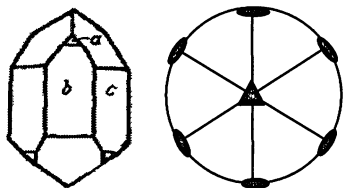


Рис. 31. Кристалл кварца и изображение его элементов симметрии

Совокупность соответствующих симметрических преобразований объекта в математическом смысле составляет группу. С точки зрения теоретико-группового анализа группа — это множество  $G$  элементов  $a, b, c, \dots$ , которое удовлетворяет следующим требованиям:

1. Произведение  $c \in G$  двух элементов множества  $a \in G$  и  $b \in G$  также является его элементом:  $a \cdot b = c$ .

2. Для двух каких-либо элементов группы справедлив *сочетательный закон*:  $a(b \cdot c) = (a \cdot b)c$ , т. е. для элементов группы умножение является *ассоциативным*.

3. Существует единичный элемент  $1 (e) \in G$  множества, когда для какого-либо элемента  $ea = ae = a$ .

4. Для каждого элемента  $a \in G$  множества имеется обратный элемент  $a^{-1} \in G$ , который принадлежит тому же множеству:  $a \cdot a^{-1} = e$ .

Эти четыре правила называются *групповыми аксиомами*. Отметим, что произведение  $a \cdot b$  также даст элемент группы, как и произведение  $b \cdot a$ , но результаты могут быть различными. Если для всех элементов группы  $a \cdot b = b \cdot a$ , группа называется *коммутативной* (*абелевой*). В противном случае соответствующие элементы группы не коммутируют. Так, в группе 23 кварца  $3_2 2_x \neq 2_x 3_2$ , в чем можно убедиться, последовательно исполнив две операции  $2_x 3_2 = 2_u$  и  $3_2 2_x = 2_y$  (рис. 32). Операции выполняются последовательно справа, т. е. в произведении  $2_x 3_2$  сначала выполняется вращение на  $120^\circ$  вокруг оси Z, после чего — на  $180^\circ$  вокруг оси X.

Таким образом, ТГС 32 имеет шесть операций симметрии или состоит из 6 элементов:

$$g_0 = e, g_1 = 3, g_2 = 3^2, g_3 = 2_x, g_4 = 2_y, g_5 = 2_z.$$

Как уже подчеркивалось, никакая систематика ТГС не учитывает *всех* симметрических преобразований объекта. Их численность определяет *по-*

**рядок группы.** Для кристаллов он равен числу граней общего положения многогранника, объединенных операциями симметрии данной группы. *Грани общего положения* размещаются в многограннике косо по отношению к каким-либо элементам симметрии. В отличие от них *грани частного положения* размещаются перпендикулярно или параллельно элементу симметрии, или симметрично по отношению к их паре.

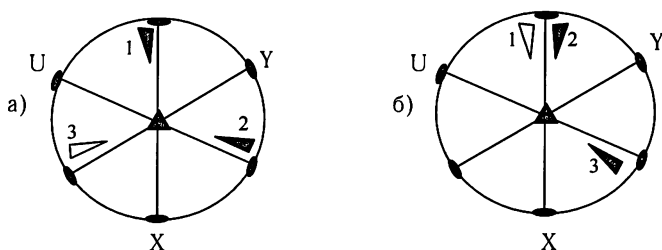


Рис.32. Результат последовательного выполнения двух операций симметрии  
а)  $2_x 3_z = 2_u$  ; б)  $3_z 2_x = 2_y$ .

С целью установления всех симметрических преобразований объекта соответствующего класса симметрии пользуются т. наз. **квадратом Кейли**, который представляет собой таблицу взаимного умножения всех пар симметрических преобразований. Операции симметрии записываются в верхней строке квадрата и левом его столбце. Произведения операций располагаются в клетках пересечения строк и столбцов таблицы. Для примера приводим квадрат Кейли для группы симметрии “подковы”  $mm2$  (Табл. 5). Это одна из групп 4-го порядка (т. наз. групп Клейна, к ним принадлежат еще ТГС  $2/m$  и  $222$ ), для которых произведение любых двух операций симметрии равняется третьей операции. Убедиться в том, что  $m_x \cdot m_y = 2_z$ ,  $m_x \cdot 2_z = m_y$  и  $m_y \cdot 2_z = m_x$  рекомендуется читателю самостоятельно, воспользовавшись матричными представлениями симметрических операций. Из рис.33 видно, что звездочка 1, отразившись в плоскости  $m_y$ , займет место 2. Но после вращения вокруг  $2_z$  она окажется в положении 3. То же самое положение 3 займет звездочка 1 и просто в результате эквивалентной операции  $m_x$ . Абелевы группы всегда характеризуются таблицами умножения (квадратами Кейли), симметричными относительно главной диагонали в отличие от неабелевых. Пример квадрата Кейли неабелевой группы  $32$  приведен в Табл. 6.

Таблица 5

Квадрат Кейли (таблица умножения элементов симметрии) группы  $mm2$

1	$2_z$	$m_x$	$m_y$
$2_z$	1	$m_y$	$m_x$
$m_x$	$m_y$	1	$2_z$
$m_y$	$m_x$	$2_z$	1

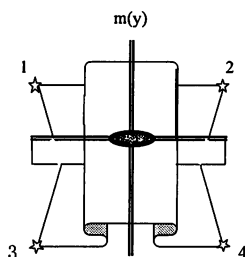


Рис.33. Симметрия подковы ( $mm2$ )

Таблица 6

Квадрат Кейли группы кварца ( $32$ )

	e	3	$3^2$	$2_x$	$2_y$	$2_u$
e	e	3	$3^2$	$2_x$	$2_y$	$2_u$
3	3	$3^2$	e	$2_y$	$2_u$	$2_x$
$3^2$	$3^2$	e	3	$2_u$	$2_x$	$2_y$
$2_x$	$2_x$	$2_u$	$2_y$	e	$3^2$	3
$2_y$	$2_y$	$2_x$	$2_u$	3	e	$3^2$
$2_u$	$2_u$	$2_y$	$2_x$	$3^2$	3	e

Как видим, в группу всегда входит элемент, который является групповым произведением двух других ее элементов. Уместно подчеркнуть, что понятие элемента симметрии является более общим относительно соответствующего симметрического преобразования, потому что он представляет собой группу, которая определяется одной операцией, но обладает всеми ее неэквивалентными степенями. Так, например, ось вращения шестого порядка — это группа,

к которой принадлежат следующие циклические операции: повороты в одну сторону соответственно на  $60^\circ$ ,  $120^\circ$ ,  $180^\circ$ ,  $240^\circ$ ,  $300^\circ$  и  $360^\circ$ , что обозначается как  $6^1 = 6$ ,  $6^2 (= 3^1)$ ,  $6^3 (= 2)$ ,  $6^4 (= 6^{-2} = 3^{-1})$ ,  $6^5 (= 6^{-1})$ ,  $6^6 (= 6^0 = 1)$ . Циклические группы всегда коммутативны.

Если между элементами двух групп имеется взаимно-однозначное соответствие (произведение двух любых элементов одной группы соответствует произведению двух элементов другой), они называются **изоморфными**. Если  $g_i \leftrightarrow h_j$ ,  $g_j \leftrightarrow h_i$ ,  $g_i g_j \leftrightarrow h_j h_i$ , тогда группы  $G$  и  $H$  изоморфны:  $G \leftrightarrow H$ . Изоморфные группы имеют одинаковые таблицы умножения (например, группы  $6mm$ ,  $622$ ,  $6m2$  и  $3m$ , или  $4mm$ ,  $422$ ,  $42m$ , или группы  $2/m$ ,  $222$  и  $mm2$ ). Подобие элементов в группах описывается понятием **сопряженных элементов** группы. Подгруппа сопряженных элементов группы представляет ее **сопряженный класс** соответствующего порядка. Порядок сопряженного класса называется **делителем порядка группы**. В Табл. 7 собраны операции симметрии и классы сопряженных элементов некоторых ТГС. Видно, что группы с одинаковыми классами сопряженных элементов, даже если такие классы представлены элементами разного типа но одного порядка, являются изоморфными. Причем, сумма делителей всех сопряженных классов группы равняется ее порядку. Из Табл. 7 видим, что ТГС 32 имеет 3 класса: (1); (3,3<sup>2</sup>) и (2,2,2) с порядками соответственно 1, 2 и 3. ТГС 23 — 4 класса: (1); (2,2,2); (3,3,3,3) и (3<sup>2</sup>,3<sup>2</sup>,3<sup>2</sup>,3<sup>2</sup>) с порядками 1, 3, 4, 4 и т.п. Порядок группы, например,  $43m$  равняется  $1 \cdot 1 + 1 \cdot 3 + 2 \cdot 6 + 1 \cdot 8 = 24$ . Заметим, что одни и те же элементы симметрии в группах могут составлять различные сопряженные классы. Это относится, например, к двойным осям 2, которые проходят через середины ребер (2') или центры граней (2'') тетрагональной призмы кристаллографического

Таблица 7

### Операции симметрии и сопряженные классы некоторых ТГС

Сингония	ТГС	Операции симметрии и сопряженные классы	Число классов с соответствующим порядком						Порядок группы
			1	2	3	4	6	8	
Моноклинная	2/m	1...1.. 2 ... m	4						4
Ромбическая	mm2	1...2...m'...m''	4						4
Тригональная	32	1...33 <sup>2</sup> ...222	1	1	1				6
	3m	1... 3 3 <sup>2</sup> ...m m m	1	1	1				6

Тетрагональная	422	1...2...44 <sup>3</sup> ...2'2'...2"2"	2	3					8
Гексагональная	622	1...2...33 <sup>2</sup> ...66 <sup>5</sup> ...2'2'2'...2"2"2"	2	2	2				12
	6mm	1...2...33 <sup>2</sup> ...66 <sup>5</sup> ...mmmm...m'm'm'	2	2	2				12
Кубическая	23	1...222...3333...3'3'3'3'	1		1	2			12
	43m	1...222...4444 <sup>3</sup> 4 <sup>3</sup> 4 <sup>3</sup> ...33333 <sup>2</sup> 3 <sup>2</sup> 3 <sup>2</sup> ...mmmm	1		1		2	1	24

класса 422, или же к плоскостям симметрии, которые “перерезают” гексагональную призму вдоль ее ребер ( $m$ ) или через середины граней ( $m'$ ) класса 6mm. В то же время эти элементы имеют один и тот же порядок. При одностороннем соответствии групп ( $G \rightarrow H$ ) они называются **гомоморфными**. Порядок группы  $G$  больше, чем группы  $H$ . Так, группа  $G$  ( $g_0 \div g_5$ ) гомоморфна группе  $H$  ( $1, -1$ ), если  $g_0, g_1, g_2 \rightarrow 1$ , а  $g_3, g_4, g_5 \rightarrow -1$ .

Часть операций группы, которые в свою очередь тоже составляют группу, представляет **подгруппу**. Так, в группу  $2/m$  с порядком 4 входят три подгруппы:  $2(1, 2_y)$ ,  $m(1, m_y)$  и  $\bar{1}(1, \bar{1})$ . Это обозначается как  $2C2/m$ , тогда как  $2/m \supset \bar{1}$ . Рассматривая ТГС, как соответствующие группы и подгруппы, обычными становятся последовательные ряды:  $2/m \supset m \supset 1$ ;  $2/m \supset 2 \supset 1$ ;  $23 \supset 3$ ;  $432 \supset 32$  и т.п..

Группа 1, которая состоит из единичной операции  $e$ , называется **тривиальной подгруппой** и не учитывается при их подсчете. Соотношение порядков группы и подгруппы называется **индексом** подгруппы. Например, подгруппа  $2(1, 2_x)$  группы 32 (порядок 6) имеет индекс 3. Если определенное количество одинаковых операций входит в разные группы, то такие операции называются сечением этих групп. Так, группы  $3_2$  и  $2_y/m_y$  имеют сечение  $2_y$ . Это обозначается, как  $32 \cap 2/m = 2$ .

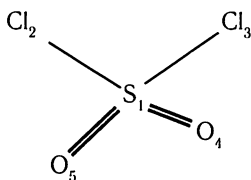
## Приводимые и неприводимые представления.

### Характеры

Все симметрические операции группы симметрии образуют ее **симметрическое представление**. Например, группа симметрии mmm ( $3L_2PC$ ) содержит 8 операций:  $2(x)$ ,  $2(y)$ ,  $2(z)$ ,  $m(x)$ ,  $m(y)$ ,  $m(z)$ ,  $\bar{1}$ , и 1 (порядок этой группы равен 8). Они и являются ее симметрическим представлением. Это соответствует числу граней общей простой формы данного класса кристал-

лов — ромбической бипирамиды. В общем виде представление  $\Gamma$  группы  $G$  дается в виде совокупности матриц, соответствующих всем операциям симметрии этой группы. Все матрицы симметрического представления ТГС удовлетворяют всем групповым аксиомам, и для них справедлива таблица умножения группы.

Возьмем в качестве примера молекулу сульфурилхлорида  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ :



Она имеет двойную ось вращения 2 (проходит через атом серы), вдоль которой пересекаются две зеркальные плоскости симметрии:  $m$  (в ней размещаются два атома хлора и атом серы) и  $m'$  (размещаются атом серы и два атома кислорода). Таким образом, молекула принадлежит ТГС  $mm2$  четвертого порядка (см. Табл.7). Ее симметрическое представление задается матрицами четырех операций симметрии. Единичная матрица соответствует идентичности  $e$ : исходные положения атомов в верхней строке, а положения после операции — в левом столбце.

	$S_1$	$Cl_2$	$Cl_3$	$O_4$	$O_5$
$S'_1$	1	0	0	0	0
$Cl'_2$	0	1	0	0	0
$Cl'_3$	0	0	1	0	0
$O'_4$	0	0	0	1	0
$O'_5$	0	0	0	0	1

Ниже приводятся матрицы, которые отвечают операциям вращения вокруг оси 2 и отражения в двух плоскостях симметрии:

$$2 = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{vmatrix} \quad m = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad m' = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{vmatrix}$$

Совокупность вышеприведенных четырех матриц является симметрическим представлением ТГС  $mm2$ , что характеризует молекулу сульфурилхлорида. Очевидно, в зависимости от сложности объекта или назначения задания, матрицы, которые соответствуют симметрическим операциям, могут быть весьма громоздкими и неудобными для использования. Но любую квадратную матрицу можно с помощью преобразований подобия свести к виду

$A_1$	$B_2$
$B_1$	$A_2$

с блок-диагональными элементами  $A_1$  и  $A_2$  также в виде квадратных матриц максимально уменьшенной размерности. Элементы  $B_1$  и  $B_2$  при этом приравниваются к нулям. Блок-диагональная (или квазидиагональная) матрица такого вида характеризует **приводимое представление**. В случае невозможности последующего приведения матрицы, когда  $B_1 \neq 0$  и  $B_2 \neq 0$ , соответствующее представление называют **неприводимым**. Примерами матриц блок-диагонального вида являются две последующие, произведением которых будет матрица также блок-диагонального вида.

$$\begin{vmatrix} 2 & 3 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} 1 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 2 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 8 & 7 & 0 & 0 & 0 \\ 5 & 4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3 & 4 & 0 \\ 0 & 0 & 3 & 4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2 \end{vmatrix}$$

Матрица-произведение получается простым умножением соответствующих блоков исходных матриц:

$$\begin{vmatrix} 2 & 3 \\ 1 & 2 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} 1 & 2 \\ 2 & 1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 8 & 7 \\ 5 & 4 \end{vmatrix}; \quad \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} 2 & 2 \\ 1 & 2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 3 & 4 \\ 3 & 4 \end{vmatrix}; \quad [2] \cdot [1] = [2]$$

В общем виде произведение  $C$  блок-диагональных матриц  $A$  и  $B$  одинаковой размерности имеет аналогичный вид:

$$\begin{vmatrix} A_1 & & \\ & A_2 & \\ & & A_3 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} B_1 & & \\ & B_2 & \\ & & B_3 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} C_1 & & \\ & C_2 & \\ & & C_3 \end{vmatrix},$$

где  $A_1 \cdot B_1 = C_1$ ;  $A_2 \cdot B_2 = C_2$ ;  $A_3 \cdot B_3 = C_3$ .

Указанным способом *большие матрицы приводимого представления* группы сводятся к малым *матрицам неприводимого представления* удобного вида. Если никакими операциями приведения соответствующие

блоки матриц уже не упрощаются, последний результат называется **неприводимым представлением группы**. Неприводимые представления групп называются **типами симметрии**. Они широко используются во многих разделах химии (строение молекулярных и гибридных орбиталей, прогноз протекания реакций, установление числа и симметрии колебаний молекул и т.п.) и физики (теоретико — групповой или фактор-групповой анализ колебательно — вращательных функций в спектроскопии комбинационного рассеяния света или в ИК спектроскопии). Основные свойства неприводимых представлений :

1. *Теорема Бернсайда: сумма квадратов размерностей всех неэквивалентных неприводимых представлений группы равняется ее порядку.*
2. *Число неэквивалентных неприводимых представлений группы равно числу классов ее сопряженных элементов.*
3. *Среди представлений  $\Gamma_i$  всегда существует единичное  $\Gamma_1$ .*

Поскольку абелевы (коммутативные) группы владеют только одним элементом каждого класса, все их неприводимые представления — одномерны (тт2). Некоммутативные группы имеют неоднмерные неприводимые представления (32).

На практике вместо неприводимых представлений чаще используются их характеры. **Характером** (или следом) матрицы является *сумма ее диагональных элементов*. Например, для матрицы

$$\begin{vmatrix} -1 & 2 & 3 \\ 4 & -5 & 6 \\ 7 & 8 & 9 \end{vmatrix} \quad \text{характер равняется } -1 - 5 + 9 = 3.$$

Иными словами характер (след) представления определяется как  $\chi(g) = \sum a_{ii}$  и соответствует его размерности. Отметим, что **размерность** является важной особенностью неприводимого представления и означает его вклад в характер при операции идентичности.

Обратимся к кристаллу кварца точечной симметрии 32. Квадрат Кейли этой группы со всеми возможными операциями показан в Табл. 5. Неприводимые представления всех операций симметрии этой группы следующие:

$$\begin{aligned} g_0 = e &= \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}; & g_1 = 3 &= \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ -1 & -1 \end{vmatrix}; & g_2 = 3^2 &= \begin{vmatrix} -1 & -1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}; \\ g_3 = 2_x &= \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ -1 & -1 \end{vmatrix}; & g_4 = 2_y &= \begin{vmatrix} -1 & -1 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}; & g_5 = 2_u &= \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}. \end{aligned}$$



Как видно, они делятся на три сопряженных класса с характерами:  $\chi(e) = 2$ ;  $\chi(3) = -1$ ;  $\chi(2) = 0$ .

При использовании характеров обычно используется **символика неприводимых представлений Малликена**. В соответствии с ней:

Одномерные ( $f=1$ ) представления поворотов вокруг главной оси симметрии обозначаются буквами А или В, двумерные ( $f=2$ ) – буквой Е, трехмерные ( $f=3$ ) – буквой Т. Буква А используется, когда значения характера одномерного представления  $\chi(C_n) = 1$  (при этом считается, что представление симметрично относительно операции симметрии). Буква В используется, если значение характера одномерного представления операции  $\chi(C_n) = -1$  (т. е. представление антисимметрично по отношению к данной операции). Если имеются оси  $C_2$ , нормальные к главной оси вращения, или плоскости симметрии ( $\sigma_v$  – вертикальная или  $\sigma_d$  – диагональная), в которых размещена главная ось, то *при изменении знака функции после операции* буквы А или В сопровождаются индексом 1 ( $A_1, B_1$ ), а при неизменности знака – индексом 2 ( $A_2, B_2$ ). Представления, для которых  $\chi(\sigma_h)$  – горизонтальная) = 1 или  $\chi(\sigma_h) = -1$ , обозначаются символами А' или А». Четным  $\chi(i) = 1$  или нечетным  $\chi(i) = -1$  представлениям относительно операции инверсии соответствуют индексы g (gerade – четный) и u (ungerade – нечетный). Указанные обозначения сведены в Табл. 8.

Таблица 8

## Обозначения неприводимых представлений для групп симметрии

Размерность представления	Характеры					Символы			
	Е	$C_n$	i	$\sigma_h$	$C_2^\perp$ или $\sigma_v$				
1	1	1				A			
	1	-1				B			
2	2					E			
3	3					T			
			1			$A_g$	$B_g$	$E_g$	$T_g$
			-1			$A_u$	$B_u$	$E_u$	$T_u$
				1		A'	B'		
				-1		A»	B»		
					1	$A_1$	$B_1$		
					-1	$A_2$	$B_2$		

С целью разъяснения непосредственного геометрического смысла при анализе движения объектов (атомов, молекул) определенной симметрии используются *таблицы характеров*. Как показано в Табл. 9, которая иллюстрирует характеры неприводимых представлений некоторых точечных групп, они преимущественно состоят из 4 столбцов. В первом из них сверху показан символ группы по Шенфлису, под которым перечисляются представления в символах Малликена с информацией об их размерности и связи с различными симметрическими преобразованиями. Второй столбец содержит характеры неприводимых представлений группы, которые соответствуют определенным операциям симметрии. В третьем столбце размещаются некоторые базисные функции группы, связанные с поступательными (Т) или вращательными (R) типами движения атомов в процес се колебаний относительно декартовых координат. В последней части сведены возможные квадраты или смешанные произведения координат соответственно их изменениям в процессах преобразований.

Возьмем атом с координатами  $x, y$  и  $z$  в молекуле симметрии  $C_{2v} (mm2)$ . Первая операция симметрии этой группы — идентичность — оставит его без изменений, т. е. все три диагональные компоненты матрицы соответствующего превращения будут равны единицам, а характер = +3. Операция  $C_2$  переведет такой атом с координатами  $x, y, z$  в положение с координатами  $-x, -y, z$ . Координата  $z$  при этом останется неизменной, потому что вращение молекулы осуществляется вокруг оси  $Z$ . Очевидно, характер такой операции будет равен  $-1 - 1 + 1 = -1$ . Операция отражения атома в плоскости  $\sigma_v$  (нормальной координате  $Y$ ) приведет его в положение с координатами  $x, -y, z$ , и — в перпендикулярной плоскости — с координатами  $-x, y, z$ . В результате характеры двух последних операций будут равны  $1 - 1 + 1 = 1$  и  $-1 + 1 + 1 = 1$ . Таким образом получаем полноприводимое представление всех возможных операций группы в виде:

Такое приводимое представление можно разложить на сумму неприводимых представлений, которая будет соответствовать $A_1 + B_1 + B_2$ :		E	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma_v$
	$\Gamma$	3	-1	1	1
	$A_1$	1	1	1	1
	$B_1$	1	-1	1	-1
	$B_2$	1	-1	-1	1

Указанные неприводимые представления несложно установить путем перебора сумм всех их возможных комбинаций. Причем, разложение любого приводимого представления на неприводимые реализуется только одним способом.

Таблица 9

 Таблицы характеров для ТГС  $C_{2v}$ ,  $C_{2h}$ ,  $C_{3v}$  и  $T_d$ 

$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
$A_1$	1	1	1	1	z	$x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	xy
$B_1$	1	-1	1	-1	x, $R_y$	xz
$B_2$	1	-1	-1	1	y, $R_x$	yz
$C_{2h}$	E	$C_2$	i	$\sigma_h$		
$A_g$	1	1	1	1	$R_z$	$x^2, y^2, z^2, xy$
$B_g$	1	1	1	-1	$R_x, R_y$	xz, yz
$A_u$	1	1	-1	-1	z	
$B_u$	1	-1	-1	1	x, y	
$C_{3v}$	E	$2C_3$	$3\sigma_v$			
$A_1$	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$	
$A_2$	1	1	-1	$R_z$		
E	2	-1	0	(x, y)( $R_x, R_y$ )	$(x^2 - y^2, xy)$	(xz, yz)
$T_d$	E	$6S_4$	$3C_2$	$8C_3$	$6\sigma_d$	
$A_1$	1	1	1	1	1	
$A_2$	1	-1	1	1	-1	
E	2	0	2	-1	0	
$T_1$	3	1	-1	0	-1	$R_x, R_y, R_z$
$T_2$	3	-1	-1	0	1	x, y, z

В сложных случаях пользуются формулой приведения:

$$a_i = (1/h) \sum_Q^N \chi(R) \chi_i(R), \text{ где}$$

$a_i$  — число появлений i-го неприводимого представления в приводимом представлении

h — порядок группы

Q — класс

N — число операций в классе Q

$\chi(R)$  — характер операции в приводимом представлении

$\chi_i(R)$  — характер операции в i-м неприводимом представлении.

Суммирование проводится по всем классам группы.

Довольно часто при анализе молекулярного состояния приходится оперировать понятием линейного оператора  $\hat{A}$ , который превращает вектор  $\mathbf{r}$  в вектор  $\mathbf{r}'$ :  $\mathbf{r}' = \hat{A} \mathbf{r}$ . Если в процессе колебания атом смещается в положительном

направлении оси  $X$ , то такому поступательному движению ( $T_x$ ) соответствует оператор  $+1$ , а смещению в противоположном направлении — оператор  $-1$ . Третья строка Табл. 9 характеров группы  $C_{2v}$  соответствует совокупности таких операторов неприводимого представления  $B_1$ . Убедимся в том, что аналогичное движение атома вдоль осей  $Y$  и  $Z$  ( $T_y$  и  $T_z$ ) опишется неприводимыми представлениями соответственно  $B_2$  и  $A_1$ . Необходимая информация приводится в третьем столбце таблицы характеров. Таким образом, смещения атома вдоль направлений  $X$ ,  $Y$  и  $Z$  под действием операций симметрии ТГС  $C_{2v}$  преобразуются по типам  $B_1$ ,  $B_2$  и  $A_1$ . Произвольное движение атома результируется составляющими  $T_x$ ,  $T_y$  и  $T_z$  и опишется приводимым векторным представлением, которое является суммой соответствующих неприводимых. В матричном виде:

$$\begin{vmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} -1 & & \\ & -1 & \\ & & 1 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} 1 & & \\ & -1 & \\ & & 1 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} -1 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{vmatrix},$$

где первая строка матриц соответствует представлению  $B_1$ , вторая —  $B_2$  и третья —  $A_1$ .

Неприводимые представления точечных групп позволяют анализировать не только поступательное, но и вращательное движение атомов. В молекулах соответствующей симметрии вращательное движение вокруг осей  $X$ ,  $Y$  и  $Z$  обозначается как  $R_x$ ,  $R_y$ ,  $R_z$  (третий столбец таблицы характеров).

Как известно, колебания атомов в молекулах со сменой длины связей называются *валентными*, колебания атомов с движениями, перпендикулярными оси связи, когда ее длина остается постоянной, называются *деформационными*. Если при таких колебаниях центры масс молекул не смещаются, колебания называются *нормальными*. Такие колебания описываются с помощью нормальных координат. Каждое нормальное колебание создает базис для неприводимого представления точечной группы симметрии молекулы.

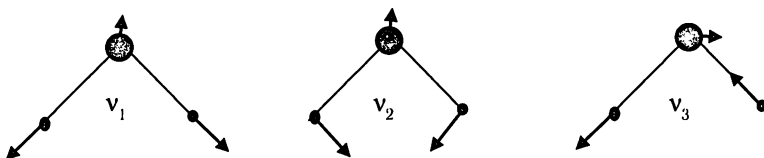


Рис. 34. Нормальные колебания молекулы воды

Молекула воды имеет нормальные колебания, показанные на рис. 34. Видно, что она обладает симметрией  $C_{2v}$ , но все три атома лежат в плоскости

симметрии  $YZ$ . Все четыре операции группы переводят молекулу в состояниях  $v_1$  и  $v_2$  саму в себя, т. е. они принадлежат к полносимметричному неприводимому представлению  $A_1$  (см. Табл. 9):  $1 \ 1 \ 1 \ 1$ . Если операция идентичности и отражение в плоскости  $YZ$  оставляют молекулу неизменной, то вращение вокруг двойной оси симметрии (вдоль оси  $Z$ ) и отражение в другой плоскости симметрии  $XZ$  заставляют каждый атом молекулы в результате операции двигаться в противоположном направлении. Это соответствует неприводимому представлению  $B_2$ :  $1 \ -1 \ -1 \ 1$ . Поскольку каждый атом молекулы обладает тремя степенями свободы, базис векторов декартовых смещений содержит их  $3 \cdot 3 = 9$ . Векторы атомов, которые изменяют свое положение под действием операции симметрии, не вносят вклада в характер.

Таким образом, характер операции идентичности равен 9, тогда как характер вращения молекулы вокруг двойной оси (при этом неподвижным остается только атом кислорода, и только три его вектора учитываются)  $= -1 -1 +1 = -1$ . Операция отражения в плоскости симметрии  $\sigma_{xz}$  учитывается опять же только для неподвижного атома кислорода, и ее характер  $= 1 -1 +1 = 1$ . Отражение в плоскости  $\sigma_{yz}$  оставит на месте все три атома, поэтому при учете девяти их координат знак изменят только координаты  $x$ ; тогда характер  $= 3(-1 +1 +1) = 3$ . Таким образом, общее приводимое представление  $\Gamma = 9 \ -1 \ 1 \ 3$ . Воспользовавшись вышеприведенной формулой, выполним его сведение.

$$a_{A_1} = (1/4)[1 \cdot 9 \cdot 1 + 1 \cdot (-1) \cdot 1 + 1 \cdot 1 \cdot 1 + 1 \cdot 3 \cdot 1] = 3$$

$$a_{A_2} = (1/4)[1 \cdot 9 \cdot 1 + 1 \cdot (-1) \cdot 1 + 1 \cdot 1 \cdot (-1) + 1 \cdot 3 \cdot (-1)] = 1$$

$$a_{B_1} = (1/4)[1 \cdot 9 \cdot 1 + 1 \cdot (-1) \cdot (-1) + 1 \cdot 1 \cdot 1 + 1 \cdot 3 \cdot (-1)] = 2$$

$$a_{B_2} = (1/4)[1 \cdot 9 \cdot 1 + 1 \cdot (-1) \cdot (-1) + 1 \cdot 1 \cdot (-1) + 1 \cdot 3 \cdot 1] = 3.$$

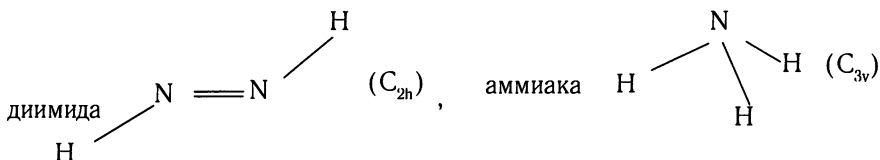
Представление свелось к виду:  $\Gamma_{\text{общ.}} = 3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2$ . Эти 9 неприводимых представлений соответствуют 9 степеням свободы движения атомов в молекуле. С целью определения симметрии нормальных колебаний от них необходимо отделить неприводимые представления для поступательного и вращательного движений. В соответствии с Табл. 9

$$\Gamma_{\text{пост.}} = A_1 + B_1 + B_2; \quad \Gamma_{\text{вращ.}} = A_2 + B_1 + B_2. \text{ В результате имеем:}$$

$$\begin{array}{r} 3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2 \\ -(A_1 + \quad \quad B_1 + B_2) \\ -( \quad A_2 + B_1 + B_2) \\ \hline \Gamma = 2A_1 \quad \quad + B_2, \end{array}$$

т. е. три нормальных колебания молекулы ( $3N - 6$ ), из которых два имеют симметрию  $A_1$  и одно  $-B_2$ .

Пользуясь таблицами характеров (Табл. 9), рекомендуется самостоятельно определить число и типы нормальных колебаний для молекул:



## 5. Морфология кристаллов

### *Простые формы и их комбинации. 47 простых форм кристаллов*

По своему габитусу все кристаллы разделяются на две группы: простые формы (часто их называют **изоэдрами**) и комбинации двух или нескольких из них. **Простой формой** называется совокупность граней кристалла, связанных элементами симметрии его класса. Совокупность двух или нескольких простых форм называется их **комбинацией**.

Простые формы выводятся из одной грани путем ее размножения элементами симметрии класса. Вследствие этого все грани одной простой формы одинаковы по размеру и очертаниям и идентичны по своим физическим свойствам. Например, три грани тригональной пирамиды (рис. 35), которые получаются из одной посредством ее троекратного повторения тройной осью симметрии.

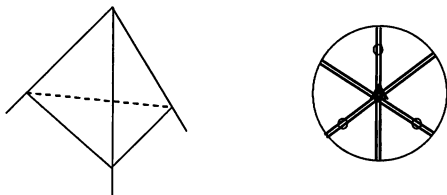


Рис. 35. Тригональная пирамида и гномостереограмма трех ее граней  
(ТГС  $3m = L_3 3P$ )

Если взять шестигранный карандаш, то он будет представлять собой комбинацию двух простых форм: гексагональная призма (шесть боковых прямоугольных вертикальных граней, связанных осью 6 вдоль карандаша) и пинакоид (два параллельных горизонтальных донышка в виде шестиугольников —

гексагонов, связанных плоскостью симметрии, перпендикулярной грифелью). Спичечная коробка является комбинацией трех пинакоидов, каждый из которых представлен двумя одинаковыми по форме и размерам параллельными гранями (рис.36).

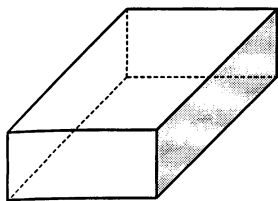


Рис. 36. Спичечная коробка — комбинация трех пар попарно- параллельных граней (пинакоидов)

Исходя из 32 классов закрытой симметрии многогранников, выводится всего **47 их простых форм**. Численность соответствующих комбинаций практически бесконечна.

По общепринятой терминологии названия простых форм следуют от греческих слов, которые преимущественно обозначают числительные :

один — <i>моно</i>	десять - <i>дека</i>
два — <i>ди (би)</i>	
три — <i>три</i>	двенадцать - <i>додэка</i>
четыре — <i>тетра</i>	двадцать - <i>икоса</i>
пять — <i>пента</i>	грань - <i>эдра</i>
шесть — <i>гекса</i>	угол - <i>гониа</i>
восемь — <i>окта</i>	доска - <i>скалена</i>
	четыреугольник, составленный из равнобедренно-го и разностороннего треугольников — <i>трапеца</i> .

Для ответа на вопрос: какие существуют простые формы и как они распределяются по сингониям, необходимо в каждом из 32 видов симметрии раз-множением одной грани всеми элементами симметрии данного вида вывести все возможные формы. Простейший случай — класс симметрии 2 ( $L_2$ ).

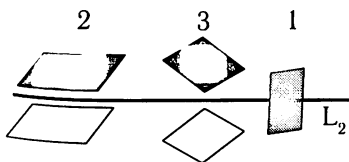


Рис. 37. Происхождение моноэдра (1), пинакоида (2) и диздра (3)

Как видим из рис. 37, разместив грань 1 перпендикулярно оси  $L_2$ , симметрической операцией вращения ее на  $180^\circ$  мы не получим новой грани, потому что в процессе этой операции она постоянно самосовмещается. В этом случае имеем **моноэдр**. Разместив исходную грань 2 параллельно оси  $L_2$ , симметрической операцией вращения грани вокруг оси на  $180^\circ$  получим вторую грань, параллельную исходной и равную ей по форме. Такая простая форма называется **пинакоид**. Очевидно, что любая грань при взаимодействии с центром симметрии всегда даст параллельную и равную ей, т. е. тоже получим пинакоид. Разместив исходную грань 3 косо по отношению к двойной оси, вращением ее на  $180^\circ$  получим другую, размещенную по отношению к оси под тем же углом, что и исходная. Пара таких граней дает **осевой диэдр**. Если исходная грань размещена косо по отношению к плоскости симметрии, в результате отражения грани в ней получим такую же другую. Две такие грани дают **безосный диэдр**. Во всех рассмотренных случаях соответственно расположению граней относительно элементов симметрии мы получали **частные** простые формы в отличие от **общих**.

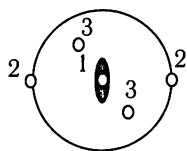


Рис. 38. Гномостереографическая проекция трех простых форм:

- 1 — моноэдр
- 2 — пинакоид
- 3 — осевой диэдр.

Простые формы могут быть **закрытыми**, если своими гранями полностью замыкают пространство, и **открытыми** в противном случае. Так, на рис. 37 и 38 все 3 простые формы — открытые, как и простая форма на рис. 35.

## Распределение простых форм по категориям

К низшей категории принадлежат 7 простых форм: моноэдр (1), пинакоид (2), диэдр (3, а, б), ромбическая призма (4), ромбический тетраэдр или бисфеноид (5), ромбическая пирамида (6), ромбическая бипирамида (7) (рис. 39). Как видим, из них только ромбический тетраэдр и ромбическая бипирамида являются формами закрытыми, остальные — все открытые.

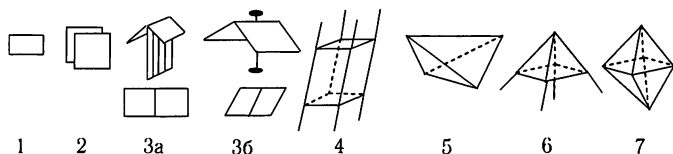


Рис. 39. Простые формы (изоэдры) низшей категории; 3а и 3б — соответственно безосный и осевой (сфеноид) диэдры, под ними — представление пар их граней сверху



25 простых форм средней категории представлены на рис. 40 – 44.

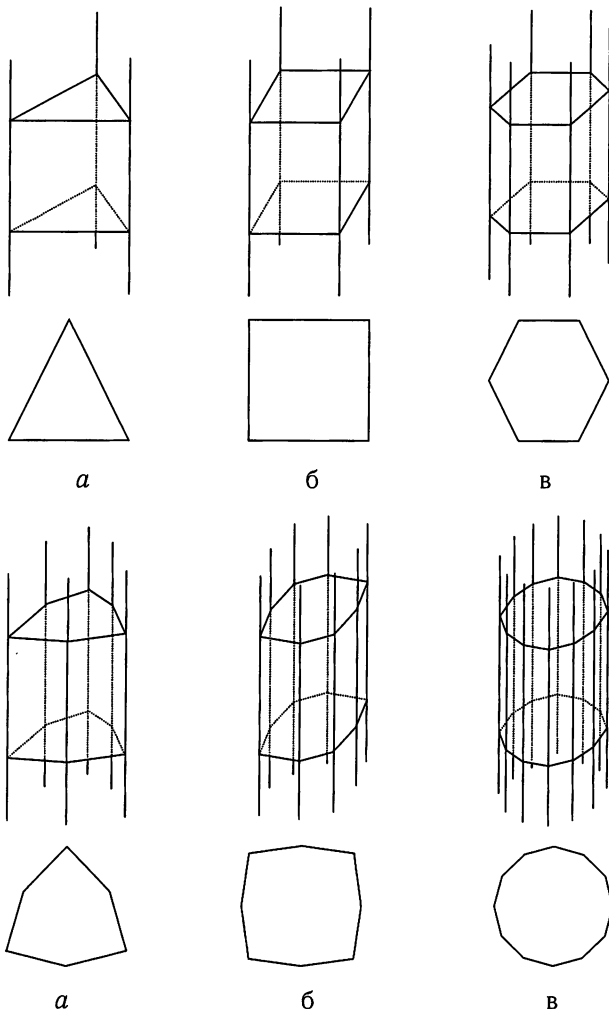


Рис. 40. Призмы и их поперечные сечения: а — тригональная, б — тетрагональная, в — гексагональная, г — дитригональная, д — дитетрагональная, е — дигексагональная

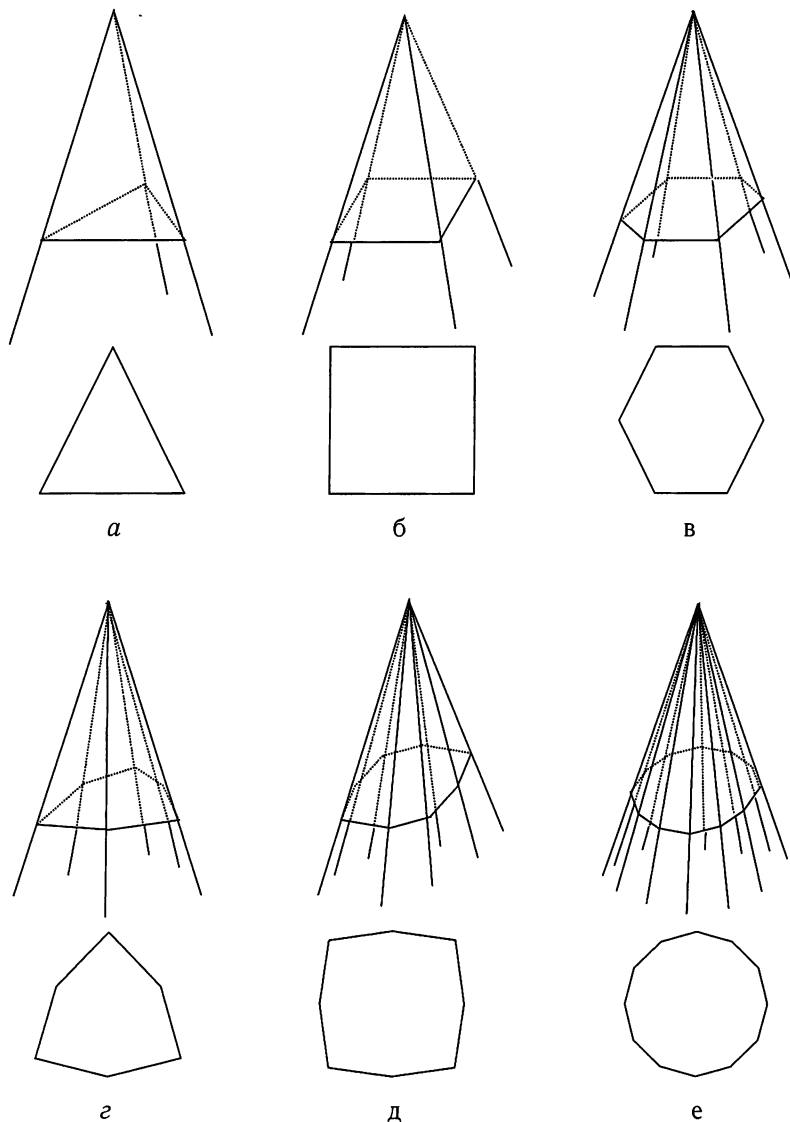
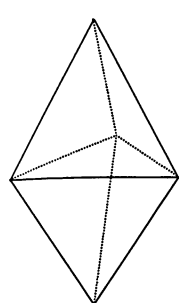
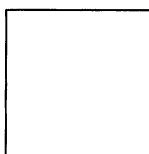
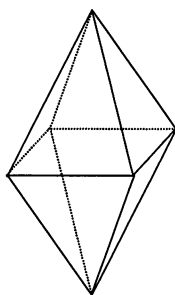


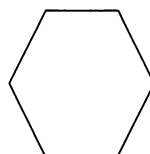
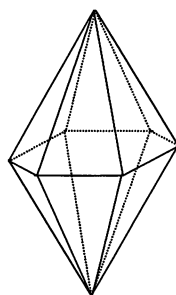
Рис. 41. Пирамиды и их поперечные сечения: а — тригональная, б — тетрагональная, в — гексагональная, г — дитригональная, д — дитетрагональная, е — дигексагональная



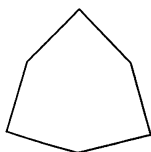
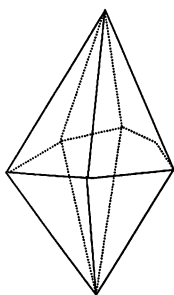
*a*



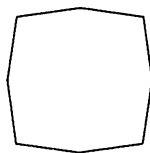
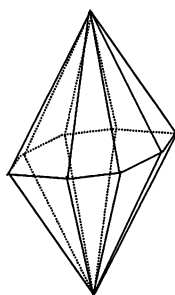
*б*



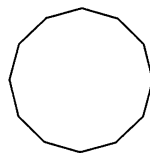
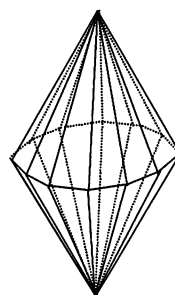
*в*



*г*



*д*



*е*

Рис. 42. Бипирамиды и их поперечные сечения: *a* — тригональная, *б* — тетрагональная, *в* — гексагональная, *г* — дитригональная, *д* — дитетрагональная, *е* — дигексагональная

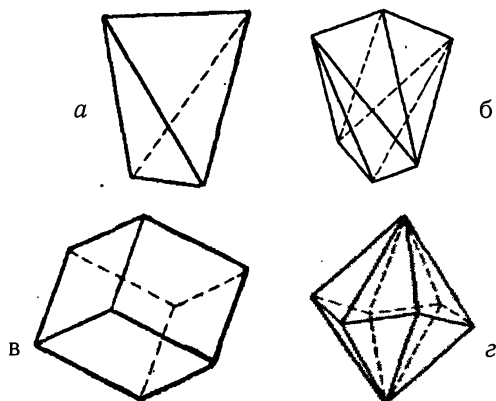


Рис. 43. Тетрагональный тетраэдр (а), тетрагональный скаленоэдр (б), ромбоэдр (в), дитригональный скаленоэдр (г)

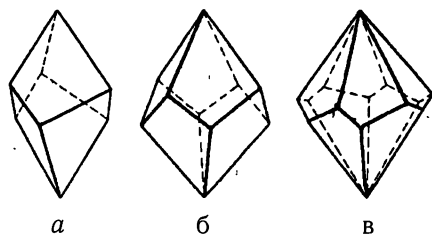


Рис. 44. Трапецоэдры: а — тригональный, б — тетрагональный, в — гексагональный.

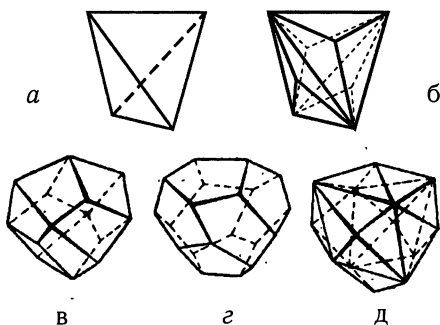


Рис. 45. Кубический тетраэдр (а) и его производные: б — тригонитетраэдр, в — тетрагонитетраэдр, г — пентагонитетраэдр, д — гексатетраэдр

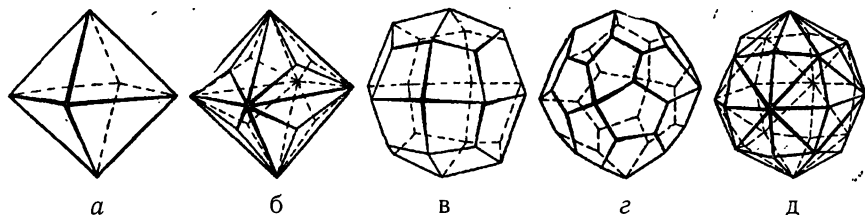


Рис. 46. Октаэдр (а) и его производные: б — триоктаэдр, в — тетраоктаэдр, г — пентаоктаэдр, д — гексоктаэдр

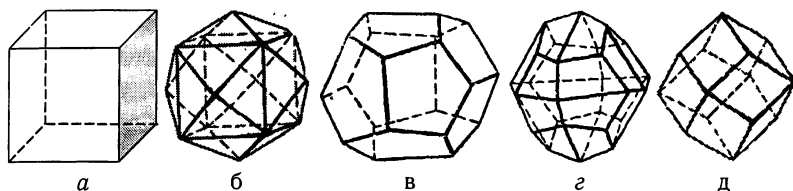


Рис. 47. Гексаэдр (а), тетрагексаэдр (б), пентагексаэдр (в), дидодекаэдр (г), ромбододекаэдр (д).

**Призмы** — открытые простые формы, все грани которых пересекаются в параллельных ребрах. При этом все ребра и грани параллельны соответствующей оси высшего порядка. Если поперечное сечение ромбической призмы имеет вид ромба, то такие сечения призм среднесимметричных кристаллов имеют вид равностороннего треугольника (тригон) для **тригональной призмы**, квадрата (тетрагон) для **тетрагональной призмы** и правильного шестиугольника (гексагон) для **гексагональной призмы**. Для планальных видов симметрии характерными являются призмы с удвоенным количеством граней и сечениями в виде дитригона, дитетрагона и дигексагона с углами между ребрами повторяющимися через один. Это **дитригональная**, **дитетрагональная** и **дигексагональная призмы** соответственно (рис. 40).

**Пирамиды** — открытые простые формы, все грани которых пересекаются в одной точке — вершине пирамиды. **Бипирамиды** — закрытые формы, в которых пара пирамид сочленена общей плоскостью симметрии, перпендикулярной оси высшего порядка. Поперечные сечения тех и других такие же как и для призм (рис. 41, 42). **Тетрагональный тетраэдр** (рис. 43, а) в поперечном сечении имеет квадрат, а все его 4 грани — форму равнобедренных треугольников. **Ромбоэдр**, который относится к тригональной сингонии, обладает шестью гранями в виде равных один другому ромбов (рис. 43, в), а поперечное сечение — ромб.

чение имеет форму гексагона. При этом изоэдр с меньшим чем прямой углом при вершине вдоль тройной оси симметрии называется *острым ромбоэдром*, а с аналогичным большим прямым углом — *тупым ромбоэдром*. Промежуточная форма с прямым углом при вершине это куб, т.е. высокосимметричная простая форма. Две соответствующие тетрагональному тетраэдру и ромбоэдру формы с удвоенным числом граней (поперечные сечения имеют вид дитетрагона и дигексагона) называются **тетрагональным и дитригональным скаленоэдрами** (рис. 43, б и г). Закрытые простые формы, грани которых напоминают трапецию, называются **трапецоэдрами** соответствующей сингонии (рис. 43, а, б, в). Они являются формами, (вообще не имеющими плоскостей симметрии), промежуточными между тригональной бипирамидой (с горизонтальной плоскостью симметрии, нормальной к оси третьего порядка, и тремя вертикальными плоскостями симметрии) и ромбоэдром (только с тремя вертикальными плоскостями симметрии).

Призмы и пирамиды — открытые простые формы, поэтому такие кристаллы всегда представляются их комбинациями соответственно с пинакоидами и моноэдрами. Вообще реальные кристаллы очень редко встречаются в виде простых форм и преимущественно дают комбинации.

**15 форм кубической сингонии** представлены на рис. 45 — 47.

Для высокосимметричных кристаллов характерны изоэдры, которые резко отличаются от предыдущих, потому что не имеют единичных направлений. Все они закрытые и, как правило, с большим числом граней, что делает их габитус изометрическим. Названия изоэдров производны от количества граней и названий исходных простейших форм — тетраэдра, гексаэдра, октаэдра и додекаэдра.

Вследствие того, что **кубический тетраэдр** (равно как и октаэдр) обладает четырьмя тройными осями симметрии, все 4 его грани имеют вид равносторонних треугольников (рис. 45, а). Если представить, что каждая грань такого тетраэдра под действием всестороннего сжатия раскололась на три тригона, тетрагона, пентагона, или 6 тригонов, то получим 4 производных изоэдра, а именно: **тригонритетраэдр, тетрагонритетраэдр, пентагонритетраэдр и гексатетраэдр** (рис. 44, б — д). Если обычный **октаэдр** имеет 8 граней в виде равносторонних треугольников, то его производными будут формы, аналогичные производным кубического тетраэдра, но с удвоенным числом граней: **тригонтриоктаэдр, тетрагонтриоктаэдр, пентагонтриоктаэдр и гексоктаэдр** (рис. 46, а — д). Обыкновенный куб по числу граней называется **гексаэдром**, а его производная, происхождение которой аналогично вышеприведенным производным тетраэдра, носит название **тетрагексаэдра** (или пирамидального куба, т. к. на каждой грани куба размещена уплощенная тетрагональная

пирамида) (рис. 47, а и б). **Пентагондодекаэдр** — двенадцатигранник с гранями в виде неправильных пентагонов, которые из пяти имеют 4 равных ребра. (рис. 47, в). Производная от него форма с удвоенным числом граней — **дидодекаэдр** (рис. 47, г). Если же каждую из 6 тетрагональных пирамид тетрагексаэдра продлить до состояния, при котором высота такой пирамидки сравняется с половиной длины ребра исходного куба, треть ребер тетрагексаэдра исчезнет, и получится **ромбододекаэдр** — последний изоэдр кубической сингонии в виде двенадцатигранника, все из которых имеют вид одинаковых ромбов (рис. 47, д).

Как видно из Табл. 10, у кристаллов триклинной сингонии встречаются только моноэдры и пинакоиды. В моноклинных кристаллах к ним добавляются диэдры и ромбические призмы. В ромбических и среднесимметричных кристаллах могут встречаться все формы низшей категории. Кубические кристаллы обладают изоэдрами только кубической сингонии. В некоторых кристаллических многогранниках без определенной подготовки достаточно трудно определяются двойные оси симметрии. Поэтому отметим, что *во всех трех видах тетраэдров, ромбоэдрах, скаленоэдрах, трапецоэдрах и пентагональных формах кубической сингонии оси второго порядка выходят через середины противоположных ребер*.

Гномостереографические проекции всех простых форм, как и некоторых типичных комбинаций кристаллов всех классов симметрии, сведены в таблице Приложений.

Среди 47 простых форм имеются энантиоморфные или “левые” и “правые”, которые относятся одна к другой как объект и его зеркальное отражение. Они принадлежат только примитивным или аксиальным классам, где нет центра симметрии или плоскостей симметрии. К ним принадлежат: ромбический тетраэдр, все трапецоэдры, пентагонтритетраэдр и пентагонтриоктаэдр.

При анализе простых форм или комбинаций обычно придерживаются следующего порядка:

1. Определяются единичные направления и их число и расположение в кристалле
2. Определяются все элементы симметрии и формула симметрии (ТГС)
3. Определяются сингония и категория кристалла
4. Определяются простые формы или комбинации нескольких из них
5. Устанавливается, открытые это или закрытые формы, общие или частные
6. Изображается гномостереограмма всех элементов симметрии кристалла и всех его граней.

- Пример (рис. 48):**
1. Три единичных направления, одно совпадает с  $L_2$ , два других — нормальны к плоскостям симметрии
  2.  $L_2 2P$  ( $mm2$ ) — планальный вид симметрии
  3. Ромбическая сингония низшей категории
  4. Комбинация из 7 простых форм: f — моноэдр, c, d — диэдры, a, b — пинакоиды, e — ромбическая призма, g — ромбическая пирамида
  5. Все формы открытые, пирамида — общая, другие — частные формы
  6. Стереограмма:

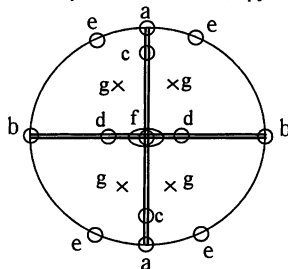
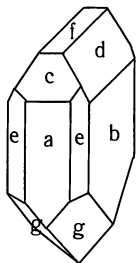


Рис. 48

Некоторые многогранники (изоэдры или их комбинации) могут иметь все вершины одинаковой формы, т.е. все равные углы между соответствующими ребрами. Такие многогранники называются **изогонами**. В качестве примеров можно назвать комбинацию трех пинакоидов (прямоугольный параллелепипед), гексаэдр, октаэдр, все виды тетраэдров, правильный додекаэдр, икосаэдр и др. Таким образом, некоторые простые формы являются изогонами, а некоторые не являются. Так, тетрагональная бипирамида или ромбоэдр не будут изогонами, потому что их вершины на осях 4 и 3 отличаются от других.

В практике могут встречаться кристаллы в виде одних и тех же изоэдров, но разных классов симметрии. Т. е. по внешней симметрии невозможно однозначно отнести его к соответствующему классу. Например, гексаэдр может существовать во всех 5 классах кубической симметрии. Это будут 5 типов кристаллографически различных изоэдров одного и того же геометрического вида. Они будут отличаться элементами симметрии и их размещением относительно граней кристалла. С целью распознавания собственной симметрии кристаллографически различных, но геометрически одинаковых форм используют следующие свойства кристаллов:

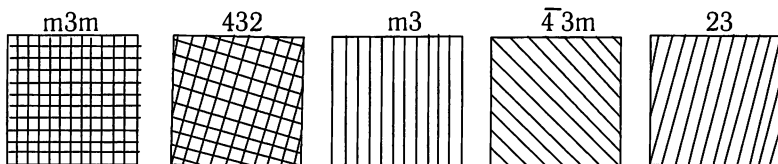


Рис. 49. Штриховка на гранях кубических кристаллов



1. Штриховку на гранях кристалла или фигуры травления. Например, по штриховке на гранях гексаэдра однозначно устанавливается класс симметрии (рис. 49).

На рис. 50 показаны фигуры травления на гранях геометрически одинаковых кристаллов апатита (а) и кальцита (б).

2. Пьезо- и пьезоэлектрические свойства. Все кристаллы, у которых отсутствует центр симметрии (ацентричные), дают положительный результат пьезотеста, а некоторые — и пиротеста.

3. Оптическую активность. Кристаллы, способные вращать плоскость поляризации света, всегда принадлежат к энантиоморфным классам симметрии.

4. Для непосредственного установления симметрии кристаллов используются рентгеновские методы исследования.

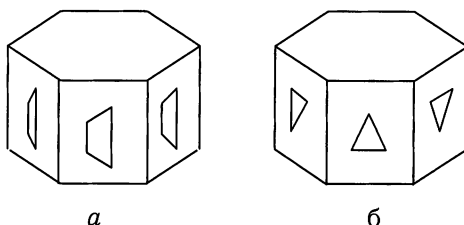


Рис. 50. Фигуры травления на гранях кристаллов: а) апатита  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  —  $6/m (L_6PC)$  б) кальцита  $\text{CaCO}_3$  —  $\bar{3}m (L_33L_23PC)$

## Двойники и закономерные и закономерные (случайные) сростки кристаллов

Реальные кристаллы в одиночном виде монокристаллов в природе почти не встречаются. Они растут группами, т.е. в виде сростков, которые могут быть случайными или закономерными. К первым относятся разнообразные кристаллические или зернистые агрегаты и скопления, металлические текстуры, друзы кристаллов и т.п. К закономерным принадлежат параллельные, эпитаксические сростки и двойники. **Двойником срастания** называется закономерный сросток двух монокристаллов того же химического состава, в котором один индивид повернут относительно другого на  $180^\circ$ , или один является зеркальным отражением другого. Ось поворота при этом называется *двойниковой осью*, а плоскость отражения — *двойниковой плоскостью*. Граница между индивидами называется *поверхностью срастания*. Наряду с двойниками срастания встречаются **двойники прорастания** (рис. 51), или сростки трех или нескольких индивидов. Это тройники, четверники, пятерники вплоть до т. наз. полисинтетических двойников, т. е. сростков с неопределенным количеством индивидов.

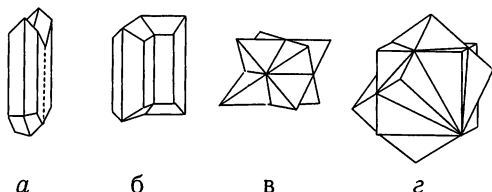


Рис. 51. Двойники срастания: а — гипс ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ); б — арагонит ( $\text{CaCO}_3$ ); проростания: в — алмаз (С); г — флюорит ( $\text{CaF}_2$ )

Для кристаллов многих минералов двойникование является диагностическим признаком, а его способы носят названия конкретных законов. Так, для кристаллов кварца характерны дофинецкий, бразильский и японский законы, для плагиоклазов ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) — альбитовый, манебахский и карлсбадский, для гипса — парижский и гальский (ласточкин хвост, рис.51, а) и т. п. Для рутила ( $\text{TiO}_2$ ) и касситерита ( $\text{SnO}_2$ ) характерны коленчатые двойники. Благодаря полисинтетическим двойникам в шлифах горных пород под микроскопом легко различаются калиевые полевые шпаты и плагиоклазы.

Закономерные срастания кристаллов двух разных веществ, в которых некоторые кристаллографические элементы параллельны, называются **эпитаксиальными** (или эпитаксическими). Явления эпитаксии поясняются схожестью плоских сеток, которыми срастаются кристаллы. Для получения материала с точно заданной ориентацией атомных плоскостей в лабораторной и промышленной практике осуществляют выращивание эпитаксиальных пленок полупроводников и диэлектриков. Часто эпитаксические срастания возникают вследствие распада твердых растворов. Это характерно для “пертитовых” вростков альбита ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) в К-шпатах ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ).

Таблица 10

### Распределение простых форм кристаллов по сингониям и категориям

Категория	Низшая			Средняя			Высшая
Сингония	Трикли- ная	Моно- клинная	Ромби- ческая	Триго- нальная	Тетраго- нальная	Гексаго- нальная	Кубичес- кая
	Моно- эдры и пина- коиды	Монорэдры., пинакоиды, ди- эдры и ромби- ческие призмы	Все формы низшей кате- гории				Все формы куби- ческой сингонии
				Все формы средней категории			

## 6. Кристаллографические символы

### Закон рациональных отношений параметров и символы граней

Для обозначения взаимного размещения граней и ребер кристалла в пространстве, а также относительно координатного репера пользуются специальной кристаллографической символикой. Она применяется после открытия в 1819 году *Рене Жюстом Аюи (Гаяи)* **закона целых чисел или рациональных отношений параметров**: *двойные отношения параметров двух граней представляются целыми и сравнительно небольшими числами.*

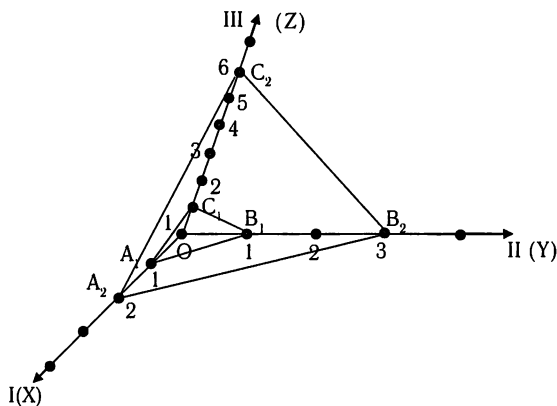


Рис. 52. Координатный репер кристалла и параметры граней

На рис.52 показан координатный репер некоторого кристалла, построенный на трех рядах пространственной решетки, которые приняты за координатные оси I, II, III, или X, Y и Z. Каждая из них узлами делится на промежутки соответствующих рядов  $OA_1$ ,  $OB_1$  и  $OC_1$ . Если какую-нибудь грань кристалла, как двумерную плоскость, продлить до пересечения с координатными осями репера, получим между ними соответствующую ее часть в виде треугольника. На рисунке показаны полученные таким образом две грани  $A_1B_1C_1$  и  $A_2B_2C_2$  между тремя положительными концами координатного репера. Отрезки, отсекаемые гранью на координатных осях, называются *параметрами грани*. Минимальные параметры вдоль координатных осей X, Y и Z обычно обозначаются как  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$ . Они называются *периодами пространственной решетки*

или *параметрами элементарной ячейки*, или же вместе с координатными углами репера — *геометрическими константами структуры вещества*. Параметры грани, которая считается *масштабной*,  $OA_1 = a_0$ ,  $OB_1 = b_0$  и  $OC_1 = c_0$ . Они служат единицами измерения параметров всех других граней, но подчеркнем — *вдоль соответствующих координатных осей*. Такая грань ( $A_1B_1C_1$ ) называется *единичной*, поскольку соотношения ее параметров между собой всегда 1:1:1 безотносительно к их линейным размерам.

Теперь возьмем двойные соотношения параметров двух граней  $A_1B_1C_1$  и  $A_2B_2C_2$ :

$$\frac{OA_2}{OA_1} : \frac{OB_2}{OB_1} : \frac{OC_2}{OC_1} = p : q : r \quad (= 2/1 : 3/1 : 6/1 = 2 : 3 : 6).$$

Даже если бы параметры первой грани не приравнивались к единицам, соотношения параметров двух граней всегда будут представлены числами целыми, поскольку дроби можно привести к общему знаменателю и избавиться от него. Эти числа  $p, q, r$  называются *параметрами Вейсса* (1818).

## Установка кристаллов разных сингоний

Выбор направлений трех рядов кристалла в качестве координатных и его единичной грани называется **установкой кристалла**. Очевидно, если кристалл установлен, параметры Вейсса некоторой его грани всегда однозначно дают ее положение в пространстве данного координатного репера. При установке кристалл располагается таким образом, чтобы положительные направления координатных осей были направлены:  $Z$  вертикально,  $X$  — к наблюдателю, а  $Y$  — слева направо. В кристаллах **триклинной** сингонии в качестве координатных осей выбираются три наиболее развитых (в которых пересекается большинство граней) ребра, особенно касательно  $Z$ , с координатными углами, желательно ближе к прямым. В **моноклинных** кристаллах за ось  $Y$  всегда выбирается двойная ось симметрии или нормаль к плоскости симметрии, а за две другие оси — максимально развитые ребра таким образом, чтобы угол моноклинности  $\beta$  был тупым, но по возможности ближе к  $90^\circ$ . У **ромбических** кристаллов за ось  $Z$  всегда выбирается двойная ось симметрии, а за оси  $X$  и  $Y$  2 другие двойные оси или нормали к плоскостям симметрии. Единичная грань у всех низкосимметричных кристаллов отсекает параметры различной длины. У всех **среднесимметричных** кристаллов в качестве оси  $Z$  принимается ось высшего порядка, а в качестве осей  $X$  и  $Y$  — горизонтальные двойные оси симметрии или нормали к соответствующим вертикальным плос-

костям симметрии. При их отсутствии (примитивный класс симметрии) за эти оси принимаются действительные или возможные взаимно перпендикулярные ребра, нормальные к оси четвертого порядка в **тетрагональных** кристаллах, или такие же ребра под углом  $120^\circ$ , нормальные к оси третьего порядка в **гексагональных и тригональных** кристаллах. В среднесимметричных кристаллах параметры вдоль горизонтальных кристаллографических осей **a** и **b** всегда равны между собой. Существует *особенная установка* только для *тригональных* кристаллов, когда в качестве трех координатных осей выбираются три реальных или возможных ребра, расположенных под равными углами как между собой, так и по отношению к тройной оси симметрии. Единичной гранью будет тогда горизонтальный моноэдр (или пинакоид). Такая установка называется **ромбоэдрической** (рис. 53). У кристаллов **кубической сингонии** в качестве кристаллографических выбираются три взаимно перпендикулярные оси четвертого (а при их отсутствии — второго) порядка. Тригональные кристаллы в ромбоэдрической установке и кубические кристаллы имеют все три равных параметра единичных граней.

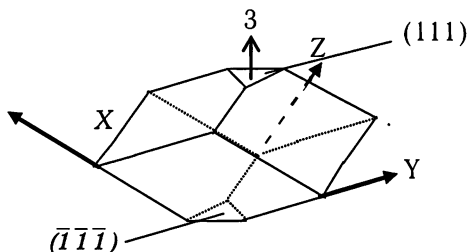


Рис. 53. Ромбоэдрическая установка тригональных кристаллов

В 1839 г. Миллер предложил воспользоваться обратными соотношениями параметров, что удобнее, потому что в числителях дробей фигурируют параметры единичной грани, которые всегда приравняются к единицам. Тогда:

$$\frac{OA_1}{OA_2} : \frac{OB_1}{OB_2} : \frac{OC_1}{OC_2} = \frac{1}{2} : \frac{1}{3} : \frac{1}{6} = 3 : 2 : 1 = h : k : l = (hkl).$$

Числа 3, 2 и 1 в их соотношениях называются **индексами Миллера символа грани**  $A_2B_2C_2$ , который в общем виде всегда обозначается без знаков соотношений и в круглых скобках как  $(hkl)$ . Таким образом, **символом грани** называется совокупность трех наименьших чисел, обратно пропорциональных ее параметрам. Символом единичной грани всегда будет  $(111)$ . Индексы  $h$ ,  $k$  и  $l$  символа последовательно соответствуют ее параметрам вдоль коорди-

нат в порядке  $X, Y, Z$ . Если грань отсекает параметр от отрицательного конца координатной оси, индекс будет со знаком минус, но размещать его принято над индексом:  $(\bar{h} \bar{k} \bar{l})$ . Понятно, что если грань параллельна какой-нибудь координатной оси, т. е. отсекает от нее бесконечно длинный отрезок  $\infty$ , то соответствующим индексом в символе будет 0, поскольку  $1/\infty = 0$ . Таким образом, грань, параллельная плоскости, например  $XY$ , индицируется как  $(001)$ , а параллельная координатной оси  $Z$  — как  $(hk0)$ .

В случае отсутствия у низкосимметричного кристалла единичной грани масштабные параметры устанавливаются с помощью двух двуединичных граней типа  $(110)$ ,  $(101)$  или  $(011)$  (рис. 54). Одна из них  $b \square \square (011)$  переносится параллельно самой себе до положения  $bc$ , пока ее параметр  $b$  не совпадет с гранью  $ab$   $(110)$ . Третьим единичным параметром будет  $c$ .

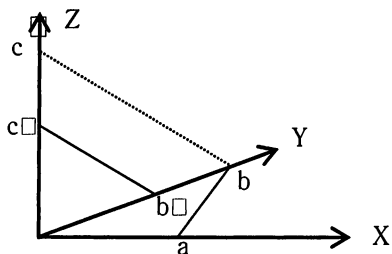


Рис. 54. Двуединичные грани  $ab$  и  $b \square \square$

Символы граней простых форм символизируют в фигурных скобках: в общем виде  $\{hkl\}$ ;  $\{111\}$  — символизирует октаэдр или тетраэдр,  $\{100\}$  — гексаэдр,  $\{110\}$  — ромбододекаэдр и т.п.. При этом в символе простой формы должно быть минимальное число отрицательных индексов. Как видим на гранях куба (рис. 55), символы граней одной простой формы представляются одними и теми же индексами только в разной последовательности и с разными знаками.

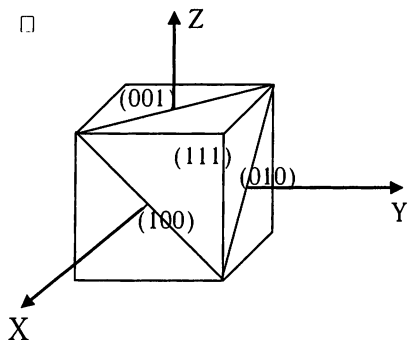


Рис. 55. Символы граней куба. Парно параллельные им грани будут соответственно индицироваться как  $(\bar{1} 0 0)$ ,  $(0 \bar{1} 0)$  и  $(0 0 \bar{1})$ . Единичная грань  $(111)$  расположена нормально к тройной оси куба

Если взглянуть на гексагональный или тригональный кристалл в обычном ортогональном трехкоординатном репере, то вишеприведенное правило не выполняется (рис. 56), потому что грани первая (или вторая) и третья имеют различные символы.

Чтобы все грани простых форм тригональной и гексагональной сингонии имели одинаковые индексы, как и во всех других сингониях, для них приходится использовать четырехкоординатный кристаллографический репер: X, Y, U, Z, где три первые оси расположены в горизонтальной плоскости под углом  $60^\circ$ , а последняя — вертикальна (рис. 57). Соответственно последовательность индексов в символе будет (hkil).

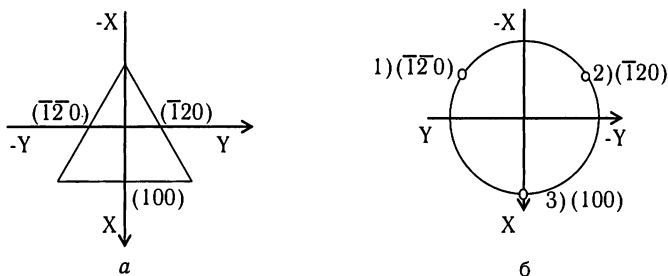


Рис. 56. а — индцированные грани тригональной призмы (проекция вдоль тройной оси) в обычном координатном репере; б — стереограмма этой тригональной призмы

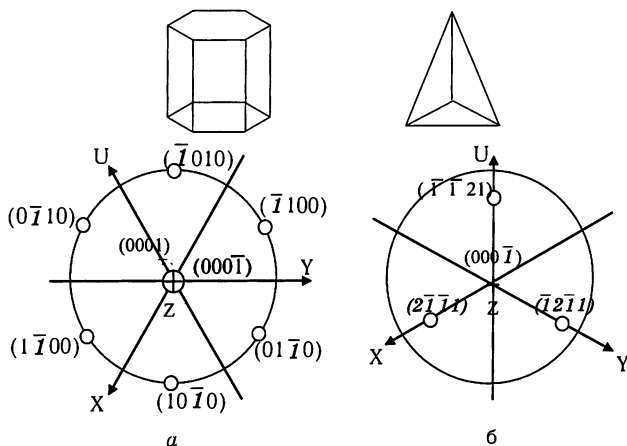


Рис. 57. Комбинации: а — гексагональной призмы с пинакоидом; б — тригональной пирамиды с моноэдром

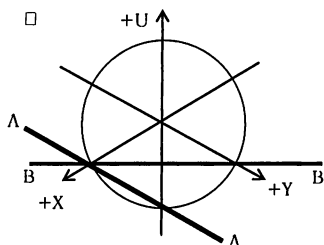


Рис. 58. Два способа (А и В) размещения единичных граней гексагональных и тригональных кристаллов

В среднесимметричных кристаллах с главной тройной осью симметрии единичная грань выбирается:

1. параллельно одной из горизонтальных координат (грань АА параллельна Y)
2. перпендикулярно одной из них (грань ВВ перпендикулярна U).

Очевидно, что вследствие равенства параметров грани АА вдоль +X и -U при параллельности ее Y, символ грани будет  $(10\bar{1}1)$ . В другом случае вследствие того, что параметры грани ВВ вдоль +X и +Y равны между собой, но вдвое превышают параметр вдоль -U (что очевидно из прямоугольного треугольника с углом  $60^\circ$  между +X и -U), символ рассчитывается как  $\frac{1}{1} : \frac{1}{1} : \frac{1}{-1/2} : \frac{1}{1} = (11\bar{2}1)$ .

Соответствующие грани призм в качестве индекса будут иметь нули. Заметим, что, исходя из геометрии размещения трех горизонтальных координатных направлений, сумма первых трех индексов символа грани любого гексагонального или тригонального кристалла всегда равна нулю:  $h + k + i = 0$ , или  $h + k = -i$ . На рис. 57 показаны гномостереограммы проиндицированных кристаллов в виде комбинаций гексагональной призмы с пинакоидом (а) и тригональной пирамиды с моноэдром (б). Следует запомнить, что, как видно из рис. 57 на гранях призмы и пинакоида, две параллельные грани всегда имеют одинаковые символы но со знакопеременными индексами.

## Теорема косинусов

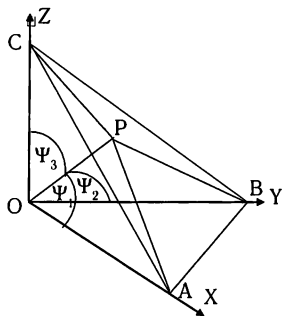


Рис. 59. К выводу теоремы косинусов



На рис. 59 перпендикуляр  $OP$ , опущенный из начала координат на грань  $ABC$ , составляет углы  $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3$  с координатными осями в прямоугольных треугольниках  $OPA$ ,  $OPB$  и  $OPC$ .

$$\frac{OP}{OA} = \cos \Psi_1, \quad \frac{OP}{OB} = \cos \Psi_2, \quad \frac{OP}{OC} = \cos \Psi_3;$$

Возьмем их соотношения:  $\frac{OP}{OA} : \frac{OP}{OB} : \frac{OP}{OC} = \cos \Psi_1 : \cos \Psi_2 : \cos \Psi_3 = \frac{1}{OA} : \frac{1}{OB} : \frac{1}{OC} = h : k : l$ .

Таким образом констатируем, что **символ грани равняется соотношениям трех направляющих косинусов углов нормали к ней с соответствующими координатными направлениями**. Это т. наз. *теорема косинусов* для определения символов граней.

Примеры символов граней простых форм кристаллов всех классов симметрии даны в Табл. Приложений.

## Символы ребер и направлений

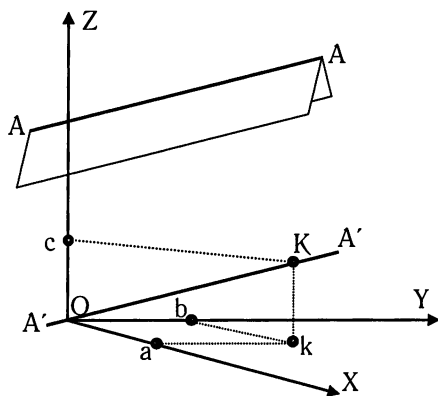


Рис. 60. К выводу символа ребра

$$\begin{aligned} AA' &\parallel Z; \\ Kc &\parallel Y; \\ bk &\parallel X; \\ ak &\parallel OY; \\ Kk &\parallel Oc; \end{aligned}$$

Ребра кристалла, как и любые направления, также подлежат индизированию. Метод определения символа ребра показан на рис. 60. Для этого действуем в следующем порядке:

1. Переносим ребро параллельно самому себе так, чтобы оно прошло через начало координат (ребро кристалла  $AA'$  займет положение  $A'A'$ ).

2. Выбираем какую-нибудь точку на ребре в этом положении (точка К).
3. Определяем координаты этой точки. Для этого опустим из нее перпендикуляр на плоскость ХУ и получим точку к, из которой в этой плоскости проведем две прямые, параллельные координатным осям ОХ и ОУ до пересечения с ними. Получим точки а и b. Длины отрезков Оа, Ob и Ос (= Кк) являются координатами точки К.
4. Двойные соотношения полученных координат с параметрами единичной грани, т.е. с линейными константами решетки, и дадут символ ребра:

$$\frac{Oa}{a_0} : \frac{Ob}{b_0} : \frac{Oc}{c_0} = r : s : t = [rst]$$

Символы ребер записываются в квадратных скобках без знаков соотношений между индексами символа. В отличие от индексов символов граней индексы символов ребер не являются обратными к числовым параметрам, а равны им. Символы всех параллельных ребер одинаковы. Поскольку ребро можно рассматривать в двух направлениях, то символом его при подсчетах может быть как  $[rst]$ , так и  $[\bar{r}\bar{s}\bar{t}]$ . Т. е. символы  $[111]$  и  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  характеризуют одно и то же ребро.

Допустим, необходимо определить символ координатной оси ОХ. Любая точка на ней (например, точка а) будет обладать координатами х00, и символ такого направления получим

$$\frac{x}{a_0} : 0 : 0 = [100],$$

потому что по отношению к нулям любое значение дроби в данном случае можно приравнять к единице. Очевидно, что символами координат Y и Z будут  $[010]$  и  $[001]$ .

## Закон зон

Уравнение плоскости, в которой лежит грань кристалла (hkl), если она проходит через начало координат, имеет вид

$$hx + ky + lz = 0.$$

Тогда ребро  $[rst]$ , окаймляющее эту грань, лежит в этой плоскости, и любая точка на нем имеет координаты

$$x = r, y = s, z = t,$$

подставив которые в это уравнение, получим алгебраическую форму т. наз. **закона зон** (Вейсс, 1804):

$$hr + ks + lt = 0.$$

Этот закон в простейшей форме связывает символы грани с символами ребра, которое ее ограничивает. **Зоной** (или **поясом**) называется совокупность граней, которые пересекаются в параллельных ребрах. Такие грани называются *тавтозональными*. Все такие ребра “смотрят” в одном направлении, которое характеризуется *осью зоны*. У нее тот же символ, что и символы этих ребер. Например (рис. 61.), к зоне с осью  $[100](X)$  принадлежат грани  $a, e, i, n$ , с осью  $[010](Y)$  -  $a, c, g, l$ , с осью  $[001](Z)$  -  $f, g, h, i$ , а с осью  $[110]$  -  $a, b, f, k$

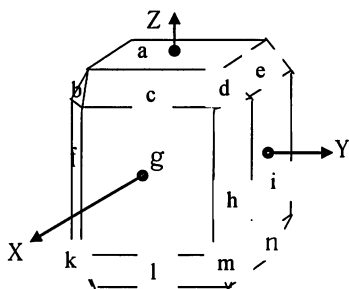


Рис. 61. Зоны в кристалле

Как видим, **каждая грань кристалла принадлежит минимум двум его зонам**. Это — **закон зон** (поясов), который имеет важнейшее значение при индентификации граней, ребер и направлений в кристаллах.

Если две грани  $(hkl)$  и  $(mnp)$  пересекаются в ребре  $[rst]$ , справедлива система двух уравнений с соотношениями трех неизвестных:

$$\begin{cases} hr + ks + lt = 0 \\ mr + ns + pt = 0, \end{cases} \text{ решением которой в виде определителей будет:}$$

$$r = \begin{vmatrix} k & l \\ n & p \end{vmatrix}, \quad s = \begin{vmatrix} l & h \\ p & m \end{vmatrix}, \quad t = \begin{vmatrix} h & k \\ m & n \end{vmatrix}.$$

Соотношение этих определителей даст символ искомого ребра :

$$[rst] = r : s : t = \begin{vmatrix} k & l \\ n & p \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} l & h \\ p & m \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} h & k \\ m & n \end{vmatrix} = (kp - ln) : (lm - hp) : (hn - km).$$

В обычной практике для решения детерминантов используют “метод перекрестного умножения” индексов: дважды переписывают символы двух граней, отсекают крайние левый и правый столбцы, выполняют попарное перекрестное умножение индексов и берут разницу полученных произведений:

$$\left. \begin{array}{c} h \left| \begin{array}{ccc} k & l & h & k \\ & X & X & X \end{array} \right| l \\ m \left| \begin{array}{ccc} n & p & m & n \end{array} \right| p \end{array} \right\}$$

Так, две грани (100) и (001) пересекаются в ребре, символ которого рассчитывается:

$$\begin{array}{c|cc|c} 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ \hline [0 & \bar{1} & 0] & = & [0 & 1 & 0] \end{array}$$

Результат очевиден, ибо две грани, параллельные плоскостям YZ и XY, естественно пересекаются в ребре, параллельном оси Y.

Аналогичным способом рассчитываются символы граней кристалла по символам двух ребер, которые их окаймляют.

Законом зон пользуются, если необходимо установить *характерный признак символов всех граней одной зоны*. Так, для зоны [111] можем записать:  $h1 + k1 + l1 = 0$ . Отсюда понятно, что к этой зоне принадлежат все грани, сумма индексов символов которых равняется нулю, например:  $(12\bar{3})$ ,  $(01\bar{1})$ ,  $(\bar{1}\bar{1}2)$  и т.п.. Таким же способом можно показать, что к зоне  $[100]$  (первая кристаллографическая ось) принадлежат грани с первым нулевым индексом в символе, потому что  $h1 + k0 + l0 = 0$ , т.е.  $h = 0$ .

Часто символ нормали к грани (например [001]) совпадает с символом самой грани (001). Полезно запомнить, что это справедливо для:

граней  $(010)$  и  $(0\bar{1}0)$  моноклинных кристаллов;

граней базальных пинакоидов (типа (100), (010), (001) и т.п.) ромбических кристаллов;

всех граней вертикальных зон [001] и базопинакоидов  $(001)$  и  $(00\bar{1})$  среднесимметричных кристаллов;

всех граней кубических кристаллов.

В соответствии с т.наз. *компликационным правилом Гольдшмидта* по символам двух граней можно определить символ третьей, если она симметрично срезает ребро между ними (рис. 62). Если две вертикальные грани  $(h_1k_1l_1)$  и  $(h_2k_2l_2)$  пересекаются

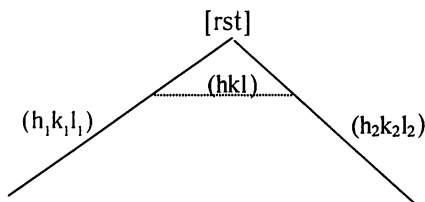


Рис. 62. К правилу компликации

в ребре  $[rst]$ , то грань  $(hkl)$  (нормальная к биссектрисе угла между ними), будет иметь символ, индексы которого равняются соответствующим суммам индексов сочленяющихся в данном ребре граней:  $h = h_1 + h_2$ ;  $k = k_1 + k_2$ ;  $l = l_1 + l_2$ .

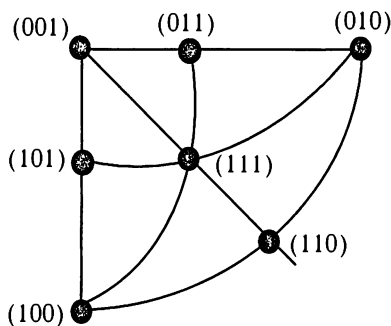


Рис. 63. Часть стереограммы, которая иллюстрирует правило компликации граней

Отметим, что все кривые и прямые больших кругов стереограммы кристалла являются геометрическими местами точек — проекций его граней некоторой одной его зоны. На рис. 63 показано 6 таких зон. Видно, что любая из них вмещает по 3 грани. Имея символы трех базопинакоидов (например, грани куба у кубических кристаллов) и единичную грань, можно рассчитать с помощью закона зон символ любой грани в пересечении двух зон. Так, рассчитав символы осей зон с гранями  $(001)$ ,  $(111)$  и  $(100)$ ,  $(010)$  методом перекрестного умножения, получим символ грани  $(110)$  в их пересечении (читателям рекомендуется просчитать самостоятельно).

Когда речь идет о расчете четырехиндексных символов граней и ребер тригональных и гексагональных кристаллов, процесс несколько усложняется. В этих случаях необходимо руководствоваться следующей формулой закона зон для грани  $(hkil)$  и ребра  $[rsmt]$ :  $(h - i)r + (k - i)s + lt = 0$ . Числа в скобках дают субиндексы. Сначала при расчетах символа ребра по символам двух граней находят субиндексы, после чего перекрестным умножением — первый, второй и четвертый индексы ребра.

Например, необходимо рассчитать символ ребра между гранями  $(3\bar{1}\bar{2}1)$  и  $(\bar{1}101)$ .

Сначала получаем субиндексы для первой и второй грани:  $3 - (-2) = 5$ ,  $(-1) - (-2) = 1$ ; и  $(-1) - 0 = -1$ ,  $1 - 0 = 1$ .

Далее перекрестным умножением находим символ ребра между ними:

$$\begin{array}{r|rr|rr|rr} 5 & 1 & 1 & 5 & 1 & 1 \\ \hline \bar{1} & 1 & 1 & \bar{1} & 1 & 1 \end{array}$$

$$(1-1):(\bar{1}-5):(5-\bar{1}) = 0:\bar{6}:6 = 0:\bar{1}:1 = [0\bar{1}1] = [0\bar{1}11].$$

Аналогичным способом решается обратная задача нахождения по символам осей двух зон символа грани в их пересечении. Например, грань находится в пересечении двух зон  $[0001]$  и  $[0\bar{1}1\ 1]$ .

При нулевых субиндексах первой зоны субиндексы второй следующие:  $0 - 1 = -1$ ;  $-1 - 1 = -2$ . Расчет:

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

$$(0 - 2) : (\bar{1} - 0) : (0 - 0) = 2 : \bar{1} : 0 = (2\ \bar{1}\ 0) = (2\ \bar{1}\ \bar{1}\ 0).$$

## 7. Внутреннее строение кристаллов и открытая симметрия

### 14 пространственных решеток Бравэ

Правильная внешняя форма кристаллов обуславливается их правильно периодическим решетчатым внутренним строением. Если еще до нашей эры, начиная от Демокрита, существовали атомистические представления о строении всех материальных тел и невидимых глазом частиц, то только со времени Возрождения в XVI столетии появляются первые пробы объяснить внутреннее строение кристаллов.

Дж. Кардано (Италия) и И. Кеплер (Германия), позже Р. Гук и И. Ньютон (Англия), Хр. Гюйгенс (Голландия), У. Волластон (Англия), М. Ломоносов (Россия) объясняли внешний вид кристаллов построением их из частиц сферической формы. Они мотивировали его сочленениями сферических частиц в правильные треугольники, ромбы, гексагоны или квадраты, которые плотно пригнаны друг к другу. Наряду с ними и позднее (XVII - XVIII ст.) П. Гассенди (Франция), В. Дависсон (Шотландия), Д. Гульельмини (Италия), Т. Боргман (Швеция), исходя из формы наименьших спайных выколотков кристаллов, доказывали их построение из атомов определенной многогранной формы подобно т. наз. интегрирующим молекулам Р. Ж. Гаюи (Франция). В 1835 г. М. Л. Франкенгейм (Германия) в монографии "Учение о сцеплении" впервые подчеркнул, что твердое тело состоит из симметрично расположенных одна по отношению к другой частиц, разделенных промежутками. В 1842 г. он вывел 15 различных вариантов их расположения в пространстве.

В 1850 г. О. Бравэ (Франция) в "Мемуарах о системах точек, правильно распределенных на плоскости и в пространстве", абстрагируясь от формы атомов или молекул и заменив их узлами — математическими точками в

центрах их тяжести, вывел 14 типов пространственных решеток, тем самым уточнив результаты Франкенгейма.. В 1879 г. Л. Зонке ввел представление о *правильных системах точек* (ПСТ), которые совмещаются друг с другом как путем трансляций в ячейках Бравэ, так и с помощью осей вращения, в том числе винтовых. Наконец, в 1890 г. одновременно Е. С. Федоров (Россия) и А. Шенфлис (Германия) вывели *230 пространственных групп симметрии* (ПГС) — законов пространственного размещения атомов в кристаллах.

О. Бравэ, комбинируя 5 известных типов плоских сеток (рис. 64) с осевыми и угловыми соотношениями кристаллов семи сингоний, вывел 14 типов пространственных решеток, которые отличаются одна от другой формой элементарных ячеек и количеством узлов в них.

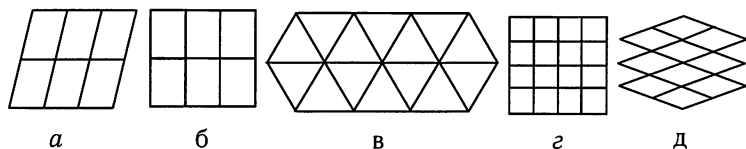


Рис. 64. 5 типов сеток в узловой плоскости с осями  $L_2$  (а, б, д);  $L_3$  ( $L_6$ ) (в);  $L_4$  (г)

Стоит подчеркнуть, что в качестве узлов в структурах могут выступать атомы, ионы или их сочетания или молекулы. Поэтому, если узел находится на границе двух или четырех петель, он принадлежит к одной из них лишь частично. Таким же образом, если узел пространственной решетки размещен в объеме ячейки, он целиком принадлежит этой ячейке. Однако, если узел расположен в пограничной грани двух ячеек, или на ребре четырех из них, или, наконец, в общей для 8 граничащих ячеек вершине, то к ним он принадлежит соответственно половиной, четвертью или одной восьмой частью (рис. 65, а, б, в).

В плоскости плоской сетки некоторой пространственной решетки можно выбрать бесчисленное количество вариантов “пустых” (примитивных) или не-примитивных петель. Как видим на рис. 66, петли 1 обладают *только одним* узлом плоской сетки. Поэтому, не смотря на их разнообразную форму, все они обладают одинаковой площадью. Петли только с одним узлом называются *примитивными*. Петли 2, 3 или 4 обладают узлами в соответствующем количестве, т. е. не являются примитивными, и их объемы соотносятся как 2 : 3 : 4.

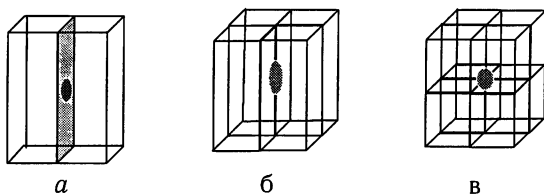


Рис. 65. Узлы пространственной решетки на границе нескольких ячеек (а — двух, б — четырех, в — восьми)

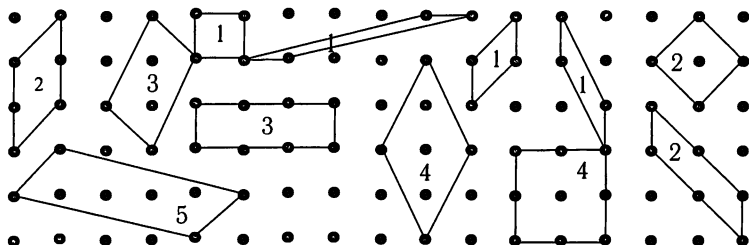


Рис. 66. Разнообразные примитивные (с 1 узлом) и непримитивные (с 2, 3, 4 и 5 узлами) петли плоской сетки

Учитывая сказанное, элементарные ячейки пространственных решеток распределяются на 4 вида: *примитивные* (или *пустые*) с 1 узлом в объеме, *объемноцентрированные* (с 2 узлами), *базоцентрированные* (также с 2 узлами) и *гранецентрированные* (с 4 узлами) (рис. 67). Они обозначаются соответственно как Р, I, С и F — ячейки. В кубических структурах I и F ячейки принято называть их аббревиатурами: ОЦК или ГЦК.

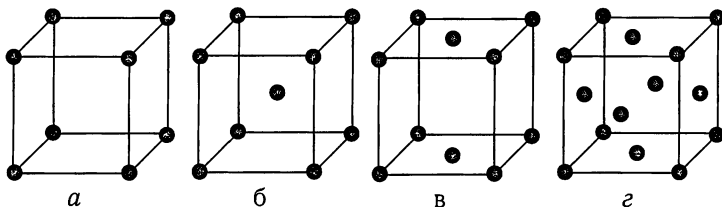


Рис. 67. Четыре вида ячеек Бравэ: а — примитивная, б — объемноцентрированная, в — базоцентрированная, г — гранецентрированная

Если в базоцентрированной ячейке добавочный узел центрирует две грани, перпендикулярные к координатным направлениям X, Y и Z, ячейки обозначаются соответственно как А, В или С. Стандартной считается С — ячейка.

Декартовы координаты узлов в ячейках:

*примитивная* (Р) — узел в любом из 8 начал координат (вершин ячейки) имеет координаты  $x, y, z = 0\ 0\ 0$ ;

*базоцентрированная* (С) — имеет добавочный узел с координатами  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ ;

*объемноцентрированная* (I) — имеет добавочный узел с координатами  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ;

*гранецентрированная* (F) — имеет три добавочных узла с координатами  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ .



Характеристики всех ячеек Бравэ, распределенных по сингониям, сведены в Табл. 11.

Как видно из таблицы, среди 14 решеток Бравэ каждую сингонию характеризует своя примитивная решетка. Одним из главных правил выбора ячейки является требование принадлежности ее симметрии к симметрии сингонии. Однако, вследствие того, что каждая сингония должна иметь собственную примитивную решетку Бравэ, исключением из этого правила являются сингонии с главной тройной осью симметрии (тригональная и гексагональная), где примитивная ячейка Бравэ представлена комбинацией ромбической призмы и пинакоида с углом  $\gamma = 120^\circ$ , т. е. одной третью соответствующей гексагональной базоцентрированной призмы (рис. 68).

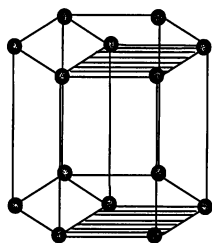


Рис. 68. Гексагональная базоцентрированная ячейка Бравэ с тремя узлами. Ее треть (ромбическая призма с углом  $\gamma = 120^\circ$ ) принята за примитивную гексагональную (тригональную) ячейку.

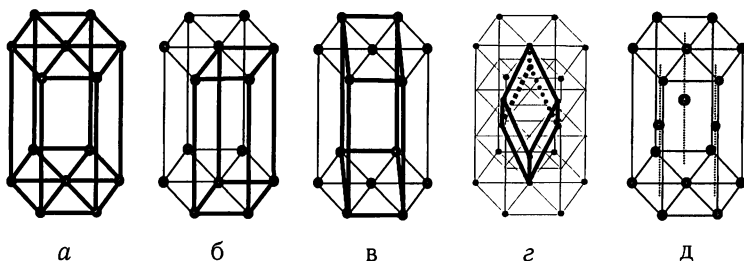


Рис. 69. Различные способы выбора гексагональных ячеек: а — базоцентрированная трехкратнопримитивная; б — однократно примитивная; в — ортогогексагональная двукратнопримитивная; г — ромбоэдрическая примитивная; д — шестикратнопримитивная ячейка плотной упаковки

В зависимости от назначения ячейки тригональных и гексагональных кристаллов могут выбираться разными способами (рис. 69). Обычно выбирается стандартная ячейка (б). Для удобства ее может заменить базоцентрированная ромбическая ячейка (ортогогексагональная) с соотношением периодов решетки  $b_0 = a_0 \sqrt{3}$  (в). При наличии плотноупакованной (слоистой с перио-

дическим повторением горизонтальных слоев вдоль оси  $Z$  структуры используется ячейка (д) или ее треть. Если тригональная структура удовлетворяет условиям ромбоэдра (наличие в ячейке минимально 3 узлов с координатами в косоугольной гексагональной установке  $0\ 0\ 0; \frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3}; \frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{2}{3}$ ), может быть избрана ромбоэдрическая ячейка (з) (рис. 70).

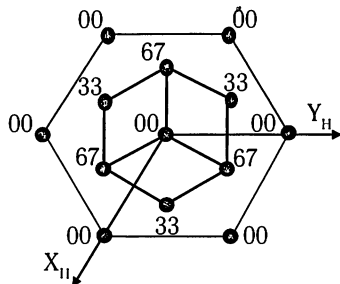


Рис. 70. Проекция ромбоэдрической ячейки на плоскость базиса  $XY$ . Цифрами обозначены высоты узлов вдоль оси  $Z$  ячейки в сотых долях периода «с»

В Табл. 11 символ  $\neq$  в соотношениях параметров означает неравенство вследствие симметрии, но, как исключения, могут существовать структуры с равными соответствующими параметрами. Как видим, максимальное разнообразие ячеек Браве имеем в ромбических структурах. Любые центрированные ячейки всех других сингоний (пустые клетки в таблице) или невозможны, или сводятся к существующим. Например, понятно, что базоцентрированной ячейки не может существовать в кубической сингонии, поскольку она противоречила бы наличию тройной оси вдоль телесной диагонали элементарного куба. Базоцентрированная или гранецентрированная тетрагональная ячейка сводятся к соответственно примитивной или объемноцентрированной и т. п. (рис. 71).

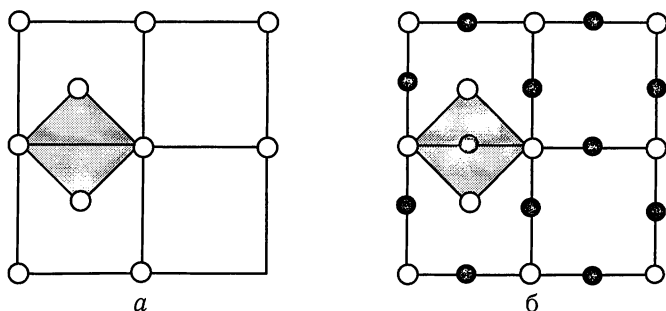


Рис. 71. Базоцентрированная тетрагональная ячейка сводится к примитивной (а), гранецентрированная — к объемноцентрированной (б)

Отметим, что в ячейках С (А, В) и I число атомов всегда кратно 2, а в F — ячейках — 4. Любая непримитивная ячейка всегда может быть сведена к примитивной. Например, гранецентрированная кубическая ячейка с числом узлов, кратным 4, сводится к примитивному острому ромбоэдру с углом  $\alpha = 60^\circ$  (рис.72, а), кубическая I-ячейка — к примитивному тупому ромбоэдру с углом  $\alpha = 109.5^\circ$  (рис.72,б).

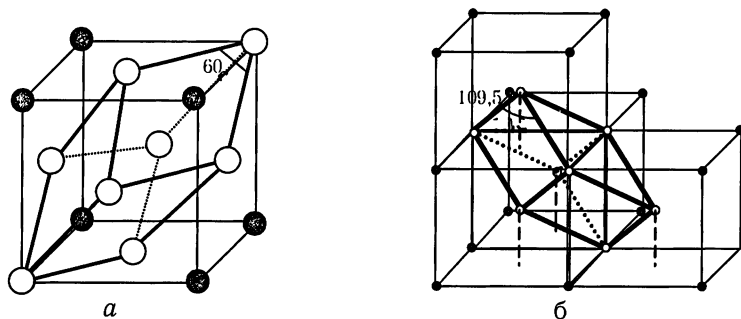
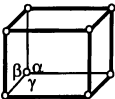
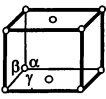
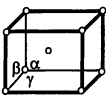
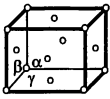
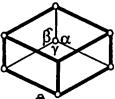
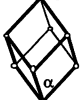
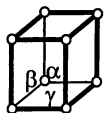
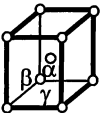
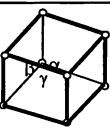
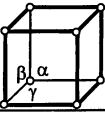
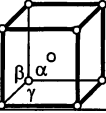
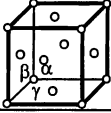


Рис. 72. Трансформация кубических ячеек в примитивные ромбоэдрические: а — гранецентрированной; б — объемноцентрированной

Таблица 11

Соотношения линейных и угловых параметров решетки разных сингоний и форма ячеек Бравэ

Сингония и параметры решетки	Ячейки Бравэ				Симметрия ячейки
	Примитивная (P)	Базоцентрированная (C)	Объемноцентрированная (I)	Гранецентрированная (F)	
<b>Триклинная</b> $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$					$\bar{1}$
<b>Моноклиная</b> $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ $(\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma)$					$2/m$

<b>Ромбическая</b> $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$					mmm
<b>Тригональная</b> $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$					mmm
<b>Ромбоэдрическая</b> $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$					$\bar{3}m$
<b>Тетрагональная</b> $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$					4/mmm
<b>Гексагональная</b> $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$					mmm
<b>Кубическая</b> $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$					m3m

## Координаты структурных единиц в ячейке

Для характеристики положения в пространстве ячейки структурных единиц, которые символизируются узлами, пользуются их декартовыми координатами относительно точки начала координат (000). В его качестве чаще всего выбирается левый задний угол в основании ячейки (рис. 73, точка O).

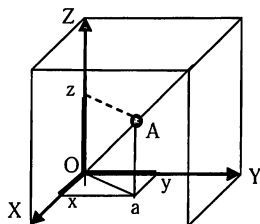


Рис. 73. Точка A имеет координаты  $xyz$ , что измеряется отрезками  $Oy$ ,  $Ox$  и  $Oz$ .  $a$  — проекция точки A на плоскость  $XY$ . Отрезки  $ay$  и  $ax$  параллельны соответственно  $OX$  и  $OY$ .  
Отрезок  $Aa$  параллелен  $Oz$

Важно подчеркнуть, что для получения координатных отрезков по X и Y в косоугольной системе координат (например, гексагональная ячейка имеет угол  $\gamma = 120^\circ$ ) из точки *a* необходимо провести прямые (*ax* и *ay*), *параллельные координатным осям, а не опускать на них перпендикуляры!*

Чаще всего структуры веществ изображают в виде проекций содержимого ячейки на какую-либо координатную плоскость, чаще плоскость ее основания, т.е. XY. Относительную высоту атома вдоль оси проектирования от основания ячейки проставляют в виде правильной или десятичной дроби (часто для простоты только ее часть после запятой) (Рис. 74).

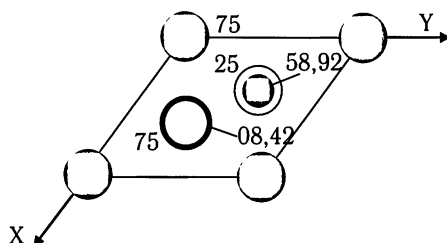


Рис. 74. Проекция элементарной ячейки кристаллической структуры соединения  $\text{Na}_3\text{P}$  на плоскость XY. Черные кружочки — атомы Na, белые — P. Число формальных единиц в ячейке 2 (6Na и 2P).

Межатомные расстояния в ячейке (*d*) рассчитываются по общей формуле:  $d^2 = (\Delta x a)^2 + (\Delta y b)^2 + (\Delta z c)^2 + 2(\Delta y b)(\Delta z c) \cos \alpha + 2(\Delta x a)(\Delta z c) \cos \beta + 2(\Delta x a)(\Delta y b) \cos \gamma$ , где  $\Delta x$ ,  $\Delta y$ ,  $\Delta z$  — разность координат атомов, *a*, *b*, *c*,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  — параметры структуры.

В ортогональных ячейках с прямоугольной системой координат формула существенно упрощается за счет исчезновения угловой части выражения, потому что  $\cos 90^\circ = 0$ . Формула валентного угла между атомами 1, 2 и 3:

$$\cos \varphi = \frac{d_1^2 + d_2^2 - d_3^2}{2d_1 d_2}, \text{ где } d \text{ — межатомные расстояния.}$$

Нетрудно рассчитать, что межатомное расстояние между нулевым (000) и центральным ( $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ ) атомами ОЦК ячейки, т.е. половина телесной диагонали куба равняется  $(a\sqrt{3})/2$ , для ГЦК — половина диагонали грани ячейки —  $(a\sqrt{2})/2$ . Расстояние между точками с координатами  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$  и  $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$  в кубической ячейке равно  $(a\sqrt{3})/4$ .

Расстояние между плоскими сетками, или просто атомными плоскостями в структурах также обозначается буквой *d* и называется межплоскостным

расстоянием. В отличие от граней кристалла, символы которых были разобраны выше, внутреннее строение кристаллов описывается плоскостями кристаллической решетки. Например, в отличие от граней кристалла  $(100)$  или  $(110)$ , параллельных оси  $Z$ , здесь рассматриваются плоскости  $(h00)$  и  $(hk0)$ , где  $h, k = 1, 2, 3 \dots$ , вида  $(300)$ ,  $(240)$  и т. п..

Значения индексов в символе атомных плоскостей определяются числами, которые указывают, на сколько равных частей данная серия параллельных сеток делит ребро элементарной ячейки (период решетки) (рис. 75).

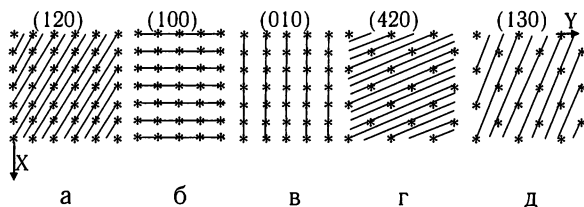


Рис. 75. Различные серии атомных плоскостей с соответствующими индексами

На этом рисунке показаны атомные плоскости разнообразной ориентации, параллельные координатной оси  $Z$ . Если пространственная решетка состоит из центрированных элементарных ячеек, символы атомных плоскостей всегда будут обладать индексами с общим множителем ( $г$ ).

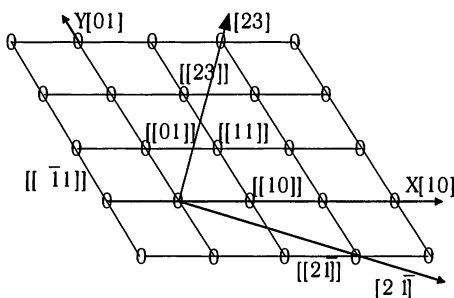


Рис. 76. Обозначения узлов и направлений в плоскости  $XY$  пространственной решетки

Как видим из рис. 76, узлы пространственной решетки обозначаются символами в двойных квадратных скобках, а направления, как обычно, в одинарных квадратных скобках. Символы узлов отдельной плоской сетки — двузначные.

Межплоскостные расстояния рассчитываются по т. наз. квадратичным формулам. Для кубической структуры она имеет вид:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}};$$

откуда понятно, что  $d_{100} = a$ ;  $d_{110} = a / \sqrt{2}$ ;  $d_{111} = a / \sqrt{3}$ . Для других сингоний квадратичные формулы сложнее.

## Открытые элементы симметрии (элементы симметрии бесконечного пространства кристаллической решетки)

Арсенал внутреннего содержания симметрии структур соединений намного разнообразнее, чем симметричные характеристики внешнего вида кристаллов. Во — первых, здесь работает весь набор элементов закрытой симметрии, т. е. оси вращения 2, 3, 4, 6, инверсионные оси  $\bar{4}$  и зеркальные плоскости симметрии. Во-вторых, благодаря правильно-периодическому внутреннему строению кристаллического вещества имеем практически бесчисленное множество элементов симметрии в решетках, потому что элементарная ячейка в любом их направлении бесконечно повторяется. Такое повторение само по себе тоже является элементом симметрии, несвойственным закрытым многогранникам. Это — главный элемент симметрии дисконтинуума, который называется **трансляцией (Т)** или **параллельным переносом** (рис. 77). Трансляции, действуя совместно с осями и плоскостями симметрии, порождают специфические для решеток **винтовые оси** и **плоскости скользящего отражения**.

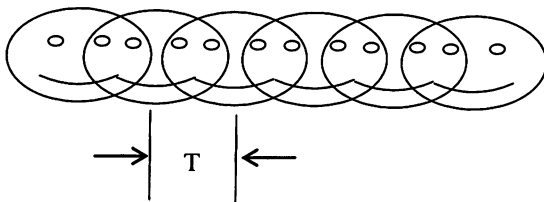


Рис. 77. Трансляция и ее период Т

Узел решетки под действием винтовой оси  $n$  — го порядка переносится вдоль этой оси на  $1/n$  часть периода решетки ( $t$  — составляющая переноса) и одновременно вращается вокруг нее на угол  $360^\circ/n$ . Причем, в зависимости

от направления вращения винтовые оси высших порядков могут быть правыми и левыми. Они обозначаются большими арабскими цифрами в соответствии с их порядком с подстрочными индексами, указывающими на составляющую переноса (Табл. 12). Например, *правая* винтовая ось 4 порядка обозначается  $4_1$  и характеризует сдвиг узла вдоль нее на четверть периода решетки с одновременным вращением вправо на  $90^\circ$ . *Левая* такая же ось обозначается как  $4_3$ . Поворот влево на  $\frac{3}{4}$  полного оборота со смещением вдоль оси на  $\frac{3}{4}$  периода трансляции равнозначен повороту вправо на  $\frac{1}{4}$  оборота с соответствующим смещением в противоположном направлении на  $\frac{1}{4}$  периода. Если составляющая переноса равна половине периода решетки, винтовая ось называется *нейтральной* ( $2_1$ ,  $4_2$ ,  $6_3$ ), потому что направление вращения не определено. При этом оси  $4_2$ ,  $6_2$  и  $6_4$  оперируют одновременно двумя узлами, а ось  $6_3$  — тремя. Всего винтовых осей  $n$  — го порядка насчитывается  $n - 1$ . На рис. 78 — 79 показано действие винтовых осей всех порядков.

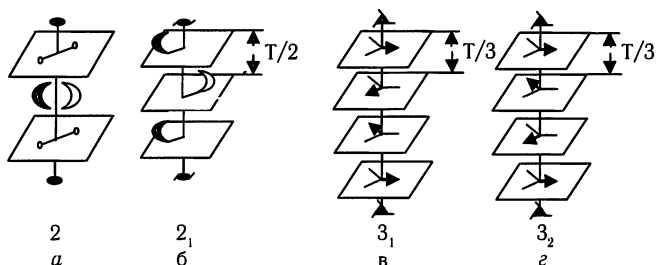


Рис. 78. Действие двойной оси симметрии 2 (а) и винтовых осей  $2_1$ (б),  $3_1$ (в) и  $3_2$ (г)













Таблица 12

Винтовые оси и их обозначения

Ось	Направление вращения	Составляющая трансляции $t = T/n$	Изображение		
			Вертикальные	Горизонтальные	Наклонные
(2)	-	-			
$2_1$	нейтральная	$1/2$			
$3_1$	правая	$1/3$			



Продолжение таблицы 12

$3_2$	левая	$2/3$			
$4_1$	правая	$1/4$			
$4_2$	нейтральная	$1/2$			
$4_3$	левая	$3/4$			
$6_1$	правая	$1/6$			
$6_2 = 3_1$	правая	$1/3$			
$6_3 = 2_1$	нейтральная	$1/2$			
$6_4 = 3_2$	левая	$2/3$			
$6_5$	левая	$5/6$			

Другим сложным элементом симметрии является *плоскость скользящего отражения (плоскость скольжения)*, которая отражает узел в плоскости симметрии с одновременным скольжением вдоль направления трансляции на половину ее периода. Такие плоскости обозначаются малыми латинскими буквами, соответствующими направлениям скольжения. При реализации переноса в направлениях кристаллографических осей X, Y, Z плоскости скольжения обозначаются буквами соответственно **a**, **b**, **c**. Если вектор переноса направлен вдоль диагонали грани ячейки  $t = \frac{1}{2}(a + b)$ ,  $= \frac{1}{2}(b + c)$ ,  $= \frac{1}{2}(a + c)$ , они называются клиноплоскостями и обозначаются буквой **n**. В гранецентрированных решетках могут фигурировать плоскости скользящего отражения типа **d**, которые реализуют перенос на  $\frac{1}{4}$  телесной диагонали ячейки (рис. 80, табл. 13). Стоит обратить внимание на разницу между действиями зеркальной плоскости  $m$  (рис. 80) и двойной оси вращения  $2$  (рис. 78, а), когда в случае плоскости два узла остаются «одноцветными», а в случае оси — «разноцветными» за счет разворота второго узла противоположной стороной к наблюдателю.

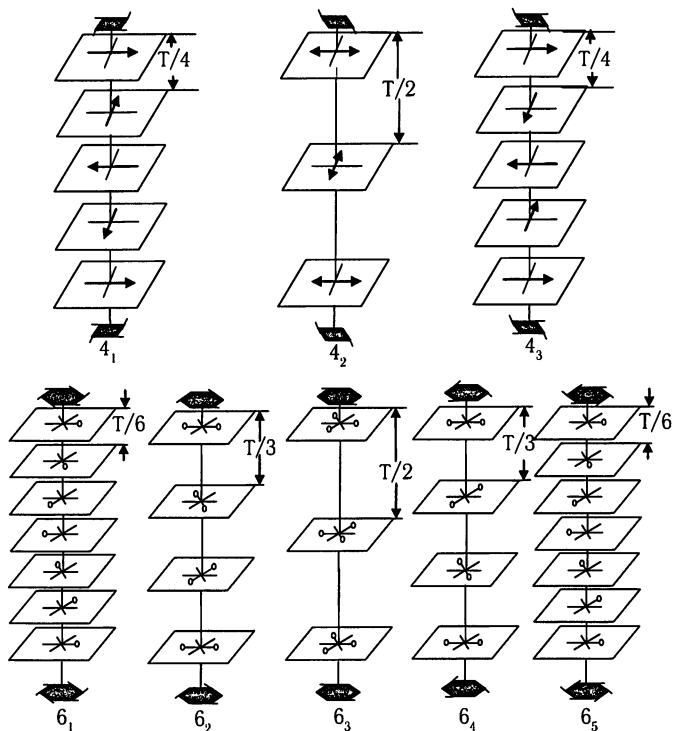


Рис. 79. Действие винтовых осей 4 и 6 порядка

Открытые элементы симметрии являются *родственными* одноименным элементам закрытой симметрии, от которых они производны при использовании трансляции. *Анализируя кристаллическую структуру, принято как ее закрытые, так и открытые элементы симметрии объединять понятием элементов симметричности.* Аналогично взаимодействиям элементов симметрии закрытого пространства элементы симметричности открытого пространства при своих взаимодействиях также пороождают новые элементы симметричности. Матричный аппарат взаимодействия соответствующих симметрических операций существенно сложнее, чем взаимодействия закрытых элементов симметрии за счет добавления в расчеты сдвигов узлов в координатном пространстве ячейки. В результате матрицы приобретают намного более сложный вид, нежели  $O1$  — матрицы симметрических преобразований закрытого пространства. Поэтому ограничимся только иллюстративным показом соответствующих теорем взаимодействия открытых элементов симметричности.

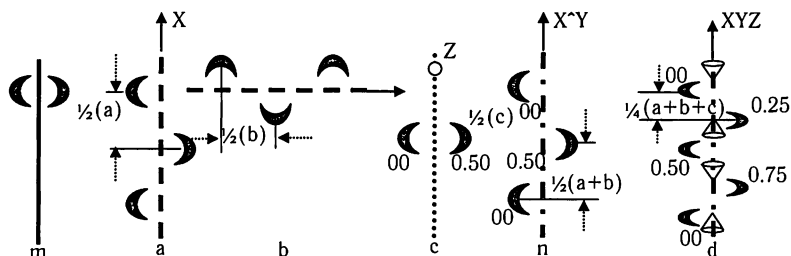


Рис. 80. Действие обычной зеркальной плоскости симметрии ( $m$ ) и плоскостей скользящего отражения  $a, b, c, n, d$

Таблица 13

### Плоскости скользящего отражения и их обозначения

Пло- скость	Направление скользяния	Состав- ляющая трансля- ции $t = T/p$	Изображение		
			Вертикаль- ные	Горизон- тальные	Наклонные
$m$					
$a$	$X$	$1/2$			
$b$	$Y$	$1/2$			
$c$	$Z$	$1/2$			
$n$	$(\vec{X} + \vec{Y})$ $(\vec{X} + \vec{Z})$ $(\vec{Y} + \vec{Z})$	$1/2$			
$d$	$(\vec{X} + \vec{Y} + \vec{Z})$	$1/4$			

# Теоремы сложения открытых элементов симметрии

1. Трансляция ( $T \perp$ ), перпендикулярная плоскости симметричности, смещает ее на половину периода  $t = T/2$  вдоль направления трансляции (рис. 81, а, б).
2. Трансляция ( $T_c$ ) под углом  $\alpha$  к плоскости симметричности ("косая") порождает на расстоянии  $(T/2) \sin \alpha$  параллельную исходной плоскость скользящего отражения с вектором скольжения  $t \cos \alpha$  (рис. 81, в, г).

Действительно, как видно из рис. 81, а, плоскость  $m_1$  транслируется в  $m_2$ , и фрагменты 3-4 повторяют фрагменты 1-2. После операции трансляции фрагменты 2 и 3 становятся зеркально симметричными друг другу относительно новой "вставной" плоскости  $m_3$ . Та же самая ситуация наблюдается при взаимодействии плоскости скольжения типа  $c$  с нормальной к ней трансляцией (рис. 81, б).

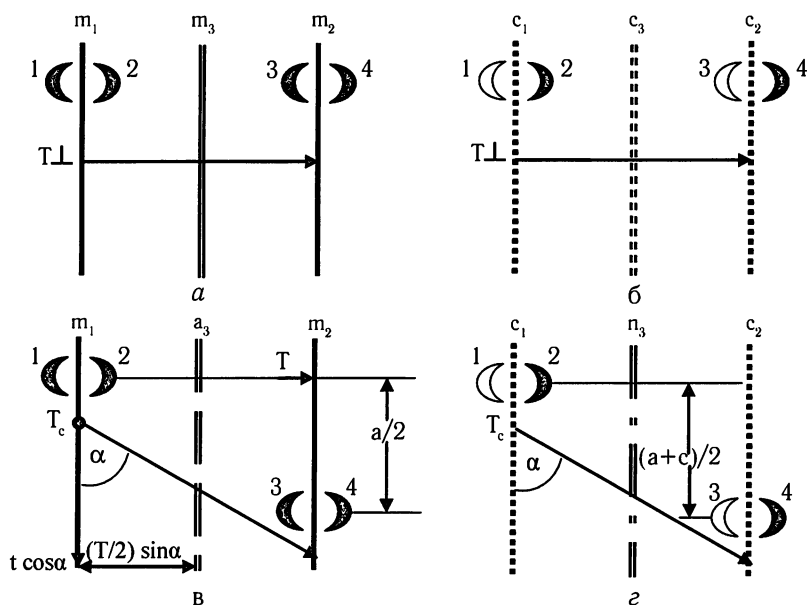


Рис. 81. Взаимодействие прямой трансляции с а) — зеркальной плоскостью; б) — плоскостью скольжения и взаимодействие косой трансляции с в) — зеркальной плоскостью, г) — плоскостью скольжения

Фрагменты 1-2 транслируются в 3-4. Наблюдая расположение фрагментов 2 и 3, видим рождение новой “вставной” плоскости того же типа с на расстоянии  $T/2$  от исходной. Предлагается самостоятельно убедиться в появлении одноименных вставных плоскостей при взаимодействии плоскостей скользящего отражения также типов  $a$  и  $n$  с нормальными к ним трансляциями. Плоскость скольжения типа  $v$  результирующе не взаимодействует с перпендикулярной трансляцией вследствие совпадения направлений действия ее переноса и трансляции.

Аналогичные рассуждения доказывают результаты второй теоремы:  $m(Y) + T_c \Rightarrow a(Y)$  (рис. 77, в) и  $c(Y) + T_c \Rightarrow n(Y)$  (рис. 81, з). Нетрудно показать (предлагается самостоятельно), что  $a(Y) + T_c \Rightarrow m(Y)$ , или  $n(Y) + T_c \Rightarrow c(Y)$ . Отметим, что “косые” трансляции  $T_c$  всегда “работают” в непримитивных (центрированных) решетках.

3. При взаимодействии трансляции с центром симметрии возникает еще один центр симметрии на расстоянии  $T/2$  вдоль периода трансляции от предыдущего (рис. 82, а).

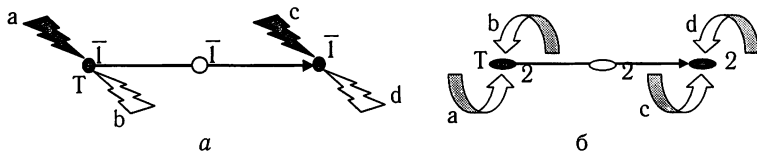


Рис. 82. Взаимодействие трансляции с центром симметрии (а) и нормальной к ней двойной осью (б)

Из рис. 82, а видно, что центр симметрии на связи между фрагментами а и б транслируется в центр на соответствующей связи с и d. При этом фрагменты б и с тоже выявляются связанными новым “вставным” (белый цвет) центром симметрии. Т. е.  $T + \bar{T} = \bar{T}$ .

4. При взаимодействии оси второго порядка с перпендикулярной трансляцией на половине ее периода возникает еще одна такая же ось, параллельная исходной (рис. 82, б). Справедливость теоремы очевидна из этого рисунка при аналогичных приведенных выше соображениях о центре симметрии.

5. При наличии винтовых или инверсионных осей вращения  $n$ -го порядка и перпендикулярной к ним трансляции возникает еще одна такая же параллельная исходной ось, которая проходит через центр нормального к ней правильного  $n$ -угольника со стороной, равной периоду трансляции (рис. 83).

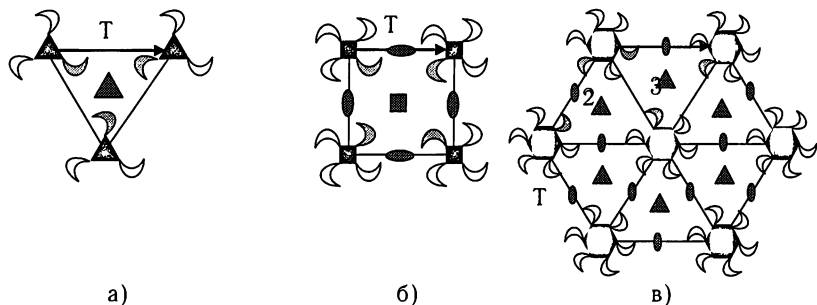


Рис. 83. Взаимодействие трансляции и перпендикулярных к ней осей вращения 3(а), 4(б), 6(в)

Возникновение новых осей симметрии, которые порождаются вследствие реализации теоремы 5, и мотивация их количества очевидны из рисунков. Фрагменты, которые появляются благодаря трансляции и последующего размножения соответствующими осями вращения, порождают новые оси, причем не только своего порядка, но и порядка вдвое для 4 и 6 (или втрое для 6) меньшего, чем порядок исходной оси симметрии.

Что касается винтовых и инверсионных осей, которые взаимодействуют с перпендикулярными трансляциями, вследствие 4 и 5 теорем справедливо:

$$T + 2_1 \Rightarrow 2_1; T + 3_1 \Rightarrow 3_1; T + 4_1 (4_3) \Rightarrow 4_1 (4_3) + 2_1; T + 4_2 \Rightarrow 4_2 + 2;$$

$$T + 6_1 (6_5) \Rightarrow 6_1 (6_5) + 3_1 + 2_1;$$

$$T + 6_2 (6_4) \Rightarrow 6_2 (6_4) + 3_1 + 2; T + 6_3 \Rightarrow 6_3 + 3 + 2_1; T + \bar{3} \Rightarrow \bar{3} + 3;$$

$$T + \bar{4} \Rightarrow \bar{4} + 2; T + \bar{6} \Rightarrow \bar{6}.$$

Вышеприведенное не исчерпывает всех возможных ситуаций взаимодействия элементов симметричности в пространстве решетки. Например, во-первых, они могут не только пересекаться, но и перекрещиваться. Во-вторых, мы не касались случаев взаимодействия осей симметрии с наклонными трансляциями. Наконец, возможны сочетания зеркальных плоскостей с разнообразными плоскостями скользящего отражения и самих плоскостей скольжения между собой, что будет всегда порождать простые, винтовые или инверсионные оси симметрии.

## Пространственные группы симметрии и их номенклатура

Совокупность всех элементов симметрии элементарной ячейки идеальной кристаллической структуры называется ее пространственной группой симметрии. Понятие идеальной структуры допускает, что, во-первых, атомы

представляются материальными точками со среднестатистическим размещением в пространстве и во времени, во-вторых, не учитываются ограничения структуры гранями кристалла (бесконечный дисконтинуум), и в-третьих, игнорируются дефекты кристаллического строения, без которых, удовлетворяя известные термодинамические требования увеличения устойчивости с увеличением энтропии, вещество существовать не может. Как и группы закрытой симметрии, число групп открытой симметрии не бесконечно.

Е. С. Федоров и А. Шенфлис установили наличие 230 пространственных групп симметрии (ПГС или ПГ и ФГ). Оказалось, что в триклинной сингонии их 2, в моноклинной — 13, в ромбической — 59, в тригональной, тетрагональной и гексагональной соответственно 25, 68 и 27, и в кубической — 36 ПГ. Т. о., в целом насчитывается 74 закона размещения атомов в низкосимметричных структурах, 120 — в среднесимметричных и 36 — в высокосимметричных.

Пространственные группы симметрии обычно символизируют в международной номенклатуре Германа-Могена или по Шенфлису. На первом месте в символе ПГ **Германа — Могена** всегда ставится буква обозначения решетки Бравэ. Далее в *определенном порядке* записываются (Табл. 14) символы элементов симметричности, но не все возможные, а только порождающие. При наличии в ячейке и плоскостей симметрии, и осей, — предпочтение в записи в формулу ПГ, как и в ТГ, отдается плоскостям. А среди наличных зеркальных и скользящего отражения из них — зеркальным. Если ограничиться при этом лишь элементами симметрии точечных групп, получим т. наз. *симморфные* ПГ. Таких групп насчитывается 73, например,  $P2$ ,  $C_{2h}$ ,  $R3m$ ,  $I422$ ,  $P6mm$ ,  $Fm3m$ . При частичной или полной замене набора закрытых элементов симметрии ТГ родственными открытыми элементами симметричности ПГ получают *несимморфные* ПГ, такие как  $P2_1/c$ ,  $Fdd2$ ,  $P3_112$ ,  $P4_1nnc$ ,  $P6_3/mmc$ ,  $Ia3$  и т. п. По **Шенфлису** символ пространственной группы записывается символом точечной группы с собственным порядковым номером. Так, в ромбической сингонии точечная группа  $D_{2h}$  ( $mmm$ ) насчитывает 28 родственных пространственных групп:  $D_{2h}^{16}$  ( $Pmmm$ ),  $D_{2h}^{16}$  ( $Pnma$ ),  $D_{2h}^{24}$  ( $Fdd2$ ) и т. п. Точечная группа  $C_{2v}$  ( $mm2$ ) имеет 22 родственных ПГ:  $C_{2v}^9$  ( $Pna2_1$ ),  $C_{2v}^{12}$  ( $Cmc2_1$ ) и др. Как видим, в этой символике невозможно получить информацию о пространственной симметрии структуры вещества. Тем не менее она широко используется в физической литературе, потому что физические свойства кристаллов — функция только закрытой симметрии.

Общим принципом вывода всех возможных ПГ является сочетание одной из конкретных для данной сингонии ячеек Бравэ с комплексом всех возможных элементов симметрии, родственных элементам симметрии соответствующей точечной группы. Тогда с помощью теорем сложения можно установить полную совокупность операций симметрии. Общепринятым считается *положение плоскостей симметрии, нормальное к кристаллографическим координатным*

или между ними — диагональным направлениям в пространстве ячейки, в противоположность **осям** симметрии, которые всегда считаются параллельными этим направлениям.

Таблица 14

Символика пространственных групп симметрии

Сингония	Ре- шетка Бравэ	Позиция в символе ПГ		
		1	2	3
Триклинная	P	1 ( $\bar{1}$ )	-	-
Моноклинная	P, C	Оси $2 (2_1)$ вдоль Y и (или) плоскости симметрии, нормальные к Y	-	-
Ромбическая	P, I, C, F	Элементы симметрии, нормальные (плоскости) или параллельные (оси) направлениям X Y Z		
Тригональная и гексагональная	P, R	Единственная ось высшего порядка или с нормальной к ней плоскостью	Координатная плоскость или ось	Диагональная плоскость или ось
Тетрагональная	P, I			
Кубическая	P, I, F	Координатная плоскость или ось	3	Диагональная плоскость или ось

На бумаге ПГ обозначаются проекциями элементарных ячеек (или их т. наз. независимых частей — половины или четверти) на координатные плоскости XY (Рис. 84).

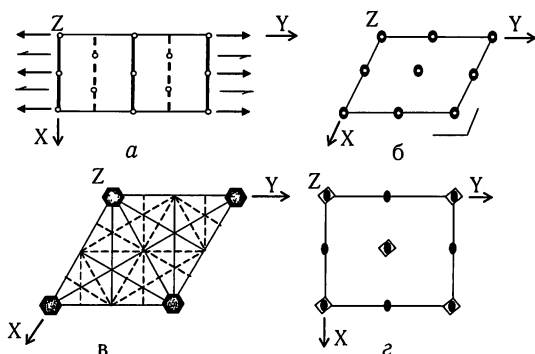


Рис. 84. Изображения ПГ:  $C2/m$  в стандартной “классической” установке (а),  $P2/m$  в нестандартной — “новой” установке (б),  $P6mm$  (в) и  $P\bar{4}$  (г)



Если в *триклинной сингонии* имеем лишь один тип решетки Браве и 2 ТГ (1 и  $\bar{1}$ , Табл. 4), очевидно, что весь набор ПГ для нее исчерпывается двумя их сочетаниями:  $P\bar{1}$  и  $P\bar{1}$ .

В *моноклинной сингонии* с тремя ТГ ( $m$ , 2 и  $2/m$ ) и двумя возможными типами решеток Браве  $P$  и  $C$  количество ПГ значительно увеличивается. Здесь функционируют симморфные группы  $P2$ ,  $Pm$ ,  $P2/m$  и  $C2$ ,  $Cm$ ,  $C2/m$ , а также производные от них несимморфные, где ось 2 может быть заменена осью  $2_1$  и зеркальная плоскость  $m$  плоскостью скольжения. Заместителями плоскости  $m$ , перпендикулярной оси  $Y$  в стандартной классической установке, в общем виде могут быть плоскости скольжения только типа  $a$  (с компонентой скольжения вдоль  $X$ ),  $c$  (- вдоль  $Z$ ) или  $n$  (- вдоль диагонали  $XZ$ ), как видим из рис. 85. Плоскость  $b$  невозможна в связи с переносом вдоль самой оси  $Y$ , а не в перпендикулярной ей плоскости. Что же касается плоскости  $d$ , то она свойственна только  $F$ -ячейкам, которые не существуют в моноклинной сингонии. Таким образом, выбор соответственной плоскости здесь произволен и зависит от конкретных соотношений параметров решетки. В “Интернациональных таблицах по рентгеновской кристаллографии”, где собрана вся необходимая информация о ПГС, преимущество отдано плоскости  $c$ . В нестандартной, т. наз. “новой” установке, углом моноклинности вместо  $\beta$  является угол  $\gamma$ , а особенным направлением вместо  $Y$  установлено  $Z$ . Таким образом,  $X_{\text{кл.}} = X_{\text{нов.}}$ ,  $Y_{\text{кл.}} = Z_{\text{нов.}}$ ,  $Z_{\text{кл.}} = Y_{\text{нов.}}$ . На рис. 84, а в классической стандартной установке плоскостью проекции является плоскость  $b \sin \beta$ , в то время как на рис. 84, б в новой установке — плоскость  $a \sin \gamma$ . При этом стандартным вариантом несимморфной группы планального класса структур является  $Pc$ , нестандартным —  $Pb$  или  $Pn$ .

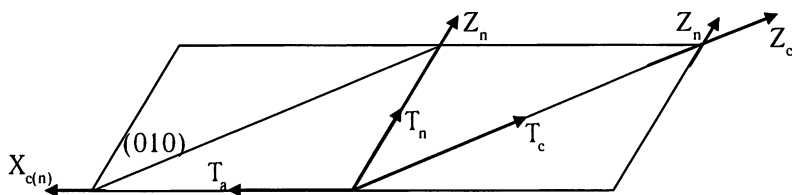


Рис. 85. Плоскость симметрии, перпендикулярная оси  $Y$ , с соответствующими векторами компонентов скольжения

Учитывая вышесказанное и заменив оси 2 осями  $2_1$ , а плоскости  $m$  плоскостями  $c$ , выводим все асимморфные группы симметрии по следующей схеме (Табл. 15):

Происхождение несимморфных ПГС моноклинной сингонии

Пространственные группы симметрии					
Исходные симморфные	Pm	P2	P2/m		
Производные несимморфные	Pc	P2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub> /m	P2/c	P2 <sub>1</sub> /c
Исходные симморфные	Cm	C2	C2/m		
Производные несимморфные	Cc	-	C2/c		

Обратим внимание на то, что производная от симморфной C2 несимморфная группа C2<sub>1</sub> повторяет исходную простым смещением начала координат (рис. 86). Таким же образом группы C2/m  $\equiv$  C2<sub>1</sub>/m и C2/c  $\equiv$  C2<sub>1</sub>/c. Таким образом, всего в моноклинной сингонии насчитывается 13 ПГС.

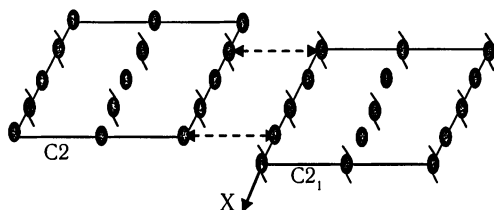


Рис. 86. Смещением начала координат ячейки на  $\frac{1}{4}$  периода решетки вдоль оси X показана идентичность ПГ C2 и C2<sub>1</sub>

Аналогичным способом выводятся пространственные группы и всех других сингоний.

Необходимо усвоить, что в записи международных символов *среднесимметричных* ПГ на *первой позиции* после буквы решетки Браве стоит ось высшего ( $\bar{3}$ , 4,  $\bar{4}$ , 6,  $\bar{6}$ ) порядка с перпендикулярной плоскостью симметрии при ее наличии (R3c, I4<sub>1</sub>/a, P6<sub>3</sub>/mmc); на *второй позиции* в тетрагональных группах - плоскость симметрии, нормальная к координатным осям X или Y (P4/npc) или двойная ось вдоль них (I  $\bar{4}$ 2m), в тригональных и гексагональных группах - плоскость симметрии вдоль длинной диагонали ромба в основании ячейки (P3m1, P6<sub>3</sub>mc) или двойная ось вдоль короткой (R32, P6<sub>1</sub>22); на *третьей позиции* в тетрагональных группах - плоскость симметрии, нормальная биссектрисе угла между осями X и Y (P4<sub>2</sub>/mmc) или двойная ось вдоль нее (P  $\bar{4}$ c2), в тригональных и гексагональных группах - плоскость симметрии вдоль короткой диагонали ромба в основании ячейки (P  $\bar{3}$ 1c, P6<sub>3</sub>/mcm) или двойная ось вдоль длинной (P3<sub>2</sub>12, P  $\bar{6}$ c2). В тригональных группах при отсутствии на второй или третьей позиции соответствующих элементов симметрии вместо них ставится единица (P31m, P3<sub>2</sub>21). В *кубических группах* на *второй по-*

зиции всегда стоит “тройка”, т.е. ось 3 ( $P_3$ ,  $Ia_3d$ ) в отличие от тригональных групп, где она ставится на первой позиции (см. выше). Первую и третью позиции соответственно занимают координатные или диагональные элементы симметричности аналогично второй и третьей позиции тетрагональных групп ( $F_4$ ,  $P_4$ ,  $32$ ). В случае отсутствия диагональных элементов симметричности в группе на третьей позиции ничего не ставится ( $I_2$ ,  $3$ ,  $Pn_3$ ,  $Fd_3$ ).

Заметим, что кристаллическая структура пространственных групп, производных от centrosимметричных точечных групп, также является centrosимметричной.

Любой узел в ячейке никогда не существует в одиночестве: он всегда (но не бесконечно) размножается всеми наличными элементами симметричности пространственной группы. В результате получаем т. наз. *правильную систему точек (ПСТ) или систему эквивалентных позиций (СЭП) группы (совокупность симметрично эквивалентных точек)*. Каждая ПГ содержит несколько таких СЭП, которые разделяются на *общие и частные*, аналогично изоэдрам в классах закрытой симметрии. Узлы частных СЭП размещаются на элементах симметрии или на равных расстояниях от них. Узлы общих СЭП не касаются никаких элементов симметрии и размещены не на равных расстояниях от одинаковых элементов. СЭП обозначаются латинскими буквами  $a, b, c, d$  и т. д. и характеризуются своими *кратностью и вариантностью*. Количество точек СЭП, размноженных из одной из них всеми элементами симметрии ПГ, называется ее *кратностью*. Максимальной кратностью группы обладают общие СЭП. Например, кратность общей СЭП ПГ  $Pma_2$  равняется 4, что соответствует числу граней общей простой формы — ромбической пирамиды — класса закрытой симметрии ( $mm_2$ ), производной которого является данная ПГС. Общие кратности СЭП соответствующих этому классу ПГС  $Iba_2$ ,  $Csc_2$  или  $Fdd_2$  будут 8, 8 и 16, благодаря усложнению решеток Бравэ относительно примитивной у группы  $Pma_2$ . Системы эквивалентных позиций (или просто “позиции”) обладают собственной симметрией, которая отвечает элементам симметричности, на которых они размещены. Это центр, оси или плоскости симметрии, или их пересечения. При этом отметим, что симметрия позиции (СЭП) всегда ниже симметрии структуры. Общая СЭП может обладать только симметрией 1. Максимальная кратность общей СЭП называется *порядком ПГС*.

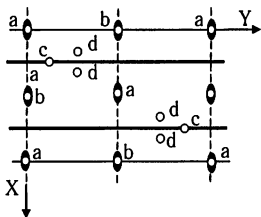


Рис. 87. Пространственная группа  $Pma_2$  и ее СЭП. Узлы нанесены белыми кружочками.

Как видим из рис. 87, в ПГС  $R\bar{3}m2$  имеем 4 позиции: три частные и одну (4d) общую с максимальной кратностью:

Позиция и ее кратность	Симметрия позиции	Координаты узлов
2a	2	$0\ 0\ z; \bar{0}\ 0\ z$
2b	2	$0\ \bar{0}\ z; 0\ 0\ \bar{z}$
2c	m	$\bar{0}\ y\ z; 0\ \bar{y}\ z$
4d	1	$x\ y\ z; \bar{x}\ -y, z; \bar{x}\ \bar{y}\ z; \bar{x}\ +y, \bar{z}$

**Вариантностью СЭП** называется степень свободы ее узла. Если его координаты фиксированы (положения узла - в центре симметрии, на плоскости симметрии, на оси симметрии, в их пересечении), узел не имеет возможности миграции по ячейке одной и той же ПГ при переходе от структуры к структуре другого вещества. Например,  $000, \bar{0}\ \bar{0}\ \bar{0}; 0\ \bar{0}\ \bar{0}; \bar{0}\ 0\ 0$  и т. п. Такая позиция называется *инвариантной или неинвариантной*. Позиция с одной нефиксированной координатой называется *моновариантной* (позиции 2a и 2b в группе  $R\bar{3}m2$ ). Позиция с двумя незафиксированными координатами — *бивариантна* (позиция 2c этой группы). Наконец, позиции со всеми тремя свободными координатами являются *трехвариантными* (общая позиция 4d этой группы). Размещение атомов в структуре характеризуется и декартовыми координатами в пространстве ячейки. Они называются координатными параметрами атомов. Если все атомы занимают неинвариантные позиции, структура считается *беспараметрической*. При наличии в структуре хоть одного сорта атомов, которые занимают неинвариантную позицию, т. е. обладают хоть одним нефиксированным координатным параметром, структура — *параметрическая*. В Табл. 16 показаны примеры координат атомов различной вариантности.

Таблица 16

**Примеры позиций атомов с разной вариантностью**

Вариантность позиции	Координаты атомов
0	$000; 0\ 0\ \bar{0}; \bar{0}\ \bar{0}\ \bar{0}; 1/3\ 2/3\ 2/3; 1/8\ 3/8\ 5/8;$
1	$x\ 0\ 0; \bar{x}\ +x, \bar{0}, \bar{0}\ -x; 1/3\ 2/3\ z+1/3; x\ x\ x;$
2	$0\ x\ z; \bar{x}\ 2\bar{x}\ \bar{z}; \bar{0}, \bar{0}\ +x, \bar{0}\ -y; x, \bar{0}\ +x, \bar{z};$
3	$xyz; \bar{y}\ \bar{z}\ -x; \bar{x}, y-x, z; \bar{0}\ +x, \bar{0}\ -y, \bar{z};$

Должно быть понятно, что позиция с координатами  $xxx$  является моновариантной, ибо при изменении параметра  $x$  одинаково по всем трем координатам атом сдвигается в одном направлении вдоль телесной диагонали ячейки. Позиция  $xx0$  также моновариантна с движением атома вдоль диагонали грани ячейки и т. п.

## Размножающее действие элементов симметрии

Часто в практике анализа структуры веществ решается задача размножения атомов в ячейке, имея координаты  $x y z$  одного из них. Поэтому, пользуясь свойствами элементов симметрии, необходимо уметь рассчитывать координаты всех атомов позиции в соответствии с ее кратностью.

Так, очевидно, что атом с такими координатами после операции отражения в центре симметрии займет место с координатами  $\bar{x} \bar{y} \bar{z}$ . Двойная ось, расположенная вдоль оси  $Z$  ячейки ( $2(Z)$ ) переведет исходный атом на место с координатами  $\bar{x} y z$ , а если ось — винтовая, то в  $\bar{x} y z + \frac{1}{2}$ . На рис. 88 показано размножающее действие винтовой оси симметрии  $4_3(Z)$ . Аналогично действие обычной оси вращения 4 порядка, только без соответствующих смещений на четверть периода при частичных поворотах на  $90^\circ$ , или инверсионной оси  $\bar{4}(Z)$  (рис. 89). Числовые значения, которые символизируют определенные координатные параметры, понятны из этих рисунков.

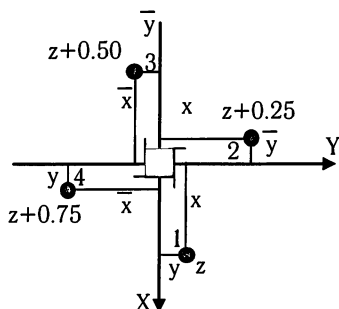


Рис. 88. Размножающее действие винтовой оси  $4_3(Z)$ : координаты исходной точки 1 -  $x y z$   
координаты точки 2 -  $\bar{x} y z + \frac{1}{4}$   
координаты точки 3 -  $\bar{x} \bar{y} z + \frac{1}{2}$   
координаты точки 4 -  $y \bar{x} z + \frac{3}{4}$

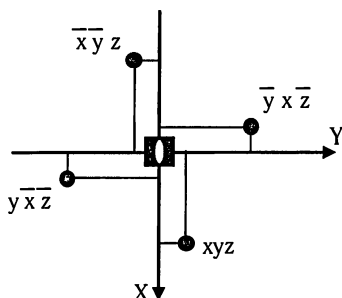


Рис. 89. Размножающее действие инверсионной оси  $\bar{4}$ , связывающей две пары точек. Каждая из них связана с противоположной в паре осью 2.

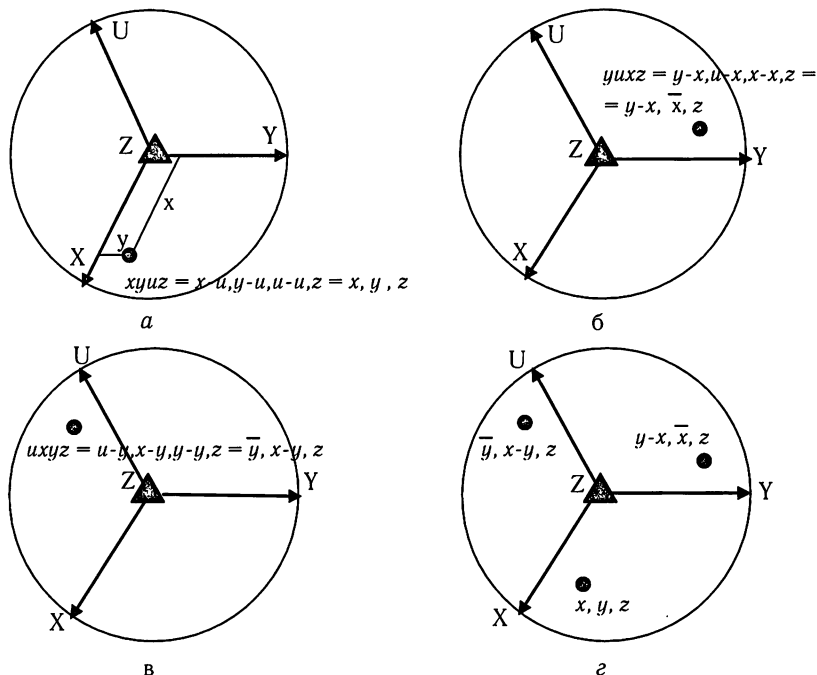


Рис. 90. Размножающее действие оси вращения  $3$  а – в) –  $120^\circ$ -градусный “ритм” вращения репера; г) – координаты точек, объединенных осью  $3$  (Z).

На рис. 90 показано размножающее действие оси третьего порядка  $3$  (Z). Исходная точка с координатами  $x y z$ , размещена в первой трети координатного пространства XYZ (Рис. 90, а). После операции вращения на  $120^\circ$  вокруг оси  $3$  (Z) она займет положение на рис. 90, б. Очередной поворот точки еще на  $120^\circ$  в ту же сторону приведет ее в положение рис. 90, в. С целью избавления от третьей (добавочной) координаты каждый раз вычитаем из всех трех координатных параметров, соответствующих трем горизонтальным координатным осям репера, добавочный координатный параметр, как это показано при расчетах координат точек на рис. 90, а, б, в. Окончательный результат – на рис. 90, г.

Рис. 91 иллюстрирует размножающее действие оси шестого порядка. Сравнивая этот рисунок с рис. 90, становится понятным, что для получения всех точек вокруг оси  $6$  (Z) достаточно просто подействовать на каждую точку вокруг оси  $3$  (Z) двойной осью  $2$  (Z), поскольку ось  $6$  одновременно является еще осью и  $3$ , и  $2$ .

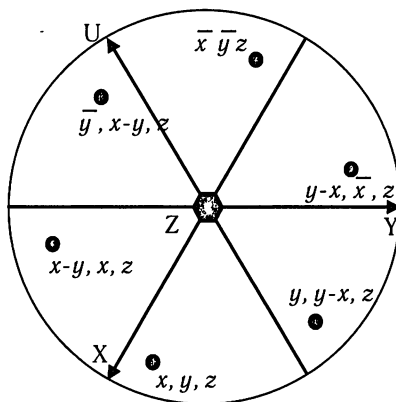


Рис. 91. Размножающее действие оси 6 (Z)

Размножающее действие зеркальных плоскостей симметрии и плоскостей скользящего отражения понятно из Табл. 17.

Таблица 17

**Размножающее действие плоскостей симметричности в ячейках относительно точки с координатами  $x$   $y$   $z$**

Плоскость	Координаты производных точек
$m(X)$	$\bar{x} \ y \ z$
$m(Y)$	$x \ \bar{y} \ z$
$m(Z)$	$x \ y \ \bar{z}$
$a(Y)$	$x + \frac{1}{2}, \ \bar{y}, \ z$
$a(Z)$	$x + \frac{1}{2}, \ y, \ \bar{z}$
$b(X)$	$\bar{x}, y + \frac{1}{2}, \ z$
$b(Z)$	$x, y + \frac{1}{2}, \ \bar{z}$
$c(X)$	$\bar{x}, y, z + \frac{1}{2}$
$c(Y)$	$x, \bar{y}, z + \frac{1}{2}$
$n(X)$	$\bar{x}, y + \frac{1}{2}, \ z + \frac{1}{2}$
$n(Y)$	$x + \frac{1}{2}, \ \bar{y}, \ z + \frac{1}{2}$
$n(Z)$	$x + \frac{1}{2}, \ y + \frac{1}{2}, \ \bar{z}$

Пример: размножить точки с исходными координатами  $x y z$  осью  $3(Z)$  (Рис. 92)

Точка №	$(x y z)$	$(\bar{y}, x-y, z)$	$(y-x, \bar{x} z)$
1 $\bullet$	0.2 0.3 0	0.7 0.9 0	0.1 0.8 0
2 $\oplus$	0.1 0.5 0	0.5 0.6 0	0.4 0.9 0
3 $\circ$	0.7 0.2 0	0.8 0.5 0	0.5 0.3 0
4 $\triangle$	0.2 0.2 0	0.8 0 0	0 0.8 0
5 $\square$	0.3 0.3 0	0.7 0 0	0 0.7 0

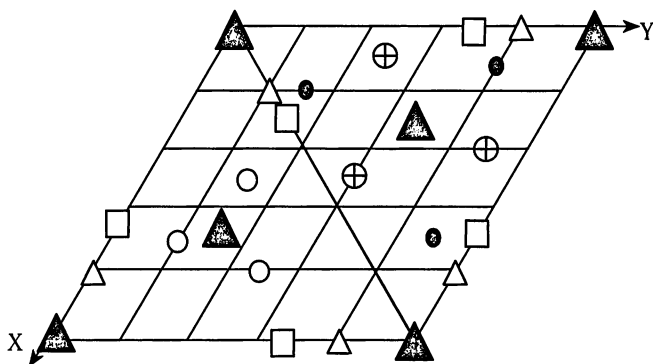


Рис. 92. Узлы тригональной ячейки, связанные осью  $3(Z)$

Следует подчеркнуть, что при расчетах координат атомов, во-первых, координаты, превышающие единицу, означают наличие в соседней ячейке, и необходимо оставлять только дробную часть:  $0.7 + 0.8 (= 1.5) = 0.5$ . Во-вторых, отрицательное значение координаты означает направление с противоположной стороны. Поэтому значение положительной координаты будет дополнительным до единицы:

$$0.7 - 0.8 (= -0.1 = 1 - 0.1) = 0.9.$$



# Кристаллографические преобразования

## Преобразования координатных реперов и параметров решетки

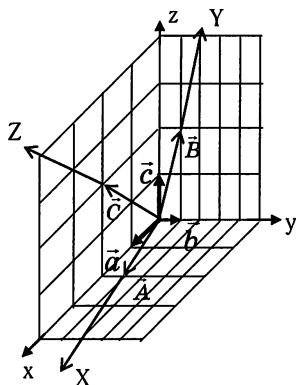


Рис. 93. Соотношения старого ( $x y z$ ) и нового ( $X Y Z$ ) координатных реперов

Часто с целью привести экспериментальные данные в соответствие с удобным представлением структуры, особенно в процессе исследования конкретных физических свойств кристалла, приходится переходить от одного “старого” координатного репера к “новому” с новыми параметрами решетки. На рис. 93 показан пример соотношения старой ( $x y z$ ) и новой ( $X Y Z$ ) координатных систем. Старая элементарная ячейка построена на трех векторах  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ , новая — на векторах  $\vec{A}, \vec{B}, \vec{C}$ . Система уравнений векторных соотношений имеет вид:

$$\begin{aligned}\vec{A} &= 2\vec{a} + \vec{b} \\ \vec{B} &= \vec{b} + 2\vec{c} \\ \vec{C} &= 2\vec{a} + 2\vec{c}\end{aligned}$$

В матричном представлении она выглядит следующим образом:

$$M = \begin{vmatrix} 2 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 2 \\ 2 & 0 & 2 \end{vmatrix} = 2 \ 1 \ 0 / 0 \ 1 \ 2 / 2 \ 0 \ 2.$$

Детерминант матрицы  $\Delta = 8$ . Это означает, что новая ячейка обладает в 8 раз большим объемом, чем старая. Так получаем матрицу преобразования от старых осей координат к новым. Строки матрицы имеют смысл символов новых координатных осей в старой системе координат, т. е.

$$X = [210], Y = [012] \text{ и } Z = [202].$$

Матрицу обратного преобразования можно получить графически при не-  
сложных соотношениях старой и новой ячеек или, решив систему уравнений  
относительно  $\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}$ . Для этого:

1. рассчитывается определитель матрицы ( $\Delta = 8$ );
2. рассчитывается обратная транспонированная матрица  $(M^{-1})'$ , для чего  
каждый минор первого порядка (член) прямой матрицы заменяется его  
алгебраическим дополнением (матрица, которая остается при вычер-  
кивании строчки и столбца, пересекающихся на данном миноре), де-  
ленным на значение ее определителя. Знак дополнения =  $-1^{(i+j)}$ , где  $i$  -  
№ строки,  $j$  - № столбца.

$$(M^{-1})' = \begin{vmatrix} 1 & 2 & 0 & 2 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 2 & 2 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 2 & 0 & 2 & 1 \\ 0 & 2 & 2 & 2 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 2 & 0 & 2 & 1 \\ 1 & 2 & 0 & 2 & 0 & 1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{1}{4} & \frac{2}{4} & -\frac{1}{4} \\ \frac{1}{4} & \frac{2}{4} & \frac{1}{4} \\ \frac{1}{4} & -\frac{2}{4} & \frac{1}{4} \end{vmatrix}$$

Полученная матрица транспонируется (т. е. обращается вокруг главной  
диагонали на  $180^\circ$ , и каждый столбец преобразуется в строку), и при этом по-  
лучаем обратную матрицу  $M^{-1}$ :

$$M^{-1} = \begin{vmatrix} \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} \\ \frac{2}{4} & \frac{2}{4} & -\frac{2}{4} \\ -\frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} \end{vmatrix}.$$

Определитель этой обратной матрицы  $\Delta = 1/8$ , что удовлетворяет соот-  
ношению объемов старой и новой ячеек. Строки обратной матрицы, приве-  
денные к общему знаменателю, представляют символы старых координатных  
осей в новой системе:  $x = [1 \ 1 \ 1]$ ,  $y = [1 \ 1 \ \bar{1}]$ ,  $z = [\bar{1} \ 1 \ 1]$ .

С целью проверки правильности расчетов необходимо перемножить обе  
матрицы, и результат должен быть равен единице:  $M \cdot M^{-1} = 1$ .

Для нахождения параметров новой ячейки  $\bar{A}, \bar{B}, \bar{C}$  с использованием  
матрицы  $M$ , или параметров старой ячейки  $\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}$  с использованием матрицы  
 $M^{-1}$ , необходимо матрицу соответствующего преобразования умножить на од-  
ностолбцовую матрицу из параметров другой ячейки:

$$M \cdot \begin{vmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \\ \vec{c} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \vec{A} \\ \vec{B} \\ \vec{C} \end{vmatrix} \text{ и наоборот: } M^{-1} \cdot \begin{vmatrix} \vec{A} \\ \vec{B} \\ \vec{C} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \\ \vec{c} \end{vmatrix}.$$

Если имеем матрицу  $M_a$  преобразования параметров решетки от установки I к установке II, а также матрицу  $M_b$  — от установки II к установке III, то матрица  $M_c$  преобразования параметров решетки от установки I к установке III будет равна произведению  $M_c = M_b \cdot M_a$ . Такой метод преобразования параметров решетки с помощью прямой или обратной матриц, называется *ковариантным*.

Преобразования символов граней, ребер и координат атомов в ячейках при изменении координатного репера

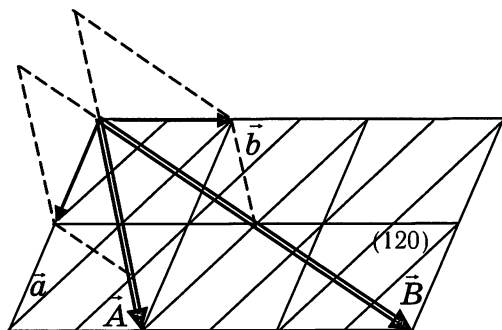


Рис. 94. Набор атомных плоскостей (120) в решетке с периодами  $\vec{a} \vec{b} \vec{c}$

На рис. 94 показана часть пространственной решетки с периодами  $\vec{a} \vec{b} \vec{c}$  и набором атомных плоскостей (120). При смене координатного репера (новые периоды решетки  $\vec{A} \vec{B} \vec{C}$ ) этот набор плоскостей получит другую символику. Матрица преобразования периодов решетки выводится из соответствующих векторных соотношений (Рис. 94):

$$\begin{aligned} \vec{A} &= 2\vec{a} + \vec{b} \\ \vec{B} &= 2\vec{a} + 3\vec{b} \\ \vec{C} &= \vec{c} \end{aligned} \quad \Rightarrow \quad M = \begin{vmatrix} 2 & 1 & 0 \\ 2 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}.$$

Для расчета нового символа атомных плоскостей (HKL) по старому (hkl) с использованием матрицы следует перемножить ее на матрицу — столбец из старых индексов:  $(HKL) = M \cdot (hkl)$

$$\begin{vmatrix} 2 & 1 & 0 \\ 2 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} 1 \\ 2 \\ 0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 4 \\ 8 \\ 0 \end{vmatrix}.$$

Таким образом, в новых координатах этот набор плоскостей индицируется как (480), в чем нетрудно убедиться, подсчитав, на сколько частей этим набором плоскостей делятся новые периоды решетки  $\vec{A}$  и  $\vec{B}$ . На рис. 94 пунктиром нанесены вспомогательные параллелограммы, откуда очевидны числовые соотношения между старыми и новыми периодами решетки. Отсюда обратные векторные соотношения будут следующие:

$$\begin{aligned} \vec{a} &= \square \vec{A} - \square \vec{B} \\ \vec{b} &= -\square \vec{A} + \square \vec{B} \\ \vec{c} &= \vec{C}. \end{aligned} \quad \begin{vmatrix} \frac{3}{4} & -\frac{1}{4} & 0 \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

Тогда матрица обратного преобразования  $M^{-1} =$  и  $(hkl) = M^{-1} \cdot (HKL)$ .

$$\begin{vmatrix} \frac{3}{4} & -\frac{1}{4} & 0 \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} 4 \\ 8 \\ 0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 \\ 2 \\ 0 \end{vmatrix}.$$

Таким образом

Символы ребер или направлений в решетках преобразуются по контравариантному закону, т. е. с использованием обратной транспонированной матрицы  $(M^{-1})'$ . Так, направление  $[x]$  в новом репере по символу этого направления в старом репере  $[100]$  рассчитывается произведением  $(M^{-1})' \cdot [100]$ :

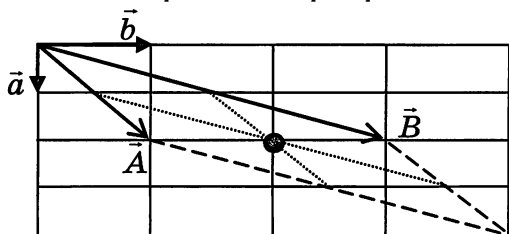
$$[RST] = \begin{vmatrix} \frac{3}{4} & -\frac{1}{4} & 0 \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{3}{4} \\ -\frac{1}{2} \\ 0 \end{vmatrix} = [3 \bar{1} 0].$$

Приведя индексы к общему знаменателю и взяв их соотношения, получим искомый символ направления  $[x]$  в новых координатах  $[3 \bar{1} 0]$ . С целью обратного преобразования индексов символа направления  $[x]$  от новых к старым необходимо воспользоваться транспонированной матрицей  $M'$  (потому что она является обратной транспонированной к обратной  $M^{-1}$ ):

$$[rst] = \begin{vmatrix} 2 & 2 & 0 \\ 1 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} 3 \\ -1 \\ 0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 4 \\ 0 \\ 0 \end{vmatrix} = [100].$$

В структурах в гексагональной установке вместо 4 индексов для характеристики узловых плоскостей или направлений пользуются тремя:  $(hkil) \rightarrow (hkl)$  или  $[rswt] \rightarrow [r-w \ s-w \ t]$ .

*Преобразования координат атомов в ячейках при преобразовании координатных реперов*



*Рис. 95. Узел  $[[220]]$  решетки с периодами  $\vec{a} \vec{b}$  преобразуется в узел  $[[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]]$  решетки с периодами  $\vec{A} \vec{B}$*

Как видим из рис. 95, матрица преобразования репера от старых осей к новым аналогична предыдущей (рис. 94):  $M = 210 / 230 / 001$ . Обратная транспонированная матрица  $(M^{-1})' = \frac{3}{4} - \frac{1}{4} 0 / -\frac{1}{4} \frac{1}{2} 0 / 0 0 1$ . Таким образом, используя эту матрицу, рассчитаем координаты атома в новом репере:

$$(M^{-1})' \cdot \begin{pmatrix} 2 \\ 2 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \\ 0 \end{pmatrix} = [[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]].$$

Аналогично расчетам индексов направлений в решетке *при расчетах новых координат атомов в трансформированной ячейке используется контравариантный закон преобразования.*

# ЧАСТЬ II.

## РЕНТГЕНОВСКИЙ АНАЛИЗ КРИСТАЛЛОВ

### 1. Природа и основные свойства рентгеновского излучения

#### *Рентгеновские спектры. Поглощение и фильтрация излучения*

Решетчатое строение кристаллов экспериментально было доказано в 1912 году М.Лауэ (Германия), который утверждал, что рентгеновское излучение, открытое 17 годами раньше К.Рентгеном, обладает электромагнитно-волновой природой. Длина волны  $\lambda$  рентгеновских лучей предполагалась соизмеримой с межплоскостными расстояниями в кристаллах, т.е. на решетке должна наблюдаться их дифракция. Опыты Лауэ с помощниками Фридрихом и Книппингом на кристаллах медного купороса подтвердили это: на фотопластинке, размещенной между кристаллом и источником излучения, они наблюдали дифракционную картину в виде расположенных вдоль кривых второго порядка пятен - т. наз. отражений или рефлексов. С помощью этой картины появилась возможность исследовать саму кристаллическую структуру вещества. Поскольку возбудителями дифракции могут быть потоки электронов, нейтронов или рентгеновских лучей, соответственно используют три метода структурного исследования веществ — электронографический, нейтронографический и рентгеноструктурный, который является из них наиболее распространенным и удобным. При этом рентгеновские лучи рассеиваются электронами атомов, поток электронов — электромагнитным полем ядра и электронов, а нейтроны — ядрами и неспаренными электронами атомов.

Рентгеновские лучи получают с помощью рентгеновских трубок. Это высоко вакуумированные ( $10^{-6}$  мм рт.ст. и глубже) стеклянные баллоны с впаянным катодом (вольфрамовая нить накала разогревается под действием тока

3-4А до  $\sim 2500^\circ\text{C}$ , создавая электронную эмиссию) и анодом (полированный кусочек металла, например меди, железа, серебра, молибдена и пр., впаянный в охлаждаемый водой металлический цилиндр). При создании в рентгеновских аппаратах между катодом и анодом разности потенциалов, достигающей 30-50 кВ и выше, электронный поток с близкими к световым скоростями устремляется от катода к аноду, на котором резко тормозится. При столкновении электрона с атомом анода он теряет энергию, равную разности его энергий до и после столкновения:

$$E_1 - E_2 = eU,$$

где  $e$  — заряд электрона,  $U$  — разность потенциалов между анодом и катодом (50кВ и больше). Поскольку такой квант энергии равняется  $h\nu$  ( $h$  — постоянная Планка,  $\nu$  — частота излучения),

$$h\nu = eU.$$

Учитывая, что  $\nu_{\max} = c/\lambda_{\min}$ ,  $c$  — скорость распространения излучения,

$$\lambda_{\min} = hc/eU.$$

При  $U=50\text{ кВ}$   $\lambda_{\min} = 0.25\text{Å}$ . Длина волны — основная характеристика рентгеновского излучения.

Однако, так было бы при полной утрате электроном всей своей энергии в момент торможения. Но электроны при столкновениях с анодом теряют энергию частями, сталкиваясь на своем пути с несколькими разными атомами и теряя при каждом столкновении часть своей энергии. При каждом таком акте потери энергии электроном создаются фотоны рентгеновского излучения с разными длинами волн, но большими чем  $\lambda_{\min}$ . Так возникает т. наз. **белое рентгеновское излучение**. По длинам волн оно условно характеризуется как мягкое ( $\lambda > 1\text{Å}$ ) или жесткое ( $\lambda < 1\text{Å}$ ). Спектр белого излучения показан на рис.96. Как видно, с увеличением напряжения в трубке граница спектра и максимум спектральной кривой смещаются в коротковолновую сторону. Интенсивность излучения зависит от порядкового номера вещества анода и напряжения в трубке:  $I \sim ZU^2$ . Практически в **рентгеновское излучение трансформируется меньше 1% кинетической энергии электрона. Остальная энергия расходуется на разогрев анода.**

Когда энергия электрона, который тормозится на аноде, становится достаточной для того, чтобы выбить электрон с одной из внутренних электронных оболочек его атома (порог или потенциал возбуждения), вакантное место тут же занимает электрон с более высокого энергетического уровня. Избыток энергии реализуется в виде второго вида рентгеновского излучения — **характеристического**. Длина его волны характеризуется только разницей энергий этих уровней и потому всегда остается постоянной безотносительно к возможным изменениям напряжения. Спектры характеристического излучения классифицируются по уровням, с которых выбит электрон: K, L, M ...-спектры.

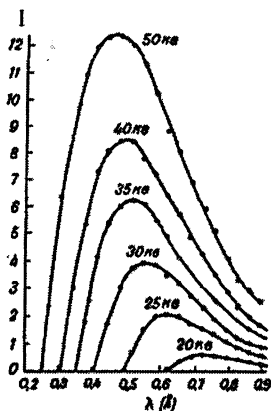


Рис.96. Спектр белого излучения вольфрама

Количество линий характеристического спектра ограничивается квантово-механическими правилами отбора, а их интенсивность — вероятностью электронных переходов. Наиболее интенсивными являются линии К-серии, а линии L или М-серий соответственно слабее. На рис.97а показан характеристический спектр К-серии излучения, а рис.98 иллюстрирует возникновение соответствующих линий спектра благодаря определенным электронным переходам. Обычно в практике рентгеноструктурного анализа пользуются К-излучением с анодами от Ti ( $z=22$ ) до Mo ( $z=42$ ) за исключением элементов между Ga и Y.

Поскольку вероятность переходов  $L \rightarrow K$  превышает вероятность  $M \rightarrow K$ , интенсивность  $\beta$ -линий слабее чем интенсивность  $\alpha$ -линий (рис.97а). Обычно пользуются  $\alpha$ -излучением со средневзвешенной длиной волны:

$$\lambda_{\alpha} = 1/3(\lambda_{\alpha 2} + 2\lambda_{\alpha 1}).$$

Потенциалы возбуждения характеристического Cu- $K_{\alpha}$  ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ) или Mo- $K_{\alpha}$  ( $\lambda=0.7107 \text{ \AA}$ ) излучения равны 8.9 и 20.0 кВ соответственно. С ростом длины волны проникающая способность лучей главным образом за счет увеличения поглощения уменьшается.

Рентгеновский спектр поглощения характеризуется пилообразной кривой (рис.97б) с т. наз. краями или “скачками” поглощения, количество которых равняется числу электронных подуровней — 1К-скачек, 3L и 5М скачков. Формула интенсивности с учетом поглощения:

$$I = I_0 e^{-\mu r},$$

где  $\mu$  — линейный коэффициент поглощения,  $r$  — путь луча в веществе. Обычно же пользуются *массовым коэффициентом*  $\mu/\rho$ , где  $\rho$  — плотность вещества. При этом значения коэффициентов возрастают с длиной волны рентгеновского луча и порядковым номером атомов поглощающего вещества по закону:

$$\mu/\rho = \lambda z^3.$$



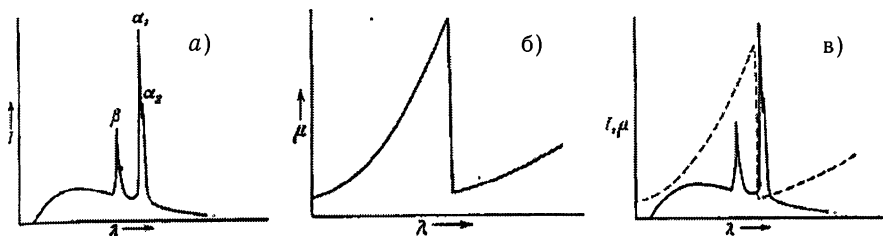


Рис.97. а - характеристический спектр, б - спектр поглощения, в - фильтрация  $\beta$ -излучения

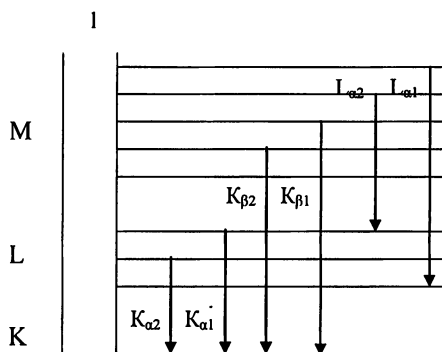


Рис.98. Схема разрешенных электронных переходов для возникновения характеристического излучения

Благодаря такой форме спектров поглощения их используют для фильтрации  $\alpha$ -излучения от  $\beta$ -излучения с целью повышения его монохроматизации. В качестве фильтра подбирается такое вещество, которое имеет край поглощения именно между  $\alpha$ - и  $\beta$ -максимумами излучения (рис.97в). В этом случае коротковолновый  $\beta$ -максимум полностью поглощается, и  $\alpha$ -излучение используется как практически монохроматическое.

В качестве  $\beta$ -фильтров наиболее распространенных анодов используются элементы с порядковыми номерами на единицу меньшими, например, фильтром для Cu служить Ni, для Cr — V, а для Ag — Pd.

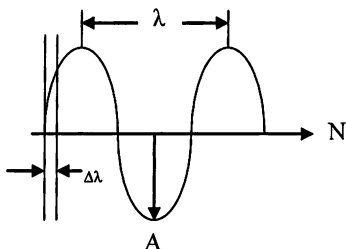
## 2. Дифракция рентгеновских лучей

### *Обратная решетка. Сфера Эвальда. Закон Вульфа-Брэгга. Условия Лауэ возникновения дифракционного луча и методы рентгеноструктурного анализа*

Как и любое электромагнитное излучение рентгеновский луч характеризуется следующими параметрами (рис.99): направление распространения (или фронта волн)  $N$ , длина волны  $\lambda$ , амплитуда  $A$  и начальная фаза

$$\delta = 2\pi(\Delta\lambda/\lambda).$$

Интенсивность луча пропорциональна квадрату амплитуды:  $I \sim A^2$ .



*Рис.99. Основные характеристики электромагнитной волны*

Помимо поглощения рентгеновская энергия веществом **рассеивается**. Электроны и протоны атомов под действием переменного поля напряженностью  $E$  приобретают колебательное движение по закону

$$ma = eE,$$

где  $m$  - масса частицы,  $e$  - ее заряд и  $a$  - ускорение.

Такое колебательное движение в свою очередь является источником вторичного электромагнитного излучения, которое распространяется вокруг в телесном угле  $360^\circ$ . Напряженность вторичного поля

$$E_{\text{вт}} \sim ea/Rc^2$$

( $c$  — скорость света,  $R$  — расстояние до колеблющейся частицы). Отсюда  $E_{\text{вт}} \sim Ee^2/Rmc^2$ .

Таким образом, сила рассеивания рентгеновских лучей обратно пропорциональна массе заряженных частиц, т.е. *они рассеиваются электронами атомов*.

Взаимодействие между собой рассеянных волн характеризуется явлением **интерференции**, т.е. пространственным перераспределением энергии излучения. Для удобства представим в векторной форме две взаимодействующие волны с одинаковой длиной и амплитудой ( $A$ ), но с разными фазами (рис. 100). При разности фаз, например,  $\lambda/4$ , результирующей, как видим, будет волна с амплитудой, равной  $1.41A$ .

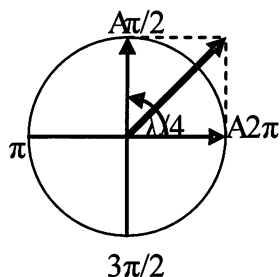


Рис. 100. Результат взаимодействия двух волн с фазовыми углами соответственно  $0(2\pi)$  и  $\pi/2$

Как квадрат амплитуды интенсивность результирующей волны  $I$  будет  $(1.41)^2 = 2I_0$ . Нетрудно понять, что волны в противофазе (с фазовыми углами например  $\pi/2$  и  $3\pi/2$ ) при суммировании погасят друг друга, а волны в фазе, т.е. с одинаковыми фазовыми углами, дадут результирующую с удвоенной амплитудой  $2A$  и интенсивностью  $I=4I_0$ .

Вторичное излучение, рассеянное объектом, воспринимается каким-нибудь рецептором как дифракционная картина. Напомним, что **дифракция** обозначает отклонение волн при их распространении от законов геометрической оптики. Так, например, на пути электромагнитного луча за объектом в виде щели будет фиксироваться такая картина в виде некоторого набора светлых и темных полос. Важно подчеркнуть, что **дифракционная картина от узкой щели шире чем от широкой** (рис. 101, 102).

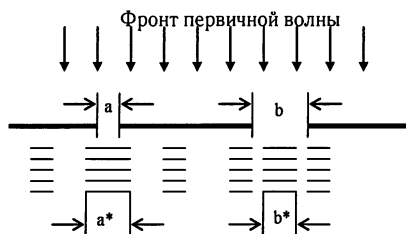


Рис. 101. Дифракционная картина от двух щелей различной ширины

Угловая протяженность рассеяния (ширина дифракционной картины) регламентируется соотношением длины волны рассеянного излучения и размером рассеивающего объекта, например, шириной щели:  $\lambda/a$ . Если обозначить ширину дифракционного максимума той же буквой со звездочкой, то  $a^* > b^*$  если  $a < b$  (рис. 101). Обозначив  $a^* = \lambda/a$  и приняв длину волны за единицу, получим

$$a \cdot a^* = 1,$$

т. е. обратную их пропорциональную зависимость.

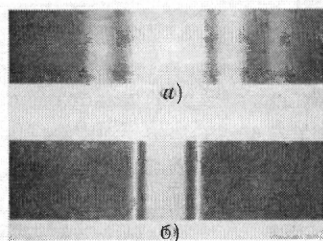


Рис. 102. Фото дифракционной картины от двух щелей: а) — от узкой щели, б) — от несколько более широкой щели

Воспользовавшись вместо одной щели двумя одинаковой ширины  $a$ , но с разным межщелевым промежутком  $d$ , получим также разные дифракционные картины (Рис. 103а,б).

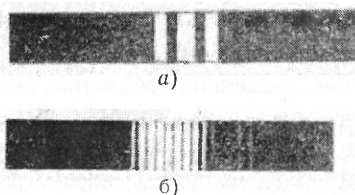


Рис. 103. Фото дифракционных картин от двух щелей: а)  $d=2a$  б)  $d=6a$

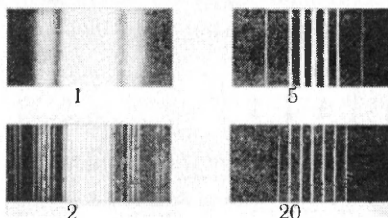


Рис. 104. Фото дифракционных картин от 1, 2, 5 и 20 эквидистантных параллельных щелей

Отметим, что расстояние между дифракционными максимумами такой дифракционной картины также обратно пропорционально межщелевым расстояниям  $d$ . С увеличением числа эквидистантных параллельных щелей, т.е. с постепенным усложнением дифракционной решетки, дифракционная картина тоже постепенно становится более четкой (рис.104). Рис.105 иллюстрирует происхождение дифракционной картины от одномерных дифракционных решеток (а, б), или от двумерной решетки (в) с рядами, параллельными двум предыдущим. При этом рассеивающими объектами являются точечные отверстия в непрозрачном экране. Важно подчеркнуть следующее:

1 — Дифракционная картина от одномерной дифракционной решетки выглядит в виде узких полос, расположенных *перпендикулярно* направлению рассеивающих объектов решетки -отверстий. Расстояние между дифракционными полосами обратно пропорционально расстоянию между рассеивающими объектами (Рис. 105, а, б).

2 — Двумерная решетка дает двумерную дифракционную картину с пятнами, которые возникают в пересечении дифракционных полос, соответствующих одномерным картинам (Рис.105 в).

3 — Решетке на рис.105в можем поставить в соответствие двумерную плоскую сетку из атомов кристаллической структуры как рассеивающих объектов. Очевидно, такой дифракционной решетке реального кристалла соответствует дифракционная картина в виде т. наз. **“обратной решетки”**. Общая симметрия этих двух решеток, как и их элементарных ячеек, всегда одинакова. Но, если примитивной и базоцентрированной ячейкам Бравэ отвечают примитивная и базоцентрированная же ячейки в обратном пространстве, то объемноцентрированной прямой отвечает гранецентрированная обратная и наоборот. А зоне (поясу) плоскостей реальной решетки соответствует узловая сетка обратной, нормаль к которой совпадает с осью зоны. Параметрические и угловые соотношения между ячейками понятны из рис.105г.

Любая трансляция одной решетки (реальной кристаллической структуры) всегда перпендикулярна двум другим трансляциям обратной и наоборот. Вследствие этого при обозначении периодов прямой ( $a, b, c$ ) или обратной решетки ( $a^*, b^*, c^*$ ), как векторов, между ними имеются следующие соотношения:

$$a^*=bc/V; \quad b^*=ac/V; \quad c^*=ab/V; \quad V=abc=1/V^*,$$

где  $V$  — объем реальной ячейки.

Векторы, символизирующие периоды прямой и обратной решеток, составляют *сопряженный набор*, т.е. скалярное произведение двух одноименных векторов двух решеток равно единице, а разноименных — нулю, как взаимно-перпендикулярных:

$$\begin{aligned} aa^* &= bb^* = cc^* = 1; \\ ab^* &= ac^* = ba^* = bc^* = ca^* = cb^* = 0. \end{aligned}$$

Отсюда понятно, что **каждый вектор  $H_{hkl}$  обратной решетки перпендикулярен некоторой атомной плоскости (hkl) реальной структуры** и наоборот. Тогда:

$$H = ha^* + kb^* + lc^*, \text{ т.е. } H_{100} = 1a^* = d_{100}^* = 1/d_{100}.$$

Таким образом, длина вектора обратной решетки является обратно пропорциональной межплоскостному расстоянию соответствующего набора атомных плоскостей структуры.

Для моноклинной ячейки:  $d_{100} = a \sin \gamma = 1/a^*$ . Отметим, что  $\gamma^* = 180^\circ - \gamma$ , где  $\gamma$  — угол моноклинности реальной ячейки.

Таким образом выводится важное определение: **вектор  $H_{hkl}$  обратной решетки перпендикулярен серии параллельных атомных плоскостей кристаллической структуры с межплоскостными расстояниями  $d_{hkl}$ , причем если  $d_1(\max) > d_2 > d_3 > \dots > d_n$ , то  $H_1(\min) < H_2 < H_3 < \dots < H_n$ .**

**Кратчайшими векторами обратной решетки являются векторы, перпендикулярные плоскостям с максимальными межплоскостными расстояниями и минимальными значениями индексов в символах (hkl) (рис.106).**

На рис.106 показано построение узлового ряда обратной решетки, каждый узел которого соответствует набору параллельных атомных плоскостей реальной структуры. Так, плоскостям (011) с максимальным межплоскостным расстоянием  $d_{01}$  соответствует перпендикулярный к ним **самый короткий вектор** обратной решетки  $H_{01}$  с соответствующим ей узлом на конце. Аналогично плоскостям (111) и (211) соответствуют перпендикулярные к ним векторы  $H_{11}$  и  $H_{21}$  с их собственными узлами обратной решетки на концах. Все эти узлы составляют определенный узловой ряд обратной решетки. Важнейшим выводом этого геометрического построения является следующее: **любой узел обратной решетки, которым заканчивается соответствующий ему вектор, символизирует набор параллельных атомных плоскостей прямой решетки, к которым этот вектор перпендикулярен.**

Дифракционная картина лучей, рассеянных образцами в рентгеноструктурном анализе (РСА) в несколько искаженной, а реже в неискаженной форме фиксируется фотопленкой в т. наз. фотометодах, или с помощью счетчиков рентгеновских квантов в методах дифрактометрических. Рассеянные лучи имеют дискретный характер, т. е. роаспространяются в определенных направлениях в пространстве, которые называются **дифракционными направлениями**.

С целью определения таких направлений предпримем еще одно геометрическое построение, т. наз. **построение Эвальда** (рис.107). Первичный рентгеновский луч (X-Ray) в точке А встречает набор параллельных плоских сеток структуры с межплоскостным расстоянием  $d_{hkl}$  под углом  $\theta$ . Луч, отраженный такой совокупностью плоских сеток, распространяется не в каком-то направлении, а только в определенном - **дифракционном** (направлении AS

под углом  $2\theta$  к первичному). Построение Эвальда поясняет, какое это направление. Из точки А нормально к набору этих плоскостей расположен вектор  $\mathbf{H}_{hkl}$  обратной решетки с соответствующим ее узлом  $P_{hkl}$  на конце. Через точки А и Р проведем круг радиусом  $R=1/\lambda$ . Это будет сечение соответствующего шара — т. наз. сферы Эвальда листом бумаги. Поскольку точка Р лежит на круге, треугольник ВРА — прямоугольный с прямым углом Р. Понятно, если вектор  $\mathbf{H}$  перпендикулярен атомной плоской сетке и в то же время нормален ко второму катету ВР, то этот катет будет параллелен набору аналогичных плоских сеток. Отсюда угол данного треугольника при вершине В равняется  $\theta$ . Поскольку гипотенузой этого прямоугольного треугольника является диаметр круга, равный  $2/\lambda$ , получаем выражение

$$\sin\theta = \mathbf{H} / (2/\lambda), \quad \text{откуда} \quad \mathbf{H}\lambda = 2 \sin\theta.$$

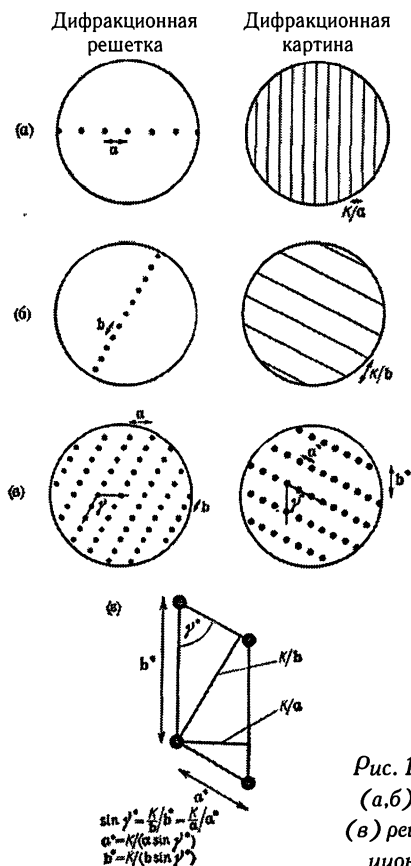


Рис. 105. Связь одно- (а, б) или двумерной (в) решетки с дифракционной картиной

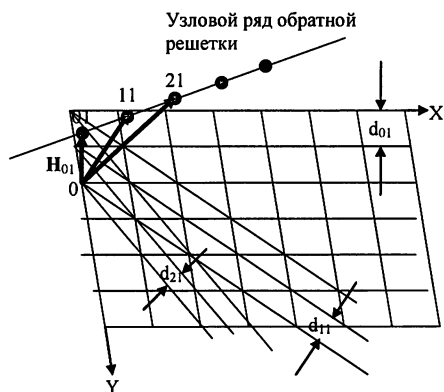


Рис. 106. Построение узлового ряда обратной решетки

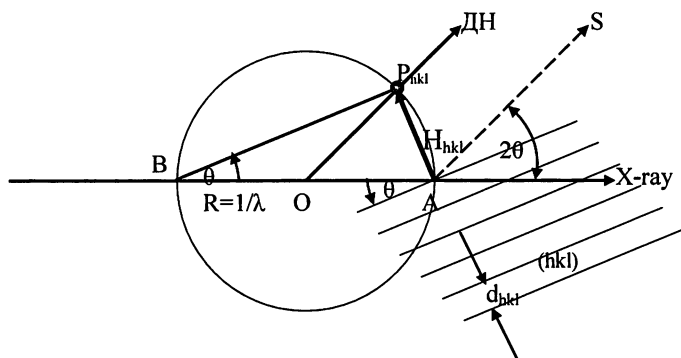


Рис. 107. Построение Эвальда для вывода интерференционного уравнения и закона Вульфа-Брэгга

При подстановке  $1/d$  вместо  $H$  получаем формулу  $\lambda = 2d \sin\theta$  известного закона Вульфа-Брэгга для рентгеновского дифракционного отражения первого порядка. В общем случае

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

где  $n$  - порядок отражения.

Закон удобно представлять в векторной форме как

$$\mathbf{X} - \mathbf{S} = \mathbf{H}_{hkl}.$$

Это выражение *интерференционного уравнения вектора обратной решетки, который равняется разности векторов первичного и дифракционного рентгеновских лучей.*

Легко показать, что, если в треугольнике ВАР угол РВА =  $\theta$ , то угол АОР =  $2\theta$ , т.е. отрезки ОР и AS параллельны. Они и характеризуют направление, в котором реализуется дифракционный луч. При этом необходимо подчеркнуть, что вышеуказанные соотношения справедливы только в случае прямоугельности треугольника ВАР, т.е. тогда, когда узел обратной решетки оказывается на поверхности сферы Эвальда. Поэтому эта сфера называется *сферой отражения*. В любой момент, когда в процессе облучения кристалла рентгеновским лучом узел обратной решетки оказывается на поверхности сферы отражения, из центра сферы в этот узел распространяется дифракционный луч рентгеновского отражения. Ясно, что с ростом длины волны первичного рентгеновского луча радиус сферы отражения будет уменьшаться, и количество узлов обратной решетки, потенциальных к выходу на поверхность сферы, сократится. С другой стороны, число положений отражения, т. е. реализации дифракционных лучей не является бесконечным. Оно лимитируется *сферой ограничения* (рис.108), радиус которой вдвое боль-



ше, чем радиус сферы отражения. Дело в том, что вектор обратной решетки с приближением угла отражения  $\theta$  к  $90^\circ$  при одновременном приближении  $\sin\theta$  к единице приближается к значению  $H_{\max} = 2/\lambda$ , что очевидно из интерференционного уравнения. Становится понятным, что при уменьшении длины волны первичного рентгеновского луча дифракционная картина становится гуще.

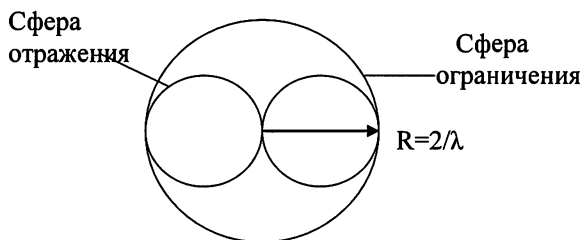


Рис. 108. Сопоставление сферы отражения и сферы ограничения.

Каким же условиям с точки зрения структурных характеристик кристалла и частотно-волновых параметров первичного излучения должны отвечать возможности возникновения дифракционных лучей? На рис. 109 показан одномерный кристалл (в виде обыкновенного ряда атомов одного сорта в направлении координатной оси X), который облучается первичным рентгеновским лучом (X-ray). В результате в дифракционном направлении (ДН) реализуется отражение. Основным условием его реализации является равенство целому числу длин волн разности хода двух лучей от источника излучения до рецептора через соседние атомы A и B, т. е. разности длины отрезков AD-BC, т. к. BD перпендикулярно к AD, а AC — к BC. Два прямоугольных треугольника ADB и ABC обладают общей гипотенузой a. Поскольку угол падения первичного рентгеновского луча  $\alpha_0$ , а угол отражения в дифракционном направлении —  $\alpha_h$ , разность хода

$$\Delta = AD - BC = a \cos \alpha_h - a \cos \alpha_0 = h\lambda.$$

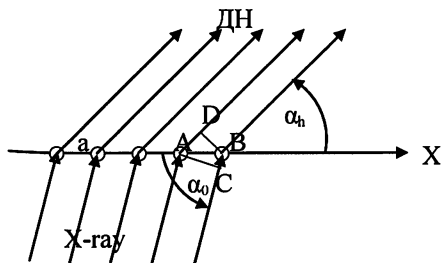


Рис.109. К выводу условия Лауэ возникновения дифракционного луча

Обобщая такой подход на трехмерный вариант, получаем систему уравнений:

$$h\lambda = a(\cos\alpha_h - \cos\alpha_0)$$

$$k\lambda = b(\cos\beta_k - \cos\beta_0)$$

$$l\lambda = c(\cos\gamma_l - \cos\gamma_0),$$

где  $h, k, l$  — целые числа, которыми обозначается разность хода лучей в единицах  $\lambda$  в направлениях вдоль  $X, Y, Z$  в кристалле. Они называются индексами дифракционного луча. Каждое из этих уравнений, которые называются **условиями Лауэ возникновения дифракционного луча**, геометрически выражается в виде соответствующего конуса, образующими которого являются дифракционные лучи (рис. 110).

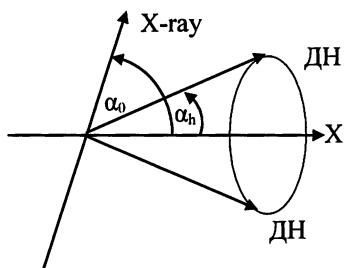


Рис. 110. Геометрический смысл условия Лауэ возникновения дифракционного луча благодаря отражению от ряда атомов структуры вдоль направления  $X$

Для реализации дифракционного направления от трехмерного кристалла необходимо, чтобы *все три конуса с общей вершиной пересекались вдоль только одной прямой*, которая и будет этим направлением (рис. 111). Но если только 2 конуса пересекаются вдоль двух прямых, то три — уже вдоль шести. Более того, направляющие углы  $\alpha, \beta, \gamma$  некоторого направления в кристалле не являются независимыми, и, например, для ортогональной системы:

$$\cos^2\alpha_h + \cos^2\beta_k + \cos^2\gamma_l = 1.$$

Таким образом, пересечение множества троек конусов разнообразных растворов вдоль единичных прямых бывает достаточно редко. Кроме того, поскольку косинусы углов находятся в пределах между  $-1$  и  $+1$ , целые числа  $h, k, l$  должны быть меньшими  $2a/\lambda$ , а длина волны должна быть меньше  $2a$ .

Итак, имеем систему четырех уравнений с заданными  $a, \lambda, \alpha_0, \beta_0, \gamma_0$  и тремя неизвестными  $\alpha_h, \beta_k, \gamma_l$ , которая в общем виде несовместна и решений не имеет.

Для того, чтобы одновременно удовлетворить все три условия Лауэ (преобразовать систему в совместную), используются переменные параметры. Ими могут быть:

- 1) переменная длина волны первичного белого рентгеновского излучения (используется в **полихроматическом методе Лауэ неподвижного монокристалла**);
- 2) переменные направляющие косинусы первичного рентгеновского луча, что достигается движением кристалла в монохроматическом пучке (**методы подвижного кристалла**, т. наз. методы вращения, колебания или рентгенгонометрические), или пользуясь **порошком**, который состоит из бесконечным образом ориентированных микрокристаллитов.

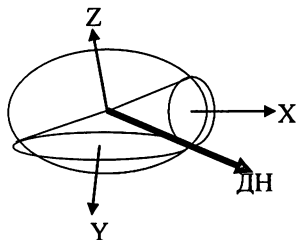


Рис. 111. Геометрическое решение одновременно трех условий Лауэ в виде вектора дифракционного направления (ДН), вдоль которого пересекаются три конуса дифракционных лучей

### 3. Метод порошка

#### **Съемка и расчет дебаеграмм. Индицирование дебаеграмм. Рентгенофазовый анализ**

Рентгеновский метод исследования поликристаллов Дебая-Шерера-Хелла является самым распространенным как наиболее доступный в противоположность монокристалльным методам с определенными трудностями при получении монокристаллов. Его **главными задачами** являются **идентификация веществ** по их дифракционной картине, которую называют **рентгеновским паспортом**, и качественное или количественное **определение фазового состава** образцов. Кроме этого имеется еще целый набор разнообразных специальных задач, которые решаются только этим методом, а также непосредственное **определение кристаллической структуры**. Однако, учитывая, что в этом методе многие отражения (рефлексы) совпадают, невозможно определить индивидуальную интенсивность каждого из них. К сожалению, без этого невозможно установить координаты атомов структуры, т.е. непосредственно определить внутреннее строение веществ за исключением высокосимметричных и некоторых простых среднесимметричных.

В этом методе весьма тщательно растертый порошок наносят тонким слоем на стеклянную нить или капилляр радиусом 0.2-0.4мм с помощью специального клея, который быстро высыхает. В необходимых случаях для предотвращения окисдации или разложения вещества порошок набивают в капилляр внутренним диаметром 0.1-0.3мм и заклеивают по концам. Такой образец помещают в рентгеновскую порошковую камеру Дебая, вследствие чего рентгенограммы порошка обычно называют *дебаетграммами*. Она представляет собой металлический цилиндр с двумя отверстиями для входа и выхода первичного рентгеновского пучка, приспособленный для вращения в нем образца. Фотопленка в виде полосы размещается вдоль всей внутренней цилиндрической поверхности камеры (рис. 113,а).

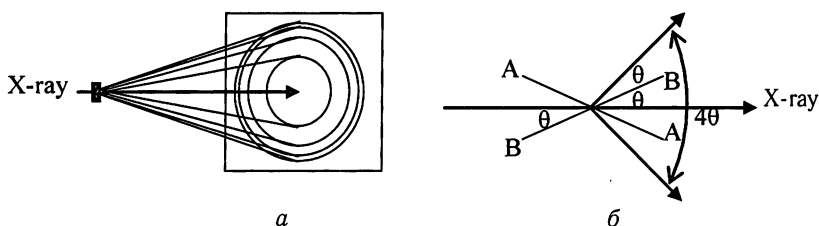


Рис. 112. Схема метода порошка; а) распространение дифракционных коаксиальных конусов с общей осью — первичным рентгеновским пучком; б) угол раствора дифракционного конуса  $4\theta$

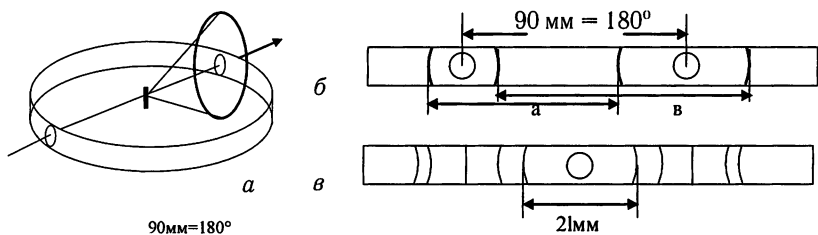
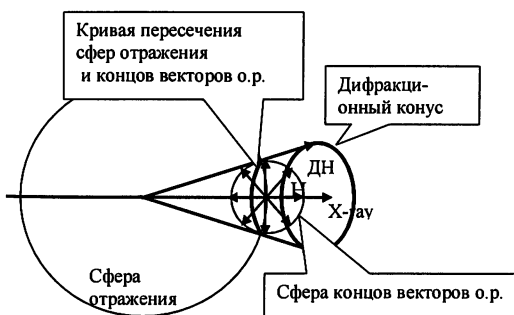


Рис. 113. а) след дифракционного конуса на дебаеграмме; б) асимметричная дебаеграмма; в) симметричная дебаеграмма

Через коллиматор в камеру входит узкий диафрагмированный рентгеновский мономатический луч, который обтекает образец и выходит с противоположной стороны камеры через соответствующее отверстие с фосфоресцирующим под действием луча экраном, на котором хорошо просматривается тень от образца. Пучек лучей встречает множество бесконечно разнообразным способом

ориентированных микрокристалликов образца, в результате чего отражается в дифракционных направлениях. Они распространяются по образующим конусов с общей осью, совпадающей с осью первичного пучка (рис. 112, а). Если от атомной плоскости АА кристалла дифракционный луч отражается под углом  $\theta$ , то среди множества микрокристалликов найдется и такой, у которого есть симметричная ей относительно первичного пучка плоскость ВВ. Суммарный угол раствора конуса будет  $4\theta$  (рис. 112, б). С возрастанием значений индексов отражающих плоскостей дифракционные конусы расширяются вплоть до  $\theta = 45^\circ$  и далее снова сужаются в противоположную сторону в пределах углов  $45^\circ < \theta < 90^\circ$ . Фотопленка пересекает все дифракционные конусы (один из них показан на рис. 113, а), средние части которых представляют рефлексы или линии дебаеграмм. Чаще всего используют симметрическую закладку пленки в камеру и получают дебаеграммы симметричного типа (Рис. 113, в), особенно в процессе исследования фазового состава образца. Однако, для получения более точных данных межплоскостных расстояний пользуются асимметрическим способом закладки (Рис. 113, б).



*Рис. 114. Схема возникновения конуса дифракционного луча в результате пересечения сферы отражения и сферы концов равных векторов обратной решетки*

Почему именно так выглядит дифракционная картина от порошка, станет понятным, если вспомнить, что дифракционный луч выходит из центра сферы отражения в узел обратной решетки, который оказался на ее поверхности. Действительно, в порошке содержится бесконечное количество произвольно размещенных обратных решеток и соответственно их векторов с общим началом их всех в точке выхода первичного рентгеновского луча из сферы отражения. Вместе с этим имеем и множество узлов обратных решеток, коими заканчиваются вектора. Если какой-нибудь узел на конце соответствующего вектора частной обратной решетки оказался на поверхности сферы отражения, тогда найдется еще множество одноименных векторов той же длины в других обратных решетках, а узлы всех из них составят сплошную сферу, которая пересекается со сферой отражения по кругу. Тогда из центра сферы отражения через каждую точку этого круга “сверкнут” дифракционные лучи, которые, очевидно, составят сплошной дифракционный конус дебаеграммы. На рис. 114 показана сфера от-

ражения, окружность концов одноименных по  $hkl$  векторов  $\mathbf{H}$  обратных решеток и дифракционный конус лучей, которые возникли из центра сферы отражения в каждую точку круга ее сечения сферой узлов по концам этих векторов. Таким образом, в совокупности все узлы всех обратных решеток поликристалла представляют собой комплекс концентрических сфер радиусов  $\mathbf{H}_{hkl}$  с общим центром в точке выхода первичного рентгеновского луча из сферы отражения.

Каждая линия дебаграммы удовлетворяет формуле Вульфа-Брэгга  $n\lambda = 2d \sin \theta$ , из которой благодаря постоянной известной длине волны и экспериментально установленным по дебаграмме углам  $\theta$  определяются все межплоскостные расстояния  $d/n$ . Таблица таких межплоскостных расстояний вещества вместе с интенсивностями соответствующих линий, определенными каким-нибудь способом, и представляет его *рентгеновский паспорт*.

Углы отражения дебаграммы устанавливаются непосредственным измерением расстояний  $2l$  между линиями одного и того же дифракционного кольца. Если угол раствора конуса составляет  $4\theta^\circ$ , то, составив пропорцию  $2l/\text{мм} / \pi D_{\text{мм}} = 4\theta^\circ / 360^\circ$  (где  $2l$  - расстояние между линиями одного дифракционного кольца, как показано на рис. 113, в, и  $D$  - диаметр рентгеновской камеры), находим:

$$\theta = \frac{180 l}{\pi D}, \text{ откуда (приняв диаметр камеры за 1 радиан } = 57.3) \theta = l.$$

Таким образом, если камера имеет диаметр 57.3 мм, экспериментальные углы отражения в градусах будут равны половине расстояний между линиями одного дифракционного конуса в мм. Поэтому обычно рентгеновские камеры Дебая имеют диаметр 57.3 мм, а камеры вращения и рентгеновские гониометры имеют цилиндрические кассеты под фотопленку таким же диаметром или в 1.5 (2 или 2.5) раза больше.

Для увеличения точности определения межплоскостных расстояний в практике метода порошка используют как минимум две поправки, обусловленные радиусом образца и нестандартностью диаметра камеры. Дело в том, что отражающей частью цилиндрического образца является только тонкий слой его внешней поверхности. Внутренней массой порошка рентгеновский луч практически целиком поглощается. Этим обязательно вызываются соответствующие отклонения линий дебаграммы от их истинного положения (когда лучи отражались как-бы осью образца) в сторону, противоположную выходу луча. Соответствующая ошибка рассчитывается по формуле

$$\Delta l = \rho(1 + \cos 2\theta), \text{ где } \rho - \text{ радиус образца.}$$

Вследствие различных условий съемки и обработки пленок после экспонирования в камере их длина может отклоняться от 180 мм, как правило в сторону уменьшения, аналогично соответственному отклонению диаметра

камеры от 57.3мм. Эта ошибка устраняется использованием асимметричного метода закладки пленки. Тогда по паре четких дифракционных колец на входе и выходе первичного луча дебаеграммы можно точно установить ее длину. При отклонении этого значения ( $a + b$  на рис. 114,б) от 180мм вводится соответствующая поправка:  $\theta_{\text{теор.}} = \theta_{\text{изм.}} [180/(a+b)]$ .

Все ошибки уменьшаются при приближении углов  $\theta$  к  $90^\circ$ . Общая формула определения ошибки при любых методах закладки пленки

$$\Delta d/d = \Delta \theta \cot \theta,$$

откуда понятно, что с возрастанием углов  $\theta$  до  $90^\circ$  ошибки измерений стремятся к нулю. Поэтому для более точного определения параметров ячейки пользуются только “задними” линиями дебаеграмм.

Для получения максимально точных результатов используют метод съемки образца с эталоном. Снимаются две дебаеграммы — чистого образца (для сопоставления с эталонной дебаеграммой и подбора такого эталона, линии дебаеграммы которого как можно меньше совпадали бы с линиями дебаеграммы исследуемого образца) и его смеси с порошком эталонного вещества с надежно установленными параметрами (это, как правило, NaCl, SiO<sub>2</sub>, Ge и др.). С помощью графика, построенного по данным  $\Delta \theta = f(\theta_{\text{изм.}})$ , где  $\Delta \theta = \theta_{\text{теор.}} - \theta_{\text{изм.}}$ , вносятся поправки для всех линий дебаеграммы. При этом используются только те линии эталона, которые не совпадают с линиями образца.

По окончательно установленным углам  $\theta$  рассчитываются (или берутся из справочников, например, И.Недома. Расшифровка рентгенограмм порошков. М., Металлургия, 1975; Л.И.Миркин. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. Под ред. Я.С.Уманского. М., Физматгиз, 1961.) межплоскостные расстояния (или  $1/d^2$ ) или значения  $\sin^2\theta$  всех линий дебаеграммы.

Обычно дебаеграммы снимают на фильтрованном излучении, но при отсутствии фильтра можно, пользуясь соотношениями длин волн  $\alpha$ - и  $\beta$ -излучения, достаточно четко разделить  $\alpha$ - и  $\beta$ -линии. Пример расчета порошкограммы образца пирита (FeS<sub>2</sub>) приведен в Табл. 18.

Таблица 18

Результаты расчета порошкограммы FeS<sub>2</sub> (K- Cr)

I	Sin <sup>2</sup> θ	d/n	(hkl) <sub>α</sub>	(hkl) <sub>β</sub>	I	Sin <sup>2</sup> θ	d/n	(hkl) <sub>α</sub>	(hkl) <sub>β</sub>
2	0.1140	3.39		111	6	0.5349	1.566	222	
5	1331	3.14	111		8	5808	1.503	320	
4	1452	3.01		200	9	6251	1.449	321	
9	1786	2.711	200		2	7041	1.365		331
2	1840	2.668		210	2	7386	1.333		420

9	2230	2.425	210		1	7590	1.315	322	
8	2676	2.214	211		2	7767	1.300		421
4	2958	2.107		220	1	8037	1.278	330	
8	3571	1.917	220		1	8150	1.269		332
6	4063	1.798	300	311	9	8492	1.243	331	
1	4443	1.719		222	10	8929	1.212	420	
1	4791	1.655		320	10	9370	1.183	421	
10	4913	1.633	311		8	9810	1.156	332	
3	5166	1.593		321					

Определив межплоскостные расстояния  $d/h$  или  $\sin^2\theta$  для всех линий дебаграммы, т.е. соответствующих атомных плоскостей, переходят к ее **индцированию**. В основе этой процедуры лежит использование т. наз. квадратичных формул, которые связывают параметры ячейки и индексы линий с межплоскостными расстояниями, а при использовании  $\sin^2\theta$  — еще и с длиной волны излучения. В Табл. 19 сведены соответствующие квадратичные формулы.

Таблица 19

### Квадратичные формулы для рентгеновского анализа веществ

Сингония	$1/d^2$	$\sin^2\theta$
Кубическая	$(h^2+k^2+l^2)/a^2$	$\lambda^2(h^2+k^2+l^2)/4a^2$
Гексагональная	$4(h^2+hk+k^2)/3a^2 + l^2/c^2$	$\lambda^2(h^2+hk+k^2)/3a^2 + \lambda^2 l^2/4c^2$
Тетрагональная	$(h^2+k^2)/a^2 + l^2/c^2$	$\lambda^2(h^2+k^2)/4a^2 + \lambda^2 l^2/4c^2$
Ромбическая	$h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2$	$\lambda^2/4(h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2)$
Моноклиная	$(h^2/a^2 + l^2/c^2 - 2hl\cos\beta)/\sin^2\beta + k^2/b^2$	$\lambda^2/4d^2$
Триклинная:		
$1/d^2 = \frac{(h^2/a^2) \sin^2\alpha + (k^2/b^2) \sin^2\beta + (l^2/c^2) \sin^2\gamma + 2hk/ab (\cos\alpha \cos\beta - \cos\gamma)}{1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha \cos\beta \cos\gamma} +$ $\frac{2kl/bc (\cos\beta \cos\gamma - \cos\alpha) + 2hl/ac (\cos\alpha \cos\gamma - \cos\beta)}{1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha \cos\beta \cos\gamma}$		

Проще всего индцируются дебаграммы кубических веществ вследствие простоты квадратичной формулы. Поскольку произведение  $d^2(h^2+k^2+l^2)=\text{const}$  и равно  $a^2$ , то

$$a = d \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)},$$

при известных экспериментальных межплоскостных расстояниях легко найти и суммы соответствующих квадратов индексов, и сами индексы, после чего



рассчитывается период  $a$  решетки. Рентгенограммы других сингоний индицируются несколько сложнее, что обусловлено большей сложностью квадратичных формул, но при компьютерной обработке материала индицирование, расчет и уточнение параметров ячейки выполняются достаточно просто.

По результатам индицирования определяется тип решетки Бравэ. Для веществ с **примитивной** решеткой сумма квадратов индексов линий — **натуральный ряд** чисел за исключением тех, которые не являются суммой трех квадратов (7, 15, 23, 28, 31...). Для **объемноцентрированных** решеток — это **только четные** числа (2, 4, 6, 8...), а для **границентрированных** — ряд — 3, 4, 8, 11, 12, 16, 19, 20, 24..., т. е. суммы квадратов **индексов**, которые или **все четные**, или — **все нечетные** (ноль считается четным числом). Нетрудно запомнить такой ряд, учитывая, что его числа периодически отличаются от предыдущих на 1, 4, 3 (Рис. 115). В нашем примере (Табл. 18) пирит кристаллизуется в примитивной решетке.

После индицирования рентгенограммы, используя наиболее четкие ее линии, по квадратичной формуле рассчитываются параметры ячейки. Для пирита по линиям 331, 420, 421, и 332 получаем  $a = 5.421 \pm 0.003 \text{ \AA}$ . При наличии компьютерного программного обеспечения индицирование и расчеты параметров ячейки — рутинная работа.

Начальный анализ дебаеграммы завершается расчетом **числа атомов в ячейке** и теоретической плотности. **Количество формульных единиц  $N$  в элементарной ячейке** рассчитывается по формуле

$$N = \rho V / Mm,$$

где  $\rho$  — экспериментальная плотность вещества ( $\text{г/см}^3$ );

$V$  — объем ячейки ( $\text{\AA}^3$ );

$M$  — молекулярная масса вещества (г);

$m$  — масса протона ( $1.66 \cdot 10^{-24} \text{ г}$ ).

$$\text{Для FeS}_2 \quad N = \frac{5.016 \cdot 5.421^3 \cdot 10^{24}}{120.082 \cdot 1.66 \cdot 10^{24}} = 4.00,$$

т.е. примитивная ячейка Бравэ содержит 4 формульных единицы, или 4 атома железа и 8 атомов серы.

**Теоретическую** (или т. наз. **рентгеновскую**) **плотность  $\rho_R$**  рассчитывают по формулам:

$$\rho_R = NMm/V = MN/AV,$$

где  $A$  — число Авогадро  $= 6.023 \cdot 10^{23}$ :  $\rho_{\text{FeS}_2} = 120.082 \cdot 4 / 5.421^3 \cdot 6.023 = 5.02 \text{ г/см}^3$ .

Рентгеновский метод порошка дает возможность идентифицировать вещество по его рентгенометрическим данным с использованием соответствующих справочников, например “Рентгенометрический определитель минералов” В.И. Михеева или картотеки ASTM (American Society for Testing and Materials). Не менее

ценной является возможность при помощи дебаграмм проводить *рентгеновский фазовый анализ (РФА)* образцов, потому что на одной порошкограмме содержатся рефлексы всех фаз. В результате получаем информацию о составе смеси или о чистоте индивидуального вещества. Кроме того, по данным рассчитанных периодов решеток образцов в области твердых растворов можно устанавливать их границы, т. к. эти периоды в однофазных областях закономерно изменяются, а в гетерофазных они постоянны и равны граничным значениям. Построив график зависимости периода решетки от процентного содержания компонента, устанавливаются границы твердых растворов.

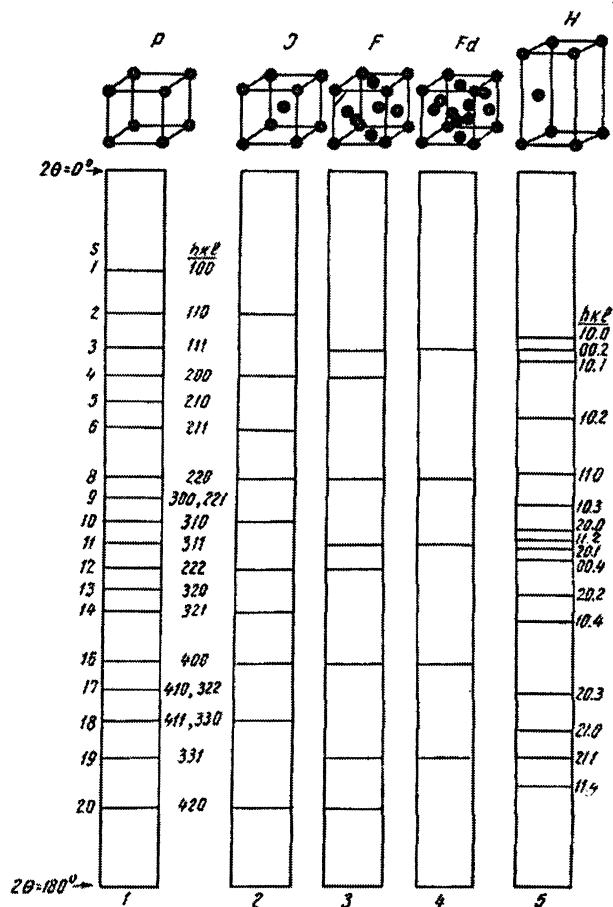


Рис. 115. Примеры схематических рентгенограмм веществ разной симметрии: кубическая примитивная (1), объемно-центрированная (2), гранецентрированная (3), типа алмаза (4), гексагональная плотная (5)

## 4. Методы монокристалла

### Полихроматический метод Лауэ неподвижного монокристалла

Лауэграммы и эпиграммы. Типы симметрии лауэграмм.

Классы кристаллов Лауэ.

Закон центросимметричности Фриделя

Этот метод исследования кристаллической структуры вещества - главный **для определения симметрии кристалла**, т.е. количества и содержания в нем элементов симметрии. Кроме того он применяется **для ориентации кристаллов**, т.е. для определения пространственного размещения в неограниченных образцах плоскостей и осей симметрии, а также для установления совершенства кристаллического образца, наличия двойника или сростка.

В этом методе используется белый рентгеновский спектр, т.е. условия Лауэ удовлетворяются благодаря выбору самим кристаллом необходимой для этого длины волны в пределах белого спектра. В обычной практике используются совершенные монокристаллы размерами 0.1-0.3 мм. Они под бинокулярной лупой наносятся специальным клеем на кончик стеклянного капилляра длиной 4-5мм, который, в свою очередь, закрепляется в гониометрической головке (Рис. 116, F). Она дает возможность вращать кристалл (С) вокруг трех взаимно перпендикулярных осей. Головка размещается в камере Лауэ таким образом, чтобы диафрагмированный параллельный первичный рентгеновский пучок (Р) диаметром 1-1.5мм проходил через кристалл. Дифракционные лучи от кристалла распространяются во все стороны в телесном угле  $360^\circ$  и подсекаются установленной *за кристаллом* нормально к первичному лучу плоской кассетой Н с фотопленкой (так получают *лауэграммы*, которые представляют собой снимки кристалла *на прохождение*), или *перед ним* (S-для получения *эпиграмм*, т.е. снимков *на отражение*). В центр кассеты для лауэграмм наклеивают тонкий кусочек свинца (К), который поглощает первичный пучок и предотвращает почернение пленки в центре.

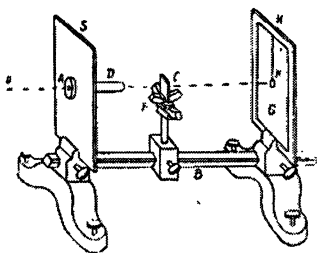


Рис. 116. Метод Лауэ исследования неподвижного монокристалла

Дифракционная картина на рентгенограммах Лауэ имеет вид сосредоточенных на кривых второго порядка (эллипсы, параболы, гиперболы) отдельных пятен — дифракционных рефлексов (Рис.117,а). При этом, если в процессе съемки некое важное направление в кристалле, например ось  $n$ -го порядка, совпадет с осью первичного пучка, дифракционная картина рентгенограммы также будет иметь симметрию соответствующего порядка (рис.117,б).

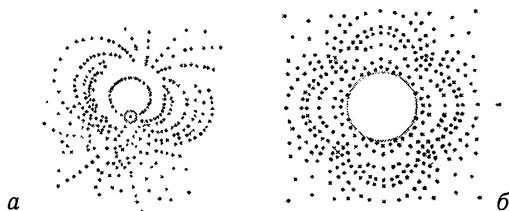


Рис. 117. Лауэграммы: а) неориентированного монокристалла; б) ориентированного вдоль оси 4 порядка монокристалла

Дифракционная картина рентгенограмм Лауэ обусловливается попаданием узлов обратной решетки на сферу отражения. Однако, в этом методе работает белый спектр излучения (рис.96). Поэтому кристалл в пределах между коротковолновой границей спектра и наибольшей длиной волны (но еще такой, что в состоянии создать интенсивный дифрагированный пучок) как — бы сам подбирает себе такую, которая удовлетворяет закону Вульфа-Брэгга. Фактически имеется бесчисленное множество сфер отражения с радиусами в пределах  $1/\lambda_{\min}$  и  $1/\lambda_{\max}$  (рис.118).

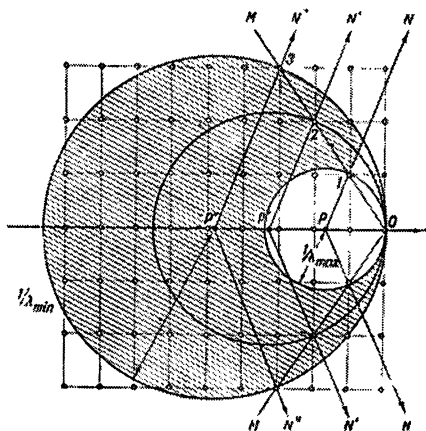


Рис. 118. Узловая сетка обратной решетки кристалла в области сфер отражения переменного радиуса

Узлы обратной решетки 1, 2, 3 одного и того же узлового ряда лежат на поверхности сфер отражения с центрами в точках Р, Р' и Р'', откуда в названные узлы устремляются дифракционные лучи. Другими словами для трех атомных плоскостей кристалла, которые символизируются этими узлами, имеем лишь один составной дифракционный луч в направлении PN. Очевидно, с увеличением напряжения на трубке радиус максимальной сферы отражения вырастет, а число потенциальных к отражению узлов обратной решетки соответственно возрастет. Также понятно, что если бы рентгеновский спектр располагался в видимой области, дифракционная картина Лауэ была бы представлена разноцветным ансамблем.

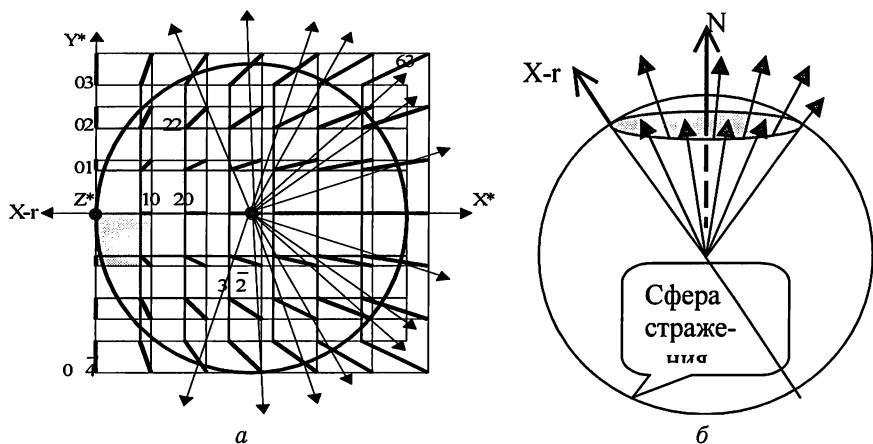


Рис. 119. а) Возникновение дифракционного конуса в методе Лауэ. Переменная узловая плоскость, параллельная  $X^*Y^*$ , где показаны узловые отрезки 01, 02, 03, 10, 20, 22, 63, 04, 32. б) Тот же конус при наблюдении вдоль оси  $OY^*$

Чтобы объяснить форму кривых размещения дифракционных пятен на рентгенограммах, представим себе такую узловую сетку обратной решетки, которая бы одновременно удовлетворяла различным длинам волн в пределах  $\lambda_{\min}$  и  $\lambda_{\max}$ , но на фоне сферы отражения постоянного радиуса. Тогда вместо точечного узла обратной решетки будем иметь геометрическое место таких же точек между соответствующими положениями узлов для двух решеток, которые отвечают  $\lambda_{\min}$  и  $\lambda_{\max}$  (рис. 119, а). Здесь одна узловая сетка - с малой петлей, вторая (затененная) - с несколько большей. Поверхность сферы отражения будет теперь пересекаться не точечными узлами решетки (за исключением совпадающего с ее началом), а отрезками. Из центра сферы по образующим соответствующих конусов через точки пересечения поверхности сферы с этими узловыми отрезками пойдут дифракционные лучи.

На рис. 119,б показана ось N зоны отражающих плоскостей (001), параллельная оси  $Z^*$  обратной решетки. Ось N в то же время является осью дифракционного конуса, одну из образующих которого представляет первичный рентгеновский луч. В зависимости от раствора дифракционного конуса, т.е. от величины угла  $\Psi$  между этим лучом и осью зоны отражающих плоскостей, дифракционные лучи дадут на пленке пятна, расположенные по эллипсам ( $0^\circ < \Psi < 45^\circ$ ), параболе ( $\Psi = 45^\circ$ ) или гиперболам ( $45^\circ < \Psi < 90^\circ$ ) (Рис. 120а, б).

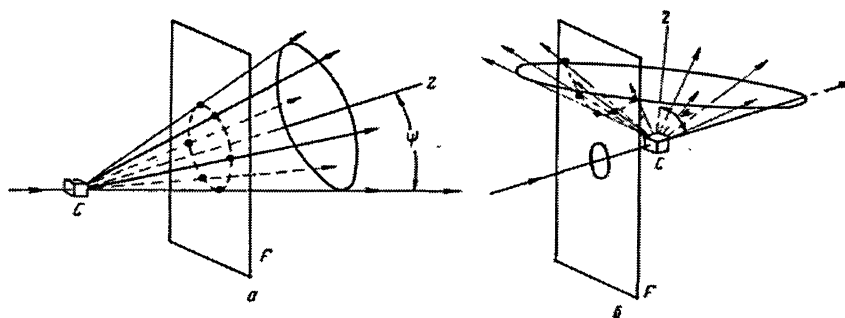


Рис. 120. Возникновение дифракционных пятен в виде эллипса (а) или гипербола (б) на рентгенограммах в методе Лауэ

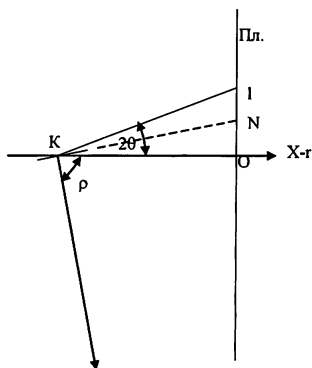


Рис.121. Связь между верхней точкой эллипса лауэграммы и углами  $\theta$  и  $\rho$

На рис.121 дифракционный луч KI дает на пленке пятно в верхней точке эллипса. Угол  $\angle OKI = 2\theta$ . Прямая под углом  $\rho + \theta = 90^\circ$  к атомной плоскости кристалла, которая дает отражение, направлена в точку гномостереографической проекции в плоскости пленки. Таким образом по лауэграмме, во-первых, можно построить гномостереографическую проекцию

отражающих плоскостей кристалла, и, во-вторых, определить угол  $\theta$ , равный углу полураствора дифракционного конуса. Если ось KN соответствующей зоны совпадает с важным направлением в кристалле (ось симметрии), то можно повернуть его на угол  $\theta$  в сторону первичного рентгеновского луча и тем самым совместить с ним направление KN. Для этого достаточно рассчитать угол  $\theta$ , зная соотношение

$$OI / KO = \operatorname{tg} 2\theta,$$

где KO — известное расстояние между кристаллом и пленкой.

Таким образом, доворачивая кристалл на соответствующие углы, совмещаем важные направления в кристалле с первичным лучем и снимаем лауэграммы, устанавливая наличие тех или иных элементов симметрии, потому что дифракционная картина лауэграмм имеет ту же симметрию. Всего существует 10 типов симметрии лауэграмм, содержание которых понятно из рис. 122.

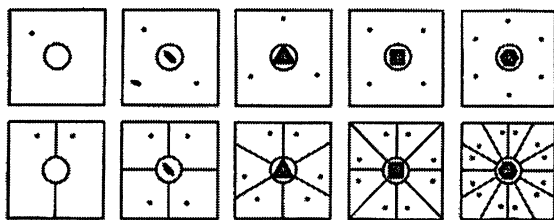


Рис. 122. Типы симметрии лауэграмм

Так последовательно устанавливается весь необходимый для исследования класса симметрии кристалла набор его элементов симметрии. Но, к сожалению, в методе Лауэ действует закон *центросимметричности Фриделя*, благодаря которому *дифракционная картина Лауэ всегда центросимметрична* безотносительно к истинному наличию или отсутствию центра симметрии в структуре исследуемого кристалла. Действительно, каждая атомная плоскость структуры активна как-бы обеими своими поверхностями, давая всегда 2 луча  $h\ k\ l$  и  $\bar{h}\ \bar{k}\ \bar{l}$ , которые, очевидно, связаны центром симметрии. Таким образом, вместо, например, определения класса  $mm2$ , к которому принадлежит кристалл, с помощью метода Лауэ установим класс, содержащий дополнительный центр симметрии:

$$mm2 + \bar{1} = mmm.$$

В случае принадлежности кристалла к классу  $4mm$  метод Лауэ даст класс  $4/mmm$  и т.д. Все 32 класса симметрии кристаллов сгруппировываются в 11 классов Лауэ (Табл.20).

### Классы симметрии кристаллов

Сингония	Классы Лауэ	Добавочные классы		
Триклинная	1	1		
Моноклинная	2/m	2	m	
Ромбическая	mmm	222	mm2	
Тригональная	3	3		
	3m	32	3m	
Тетрагональная	4/m	4		4
	4/mmm	422	4mm	42m
Гексагональная	6/m	6		6
	6/mmm	622	6mm	6m2
Кубическая	m3	23		
	m3m	432		43m

### Метод вращения.

Расчет и индифицирование рентгенограмм вращения.

### Метод колебания

Это основной метод рентгеновского исследования кристаллической структуры веществ. Применяется монохроматическое излучение, но для удовлетворения условий Лауэ кристалл как бы купается в луче в состоянии непрерывного вращения или колебания. Главным назначением метода является расчет параметров элементарной ячейки кристалла. На этапе исследования методом Лауэ какая-нибудь кристаллографическая ось кристалла ориентируется перпендикулярно рентгеновскому пучку, но размещается вертикально, т.е. вдоль оси его последующего вращения. Рентгеновская камера Лауэ, приспособленная для вращения и колебания кристалла (РКВ-86), показана на рис. 123.

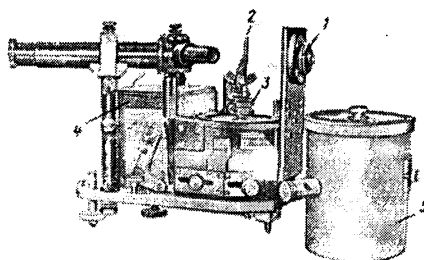


Рис.123.Рентгеновская камера вращения-колебания (1- коллиматорное приспособление для диафрагмирования луча; 2-кристалл на гониометрической головке (3); 4- электродвигатель для вращения головки; 5- цилиндрическая кассета диаметром 86мм =57.3 x 1.5) для пленки, закрытая крышкой с ловушкой первичного луча



Если какая-либо кристаллографическая ось кристалла совмещена с вертикальной осью вращения, набор параллельных узловых плоских сеток обратной решетки вращается вокруг этой оси, которая расположена нормально к ним и проходит через ее начало координат (рис. 124). При этом узлы обратной решетки пересекают поверхность сферы отражения в точках, куда из ее центра вдоль образующих коаксиальных конусов с общей осью, параллельной оси вращения, распространяются дифракционные лучи.

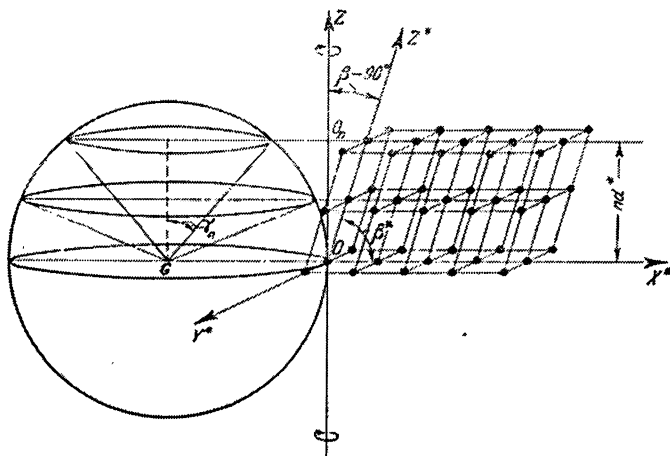


Рис. 124. Возникновение коаксиальных конусов дифракционных лучей, которые оставляют рефлексы на пленке в виде слоевых линий ( $X^*$ ,  $Y^*$ ,  $Z^*$  - кристаллографические оси обратной решетки,  $\beta$ -угол моноклинности прямой ячейки)

Учитывая, что для реализации дифракционного луча выполняется условие Лауэ

$$n\lambda = T(\cos\gamma_n - \cos\gamma_0),$$

а угол  $\gamma_0 = 90^\circ$  (косинус которого равняется нулю), период решетки  $T$  в этом методе рассчитывается по формуле

$$T = n\lambda / \sin\mu,$$

где  $n$  — номер слоевой линии,  $\lambda$  — длина волны монохроматического излучения,  $\mu$  — угол, добавочный до  $90^\circ$  к углу  $\gamma_n$ . Фотопленка, что располагается по внутренней стенке цилиндрической камеры, отсекает несколько дифракционных конусов. В результате на рентгенограмме вращения имеем набор параллельных т. наз. *слоевых* линий, симметрично расположенных сверху и снизу от нулевой слоевой, которая проходит через след первичного пучка (рис. 125).

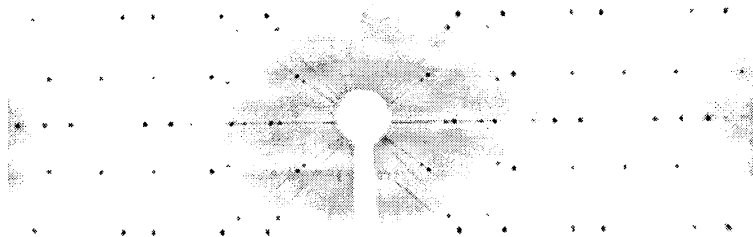


Рис. 125. Рентгенограмма вращения (нефильтрованное излучение)

На рентгенограмме рис.125 хорошо просматриваются нулевая, первая и вторая слоевые динии. Поскольку съемка выполнялась на нефильтрованном излучении, на рентгенограмме размещаются как  $\alpha$ , так и значительно более слабые по интенсивности  $\beta$ — линии. Нулевая слоевая линия содержит  $\alpha$  и  $\beta$  - рефлексы вместе. Измерив расстояние между симметричными одноименными слоевыми линиями и соотнеся его с диаметром кассеты (86мм), получим  $\text{tg}\mu$ , откуда, рассчитав  $\sin\mu$ , рассчитывается период решетки вдоль оси вращения.

После расчетов параметров ячеек рентгенограммы вращения должны пройти **процедуру индицирования**. Простейший метод индицирования — графический с помощью обратной решетки. Рефлексы одной слоевой линии будут индицироваться как  $hk_l$ , где индекс, который отвечает направлению вращения для всех рефлексов один — равный номеру слоевой линии. Например, при индицировании нулевой, первой и второй слоевых линий рентгенограммы вращения кристалла около оси  $Z$  все пятна будут именоваться как  $hk_0$ ,  $hk_1$  или  $hk_2$ . Как хорошо видно из рис.125, пятна рентгенограммы концентрируются не только на слоевых линиях, но и на т. наз. **интерференционных** гантелеподобных кривых. Нетрудно представить, что узлы обратной решетки, которая вращается, размещаются не только в плоских узловых сетках, нормальных к оси вращения, но и вдоль вертикальных узловых рядов, параллельных оси вращения. Такой узловой ряд в процессе вращения решетки вокруг определенной параллельной ему оси очевидно описывает в пространстве цилиндр, следом сечения которого сферой отражения и будет гантель соответствующего раствора. Тогда на одной гантелеобразной кривой все пятна будут индицироваться с одними и теми же  $hk$ , и только индекс  $l$  будет равен номеру слоевой линии, в пересечении гантели с которой располагается рефлекс.

Вектор обратной решетки с ее узлом на конце, который вышел на поверхность сферы Эвальда, в цилиндрической координатной системе можно разложить на две линейные составляющие  $\lambda N_{\perp}$  (равна расстоянию от оси вращения) и  $\lambda N_{\parallel}$  (равна смещению вдоль этой оси) и одну угловую  $\varphi$ , что показано на рис.126.

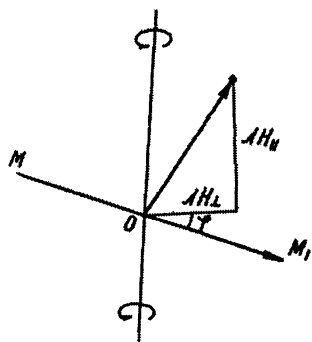


Рис.126. Составляющие вектора обратной решетки  $\lambda H_{\perp}$ ,  $\lambda H_{||}$  и угол  $\varphi$

На рис.127 показана специальная сетка интерференционных кривых, свойства которых описаны выше (т. наз. сетка Бернала, которая рассчитана для рентгенограмм диаметра 86 или 57.3мм). Вдоль ее центральной горизонтальной линии нанесены значения составляющих  $\lambda H_{\perp}$  в пределах от 0 до 2, потому что диаметр сферы отражения равняется  $2/\lambda$ , и тогда максимальное значение  $\lambda H_{\perp} = 2$ . В дальнейшем непосредственно с рентгенограммы с помощью сетки снимаются значения  $\lambda H_{\perp}$  всех рефлексов слоевой линии, которая индицируется. После этого на бумаге в определенном масштабе рисуется узловая сетка, например  $a^*b^*$  обратной решетки для рентгенограммы вращения около оси Z кристалла. Позднее раствором циркуля, равным полученным значениям  $\lambda H_{\perp}$ , через узловую сетку проводятся окружности с центром в начале координат, которые пересекут некоторые узлы обратной решетки с уже известными индексами. Соответствующие рефлексы рентгенограммы имеют те же индексы h и k при общем для всех пятен третьем индексе l (рис.128). Однако, индицирование весьма густых рентгенограмм кристаллов с большой ячейкой и большим числом рефлексов приходится выполнять не графически, а аналитически. При этом нулевая слоевая индицируется как обычная дебаеграмма, но проще, потому что третий индекс уже известен. В основе индицирования ненулевых слоевых — расчет углов отражения  $\theta$  и  $\sin^2\theta$ .

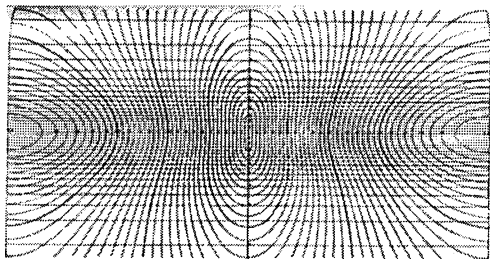


Рис.127. Сетка интерференционных кривых Бернала для индицирования рентгенограмм вращения

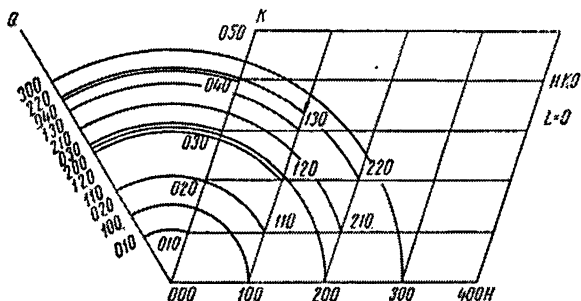


Рис.128. Графическое индцирование нулевой слоевой линии рентгенограммы вращения кристалла около оси Z

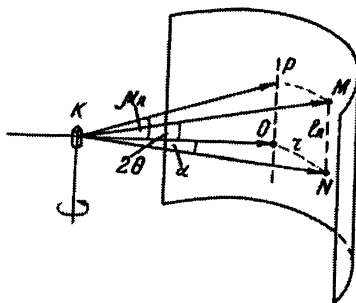


Рис. 129. Соотношения углов  $\mu$ ,  $\alpha$ ,  $\theta$  при съемке на цилиндрическую пленку

На рис. 129 показан дифракционный луч КМ в методе вращения. Первичный рентгеновский луч КО, проекция дифракционного луча на нулевую слоевую КН. По рентгенограмме вращения непосредственно измеряются расстояния  $l_n$  (половинные между симметричными рефlekсами М одноименных слоевых линий) и  $\gamma$  (половинные между симметричными рефlekсами М одной слоевой справа и слева от оси РО). Угол  $\theta$  рассчитывается по формуле сферической тригонометрии

$$\cos 2\theta = \cos \alpha \cdot \cos \mu.$$

Для этого предварительно рассчитываются  $\operatorname{tg} \mu_n = l_n/R$  ( $R = 43$  или  $28.65\text{ мм}$ ) и измеряются  $\gamma$  мм, которые равны углу  $\alpha^\circ$  при стандартном диаметре камеры  $57.3\text{ мм}$ , или  $\alpha = (2/3)\gamma$  ( $=\theta$  для нулевой слоевой). Ниже приведены примеры расчета и индцирования рентгенограммы вращения монокристалла алюминия.

# Расчет периода решетки кристалла Al, снятого в камере РКВ-86 на медном нефiltroванном излучении

№ ш.л.	$2l_n$	$\operatorname{tg} \mu_n = 2l_n/86$	$\cos \mu^{**}$	$\mu_n$	$\sin \mu_n$	$n\lambda$	T
1	35.0	0.407	0.926	22° 08'	0.3765	1.5418	4.08
2	102.0	1.187	0.644	49° 53'	0.7647	3.0836	4.03

$$T_{\text{ср.}} = 4.05$$

\*\* Значения  $\cos \mu$  для индцирования ненулевых слоевых линий

## Индцирование нулевой слоевой линии рентгенограммы вращения кристалла Al

№ рефл.	2r, мм	$\theta = 2r/3$	$\sin \theta$	$\sin^2 \theta$	$h^2 + k^2$	hk0
1	67.0	22.3	0.380	0.144	4	200
2	97.5	32.5	0.539	0.291	8	220
3	148.0	49.5	0.760	0.578	16	400
4	175.0	58.5	0.853	0.728	20	420

## Индцирование ненулевых слоевых линий рентгенограммы вращения кристалла Al

№ сл.л.	№ рефл.	2r, мм	$\alpha = 4r/3$	$\cos \alpha$	$\cos 2\theta$	$\sin^2 \theta = (1 - \cos 2\theta)/2$	$h^2 + k^2 + l^2$	hkl
1	1	48.0	32.0	0.848	0.785	0.107	3	111
1	2	116.0	77.5	0.216	0.200	0.400	11	311
1	3	171.0	114.0	-0.407	-0.377	0.688	19	331
2	1	74.0	49.0	0.656	0.422	0.289	8	202
2	2	118.0	79.0	0.191	0.123	0.438	12	222
2	3	202.0	135.0	-0.707	-0.455	0.728	20	402

Для графического индцирования рентгенограммы сначала на основе полученного периода решетки алюминия рассчитывается период обратной решетки:

$$a^* = \lambda/a = 1.5418/4.05 = 0.38 \text{ о. е. (обратных единиц),}$$

после чего на миллиметровой бумаге вычерчивается узловая сетка обратной решетки в масштабе 1:100, т. е. ребро ячейки квадратной формы (сингония кубическая) будет 38мм. После этого, воспользовавшись сеткой Бернала и сняв значения  $\lambda N_{\perp}$  каждого рефлекса вышеуказанным способом, определяют их индексы.

Если интерференционные кривые, секущие на рентгенограмме вращения все слоевые линии, являются достаточно четкими, можно, проиндицировав только одну слоевую линию, приписать соответственно те же самые индексы рефлексам других слоевых. Более того, имея рентгенограммы вращения вокруг всех кристаллографических осей, можно определить тип решетки Бравэ кристалла без индицирования. В примитивных решетках пятна одной интерференционной кривой располагаются по всем слоевым. Объемноцентрированные и центрированные по плоскостям, параллельным оси вращения, решетки дают пятна только на четных или только на нечетных слоевых линиях (Рис.130).

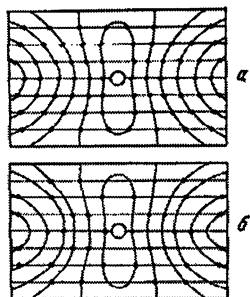


Рис. 130. Схемы рентгенограмм: а) от примитивной решетки; б) от центрированной решетки

Рентгенограммы подвергаются индицированию с целью последующего определения интенсивностей каждого отдельного рефлекса для дальнейшей расшифровки кристаллической структуры. К сожалению, метод вращения, как и метод Лауэ, в этом отношении также имеет свои ограничения. Они выражаются в некоторой многозначности индицирования многих рефлексов за счет того, что для различных из них значения  $\lambda N_{\perp}$  выявляются одними и теми же, т.е. рефлексы с разными индексами попадают в одну и ту же точку рентгенограммы. Примерами для кубических и тетрагональных кристаллов могут стать рефлексы 810 и 740, 710 и 550, 500 и 430, для которых суммы  $h^2 + k^2$  равны. Аналогично для гексагональных и тригональных кристаллов суммы  $h^2 + hk + k^2$  оказываются равными для рефлексов 700 и 530, 910 и 650 и т.п.. Чтобы обойти эти ограничения используют метод колебания кристалла или т. наз. рентгенгонометрические методы.

**Метод колебания** ничем не отличается от метода вращения за исключением того, что вместо полного непрерывного вращения кристалла вокруг кристаллографической оси он вращается около этой оси лишь в пределах нескольких градусов, после чего вращается в противоположную сторону на тот же угол, таким образом фактически выполняя колебательные движения. При

этом получают *рентгенограмму колебания*, где *рефлексы не накладываются один на другого*, потому что сектор пробега составляющих  $\lambda N_{\perp}$  по полю плоской сетки обратной решетки существенно ограничивается вместо полных  $360^{\circ}$ , как в методе вращения. Благодаря этому сокращается и время экспозиции кристалла в камере. Наконец, если плоскости или четные оси симметрии попадают в угловой интервал колебания, этот факт отражается на общем виде рентгенограммы колебания, что наглядно демонстрирует рис. 131. Все остальные приемы обслуживания рентгенограмм вращения и колебания одинаковы.

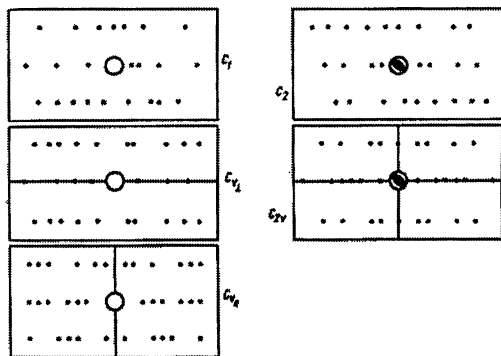


Рис. 131. Возможная симметрия рентгенограмм колебания

## Рентгенгонометрические методы

### Расчет и индентирование вейсенбергограмм

Предназначены для получения т. наз. *дифракционного массива*, т. е. перечня большого числа однозначно проиндентированных рефлексов с экспериментально установленными интенсивностями. Существует множество видов рентгеновских гониометров (прецессионная камера, камера фотографирования обратной решетки, гониометр Саутера и Шибольда, Де Йонга и Боумана, Вейсенберга и др.), из которых остановимся только на использовании гониометра Вейсенберга, как наиболее распространенного в практике рентгеноструктурного эксперимента. Кинематический узел гониометра сконструирован таким образом, чтобы иметь возможность получать т. наз. *развертки слоевых линий* рентгенограммы вращения. При этом одномерное линейное представление слоевой линии трансформируется в двумерное плоское, когда все рефлексы одной слоевой линии, сконцентрированные на ней в одну точку, расходятся по плоскости.

Прибор имеет каретку с горизонтально расположенной на ней кассетой с фотопленкой. Во время экспонирования кристалл вращается синхронно с

движением кассеты до моментов переключения направления их движения на противоположное. Внутри кассеты вставлена также горизонтальная ширма, которая пропускает дифракционные лучи к пленке только от одной слоевой линии (рис.132).

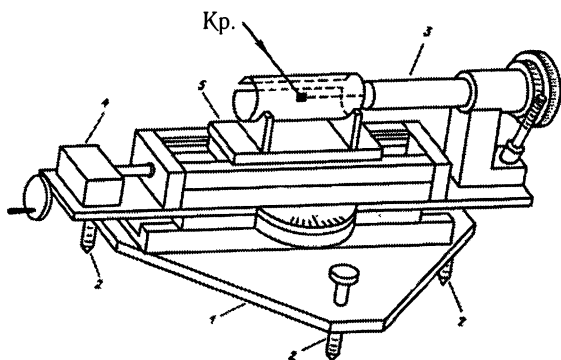


Рис. 132. Гониометр Вейсенберга

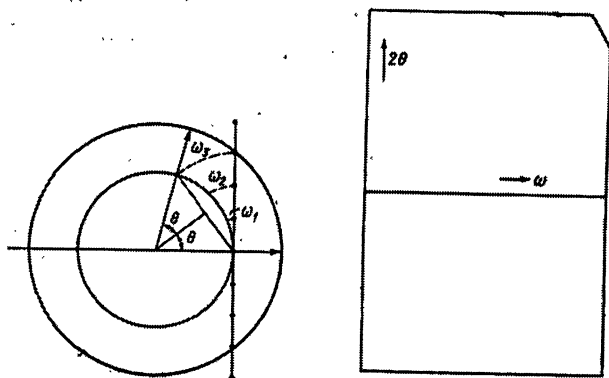


Рис. 133. Выход узла ряда обратной решетки кристалла на сферу отражения при вращении его на угол  $\omega = 2\theta$ , и соответствующие направления на вейсенбергограмме

Поскольку большинство таких гониометров имеют кассету диаметром 57.3мм, то 1мм расстояния вдоль центральной линии вейсенбергограммы соответствует углу  $\theta = 1^\circ$ .

Учитывая, что угловая скорость вращения кристалла и скорость хода кассетки с кассетой соотносятся как 2:1, наклонные осевые прямые линии рентгенограммы соответствуют гипотенузам прямоугольного треугольника с катетами соответствующей длины.



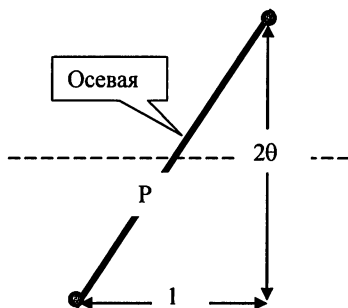


Рис. 134. Схема соотношения угловых и линейных расстояний вейсенбергограммы

Если расстояние между базальными (с двумя нулевыми индексами) рефлексами осевой линии равно  $P$ , очевидно соотношение:  $2\theta/2 = P/(\sqrt{2^2 + 1^2})$ , откуда  $\theta = P/\sqrt{5} = 0.447P$ .

По полученным таким образом углам  $\theta$  для всех базальных рефлексов осевой определяют межплоскостные расстояния  $d$ . Наименьшее их общее кратное (НОК) будет одним из периодов решетки. Если, например, рассчитывается вейсенбергограмма как развертка *нулевой слоевой* рентгенограммы вращения кристалла около оси  $X$ , то на соседних параллельных осевых размещаются базальные рефлексы  $0k0$  и  $00l$ , а в поле между ними — полубазальные типа  $0kl$  (рис. 135). Угловые расстояния между осевыми линиями вдоль  $\omega$  (центральная линия рентгенограммы) отвечают координатным углам  $\alpha$ ,  $\beta$  или  $\gamma$  ячейки (рис. 136). При этом 45мм соответствует углу в  $90^\circ$ , 30мм —  $60^\circ$  и т.п. Для индирования с дальнейшим определением интенсивностей всех рефлексов выбирается т. наз. независимая часть вейсенбергограммы с таким углом, превышающим  $90^\circ$ . НОК набора рефлексов одной осевой, поделенное на  $d$  каждого из них, даст округленное до целого числовое значение соответствующих индексов базальных рефлексов.

Индирование полубазальных рефлексов типа  $0kl$  (при развертке нулевых слоевых) или общего типа  $pk_l$  (при развертке ненулевых) в поле между двумя осевыми осуществляется непосредственно по пересечениям дифракционных кривых (рис. 135) для случаев несложных дифракционных картин, или с помощью построенных узловых сеток обратной решетки (ОР) для густых рентгенограмм. В этом случае для каждого рефлекса определяются 2 координаты:  $x$  вдоль изменения  $\theta$  от центральной линии перпендикулярно к ней и параллельно центральной линии вдоль изменения  $\omega$  от осевой (рис. 137). Значения  $x$  в мм соответствуют углам  $\theta$  в градусах, после чего определяются

$H_\perp = 2\sin \theta$ . Угол  $\varphi^\circ$  поворота узловой сетки ОР до положения отражения и реализации рефлекса, т.е. до выхода узла  $0kl$  на конце вектора  $H_{0kl}$  ОР на сферу отражения,  $\varphi^\circ = 2\gamma$  мм.

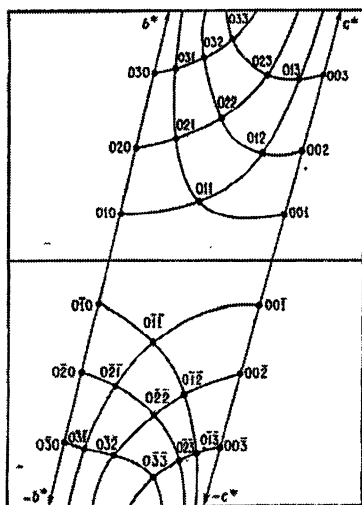


Рис.135. Индексирование развертки нулевой слоевой около оси X

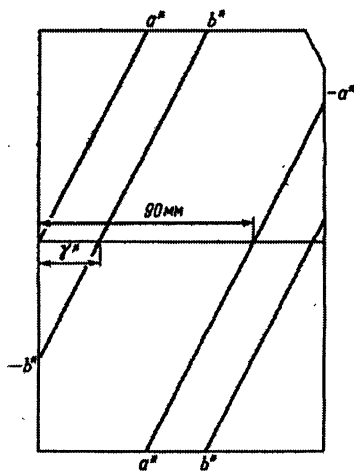


Рис.136. Схема вейсенбергограммы моноклинного кристалла. Показан угол моноклинности  $\gamma^*$  обратной ячейки  $< 90^\circ$ . Угол моноклинности прямой (реальной) ячейки  $> 90^\circ$  всегда принимается дополнительным до  $180^\circ$ .

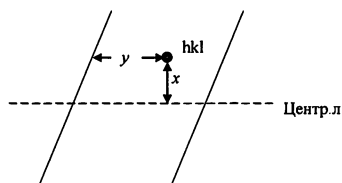


Рис. 137. Определение координат  $x$  и  $y$  рефлекса  $hkl$  вейсенбергограммы

В дальнейшем раствором циркуля радиусом  $H_1$  с центром в начале координат узловой сетки ОР от координатной оси проводят окружность под предварительно рассчитанным углом  $\phi$  и попадают в окрестность соответствующего узла ОР ( в идеальном случае — непосредственно в узел) , символ которого приписывается индицируемому рефлексу. Так индицируются все независимые области разверток всех слоевых рентгенограммы вращения, после чего тем или иным способом определяются интенсивности всех рефлексов. Таким образом получаем дифракционный массив (набор всех проиндицированных рефлексов с соответствующими интенсивностями) кристалла, структура которого исследуется.

## 5. Интенсивности дифракционных лучей

**Факторы интенсивности. Атомный фактор рассеивания. Температурный фактор.**

**Структурная амплитуда и структурный фактор.**

**Угловые факторы. Фактор повторяемости**

Обычно РСА разделяется на 2 этапа:

**1 этап:** на основе анализа дифракционной картины *определение геометрических констант элементарной ячейки* структуры и ее содержимого с точки зрения наличия *числа и сорта атомов* и *определение пространственной или дифракционной группы*;

**2 этап:** на основе анализа интенсивностей дифракционных лучей *определение координат атомов в ячейке и амплитуд их температурных колебаний*.

По способу регистрации дифракционных лучей методы РСА делятся на *фотографические* (интенсивность рефлексов определяется оператором с помощью денситометров или визуально) и *дифрактометрические* (интенсивность определяется счетчиками рентгеновских квантов автоматических дифрактометров, всегда снабженных двумя ЭВМ — управляющей и обрабатывающей дифракционный эксперимент).

Интенсивность каждого дифракционного луча (и соответствующего рефлекса) зависит от природы атомов структуры и их размещения в ячейке друг относительно друга. Общая формула интенсивности описывается следующей функциональной зависимостью от нескольких факторов:

$$I = f(F^2, L, P, A, p), \text{ где}$$

$F^2$  — структурный фактор, который зависит от относительного расположения атомов в ячейке и их температурных колебаний,

$L$  — кинематический фактор Лоренца зависит от характера оборудования рентгеноструктурного эксперимента,

$P$  — поляризационный фактор регламентирует зависимость интенсивности от угла рассеивания,

$A$  — абсорбционный фактор (поглощения),

$p$  — фактор повторяемости.

Она поддается расчету путем суммирования рассеянных атомами волн рентгеновских лучей. Амплитуду результирующего пучка в некотором направлении можно получить, суммируя отдельные волны. Поскольку излучение монохроматическое, разность фаз между двумя рассеянными волнами остается постоянной.

В векторном виде волну можно представить как на рис. 100, и она описывается двумя составляющими  $B = a \sin \alpha$  и  $A = a \cos \alpha$ . Амплитуда  $a = (A^2 + B^2)^{1/2}$ , фазовый угол  $\alpha = \arctg(B/A)$ . Суммирование двух волн показано на рис. 138.

Из оптики хорошо известно, что интенсивность рассеивания электромагнитного луча частицей, размеры которой намного меньше длины волны, не зависят от направления рассеивания (рис. 139, 1). Но если их размеры соизмеримы, интенсивность рассеивания зависит от его направления, существенно уменьшаясь с возрастанием углов рассеивания (рис. 139, 2). При увеличении размера атома этот эффект возрастает. При этом лучи, которые рассеиваются одними электронами атома, интерферируют с лучами, рассеянными другими, во всех направлениях за исключением направления с углом  $2\theta = 0^\circ$ , где все электроны рассеивают в фазе. *Сила рассеивания атомом по отношению к рассеивающей силе одного электрона называется атомным фактором рассеивания или функцией атомного рассеивания (ФАР)  $f$* . С увеличением углов рассеивания значения  $f$  уменьшаются. С целью сравнения  $f$ -факторов (ФАР) разных элементов обычно пользуются их зависимостью от  $\sin \theta / \lambda$  (рис. 140). Видно, что с ростом угла рассеивания для более тяжелых элементов ФАР уменьшаются быстрее. Ионизированные атомы при увеличении или уменьшении зарядов соответственно изменяют свои ФАР. Так, например, катион двухвалентного железа рассеивает с силой, равной силе рассеивания нейтрального хрома (№24), а анион одновалентного брома — аналогично нейтральному криптону (№36). При  $\sin \theta / \lambda = 0$  все электроны рассеивают в фазе, и поэтому значение ФАР нейтрального атома равняется общему числу его электронов, т. е. порядковому номеру  $Z$  элемента.

Температурные колебания атомов существенно размазывают электронную плотность, за счет чего возрастает разность фаз лучей, которые рассеиваются разными частями атомов. В свою очередь это вызывает более резкое уменьшение интенсивности рассеивания с углом отражения. Соотношение между ФАР колеблющегося атома и атома в состоянии покоя  $f_0$ :

$f = f_0 \exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2)$ , где  $B$  — температурный фактор Дебая-Уоллера.

Значения  $B$  различны для разных атомов структуры и в разных направлениях. В первом приближении температурные колебания атомов считают равноамплитудными во все стороны, т.е. в границах некоторой сферы, и тогда фактор  $B$  называют изотропным ( $B_{iso}$ ). В действительности же атом колеблется в пределах эллипса, который обычно описывается 6 составляющими. Физический смысл температурного фактора

$$B = 8\pi^2 \bar{u}_\perp^2,$$

где  $\bar{u}_\perp$  — среднеквадратическое смещение атома от его среднего положения в направлении, нормальном к плоскости отражения. Анизотропные колебания характеризуют симметричным тензором  $U$  с 6 независимыми компонентами,

и среднее значение квадрата амплитуды колебаний в направлении единичного вектора  $\mathbf{l}(l_1, l_2, l_3)$   $\bar{u}^2 = U_{11}l_1^2 + U_{22}l_2^2 + U_{33}l_3^2 + 2U_{23}l_2l_3 + 2U_{31}l_3l_1 + 2U_{12}l_1l_2$ .

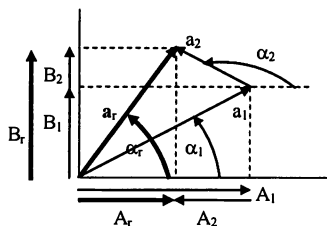


Рис. 138. Суммирование двух волн в результирующую по амплитудам и фазам

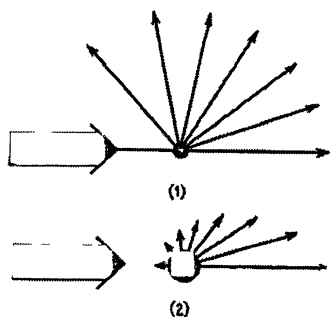


Рис.139.1- Рассеивание волны частицей, меньшей длины волны; 2- частицей, соизмеримой с длиной волны

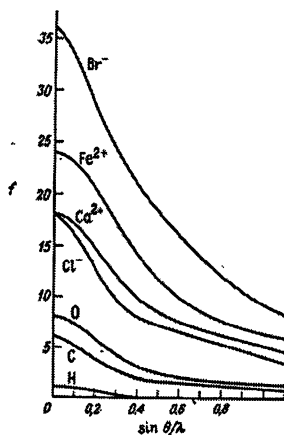


Рис.140. Функции атомного рассеивания в зависимости от  $\sin \theta / \lambda$

На рис.141 показано влияние изотропного колебания на силу рассеяния атомов в структуре алмаза. Под действием температуры рассеивание по интенсивности уменьшается, а при увеличении до определенного значения угла  $2\theta$  практически исчезает.

Нетрудно подсчитать, что при значении изотропного температурного фактора  $B_{iso} = 3.5 \text{ \AA}^2$  отклонение атома от равновесного положения при комнатной температуре  $\bar{u} = 0.21 \text{ \AA}$ .

Луч в дифракционном направлении реализуется за счет суммарной работы всех атомов ячейки. **Величина рассеивания первичного луча в дифракционном направлении всеми атомами элементарной ячейки сравнительно с рассеиванием одним электроном называется структурной амплитудой F.**

Интенсивность рефлекса пропорциональна квадрату структурной амплитуды  $F^2$ , который называется **структурным фактором**. Как было показано выше,  $F^2 = A^2 + B^2$ .

При известных координатах атомов составляющие **A** и **B** структурного фактора для всех рефлексов  $hkl$  рассчитываются как суммы соответствующих компонентов рассеивания для каждого из атомов отдельно:

$$A_{hkl} = \sum f_j \cos \alpha_j, \quad B_{hkl} = \sum f_j \sin \alpha_j,$$

где  $\alpha$  — фазовые углы волн, рассеиваемых атомами. В простейшем случае только двух атомов (рис. 142, а, О-атомы) разность их фаз для рефлекса, например,  $h00$  равняется  $360^\circ h = 2\pi h$  радиан, если эти атомы вдоль координаты  $X$  находятся между собой на расстоянии одной ячейки. Если же расстояние между ними составляет лишь некую долю  $x$  периода решетки (О и Q-атомы), разность фаз будет равна  $2\pi x/a = 2\pi h x/a$  радиан. Дифракционные индексы  $pqr$  упрощенно заменяются индексами  $hkl$  отражающих плоских сеток. Учитывая порядок отражения, их соотношения следующие:  $p = nh$ ,  $q = nk$ ,  $r = nl$ .

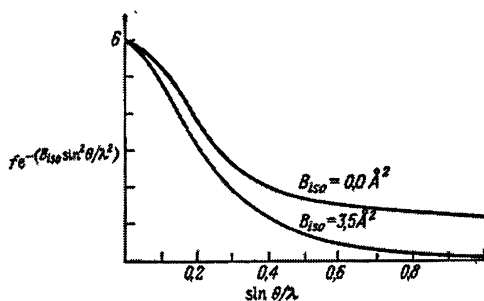


Рис. 141. ФАР углерода в структуре алмаза в зависимости от температуры

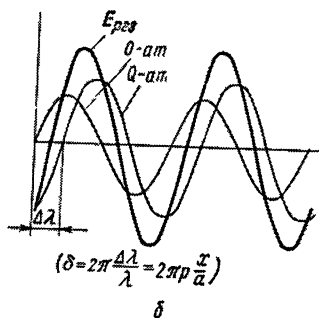
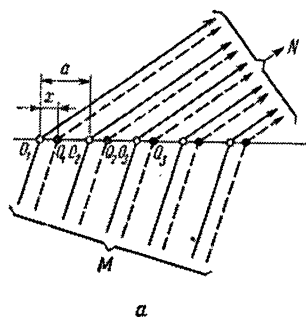


Рис. 142. Разность фаз дифракции от атомов двух сортов. М-фронт первичных волн; N — фронт дифракционных волн. Объяснение в тексте

Обобщая этот случай на трехмерный, разность фаз для двух атомов с координатами 000 и  $h k l$  можно представить в виде:

$$\delta = 2\pi(hx + ky + lz) \text{ радиан.}$$

Окончательно  $A_{hkl} = \sum_j f_j \cos 2\pi(hx + ky + lz)$ ;  $B_{hkl} = \sum_j f_j \sin 2\pi(hx + ky + lz)$ , где суммирование проводится по всем атомам ячейки, а  $f$  соответствует  $\sin\theta/\lambda$  исследуемого рефлекса. Модуль структурной амплитуды  $|F|$  зависит только от относительных положений атомов в ячейке в то время, как ФАР определяется размером атома и углом отражения. Таким образом, структурный фактор в развернутом виде описывается выражением:

$$F_{hkl}^2 = \{[\sum_j f_j \cos 2\pi(hx + ky + lz)]^2 + [\sum_j f_j \sin 2\pi(hx + ky + lz)]^2\} \cdot \exp(-2B \sin^2 \theta / \lambda^2).$$

Отметим, что для centrosимметричных структур фазовые углы равняются только  $0^\circ$  или  $180^\circ$ . Поэтому для них составляющая  $B$  всегда приравнена к нулю, и расчеты ограничиваются только косинусной частью  $A$  амплитуды.

Вместо тригонометрического представления структурной амплитуды чаще ее используют в комплексном виде:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}, \text{ или } F_{\bar{h} \bar{k} \bar{l}} = \sum_{j=1}^N f_j e^{-i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)},$$

$$\text{или сокращенно: } F_{hkl} = e^{i\Phi_{hkl}} \text{ или } F_{\bar{h} \bar{k} \bar{l}} = e^{-i\Phi_{hkl}}.$$

Следует отметить, что  $\delta_j$  — начальная фаза дифракционного луча от атома  $j$ -го сорта, а  $\Phi_{hkl}$  — начальная фаза суммарного дифракционного луча  $hkl$  структуры.

**$P$  — поляризационный фактор Томсона**, учитывает частичную поляризацию отраженного луча в зависимости от угла отражения  $\theta$ :

$$P = 1 + \cos^2 2\theta.$$

Он не применяется, если в эксперименте используется монохроматор.

**$L$  — кинематический фактор Лоренца**, определяется тремя причинами. Во-первых, различные узлы обратной решетки пересекают поверхность сферы отражения с неодинаковой скоростью. При этом интегральная интенсивность дифракционного луча, пропорциональная времени нахождения узла в положении отражения, изменяется обратно пропорционально произведению  $\sin\theta \cos\theta$ . Во-вторых, тогда как полная интенсивность порошковой линии распределена в замкнутом круге пересечения дифракционного конуса с пленкой, измерение интенсивностей рефлексов осуществляется на равных по длине участках линий, диаметры кругов которых с углом  $\theta$  увеличиваются. Этот факт добавляет в интегральную интенсивность рефлекса еще один член, значение которого равняется предыдущему:  $1/\sin\theta \cos\theta$ . Наконец, в-третьих, вероятность того, что семейство некоторых атомных плоскостей структуры окажется в положении отражения, пропорциональна  $\cos\theta$ . В результате

$$L = 1 / (\sin^2\theta \cos\theta).$$

Поскольку оба вышеописанных сомножителя зависят только от угла  $\theta$  отражения, принято произведение факторов  $LP$  обозначать как один *угловой фактор*

$$\varphi = (1 + \cos^2 2\theta) / (\sin^2 \theta \cos \theta).$$

$A$  — *абсорбционный фактор* (поглощения) =  $e^{-\mu r}$ , где  $\mu$  — линейный коэффициент поглощения,  $r$  — радиус образца или длина пути луча в нем. Тогда

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu r}.$$

В практике рентгеноструктурного эксперимента с целью упрощения использования этого фактора образцу придается цилиндрическая или сферическая форма соответствующего радиуса.

$p$  — *фактор повторяемости* используется только в методах порошка и вращения. Он учитывает тот факт, что каждый рефлекс порождается семействами плоскостей, которые параллельны не одной грани соответствующей простой формы, а всем из них. Например, в кубическом кристалле интенсивность отражения типа 100 увеличится 6-кратно за счет одновременной “работы” всех плоскостей, параллельных граням гексаэдра (1 0 0), (0 1 0), (0 0 1), ( $\bar{1}$  0 0), (0  $\bar{1}$  0) и (0 0  $\bar{1}$ ). Рефлексы же 111 будут иметь разные факторы повторяемости в зависимости от точечной группы симметрии кристалла. Так, в группах 23 и  $m\bar{3}$   $p=4$  (число граней тетраэдра), а в группах  $m\bar{3}m$ ,  $\bar{4}3m$  и 432  $p=8$  (число граней октаэдра). В тетрагональной структуре рефлекс 110 (или 100) отвечает грани тетрагональной призмы, которых в простой форме 4. Таким образом, фактор повторяемости для этих рефлексов будет 4 и т.п. Иными словами, *фактор повторяемости равен числу граней соответствующей простой формы.*

## 6. Погасания

### *Дифракционные классы кристаллов*

Весьма часто случается, когда структурная амплитуда некоторых отражений становится равной нулю, в результате чего такой рефлекс не реализуется. Этот факт обуславливается тем, что дифракционные лучи от некоторых атомных плоскостей оказываются в противофазе. Например, на рис. 143 показаны атомные плоскости, параллельные оси  $Z$ , в примитивной (а) и центрированной (б) решетках с равными ячейками. Значения индексов в символе атомных плоскостей определяются числами, которые указывают, на сколько равных частей эти параллельные плоскости делят ребро ячейки (часть I, стр.98). В обоих случаях плоскости (1 1 0) содержат *все атомы*: как те, что находятся в



началах координат каждой ячейки, так и те, что их центрируют. Но плоскости (210) содержат атомы только в началах координат ячеек. Для того, чтобы параллельные им плоскости содержали центрирующие атомы, необходимо число таких плоскостей удвоить за счет «вставных» с символом (420). Для первого случая удовлетворяется закон Вульфа-Брега  $1\lambda = 2d_{210}\sin\theta$ , когда разность хода лучей от двух соседних плоскостей станет равной  $\lambda$ . Во втором случае с вдвое меньшими межплоскостными расстояниями разность хода лучей при той же ориентации кристалла будет  $\lambda/2$ . А это означает, что рефлекс 210 не существует, он погас. *Погасания вызываются наличием вставных атомных плоскостей, которые обуславливаются непримитивностью решеток или наличием плоскостей скользящего отражения или винтовых осей.*

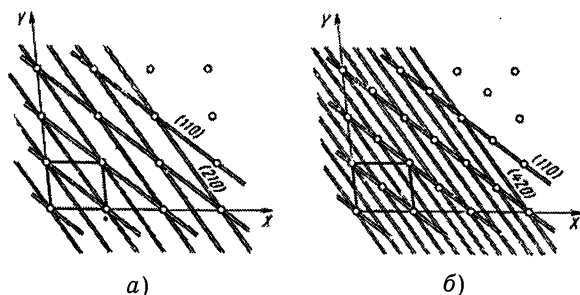


Рис. 143. Атомные плоскости в примитивной(а) и непримитивной(б) решетках

Если решетка примитивна и не обладает указанными выше элементами симметрии, в положении отражения находятся все атомные плоскости, и в наличии имеются все возможные рефлексы  $hkl$ . Погасания отсутствуют. Если она не примитивна, имеем определенный набор погасаний в зависимости от типа решетки Бравэ. Действительно, каждую непримитивную решетку можно трансформировать в примитивную с соответствующим уменьшением объема ячейки (рис. 144).

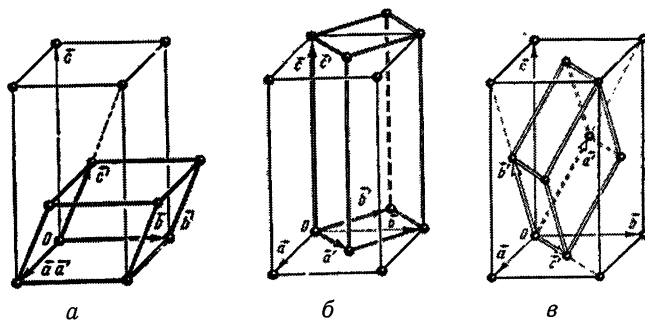


Рис. 144. Соотношения центрированных и примитивных ячеек. Объяснение в тексте

Возьмем объемноцентрированную ячейку с осевыми векторами  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  и построим соответствующую примитивную ячейку со штрихованными векторами  $\mathbf{a}'$ ,  $\mathbf{b}'$ ,  $\mathbf{c}'$  (рис. 144,а). Из рисунка видно, что векторная сумма  $\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c} = 2\mathbf{c}'$ , откуда  $h + k + l = 2l'$ , где  $l'$  — целое число. Таким образом, *условием непогасания рефлекса, обусловленного наличием  $I$  — решетки Бравэ, является четная сумма всех его индексов*. Из рис. 144,б понятно, что в базоцентрированной ячейке, например типа С, осевые векторные соотношения  $\mathbf{a} + \mathbf{b} = 2\mathbf{a}'$ ,  $\mathbf{b} - \mathbf{a} = 2\mathbf{b}'$ ,  $\mathbf{c} = \mathbf{c}'$ , т.е. *базоцентрированная структура дает только такие рефлексы  $hkl$ , где  $k \pm h = 2n$*  (для С-решетки). Третий индекс может быть любым. Наконец, учитывая, что гранецентрированная ячейка является трижды базоцентрированной, из аналогичных векторных соотношений приходим к следующим условиям непогасания (рис. 144,в):

$$\begin{aligned}h + k &= 2n \\k + l &= 2n \\l + h &= 2n.\end{aligned}$$

Это означает, что *все три индекса рефлексов F-решетки могут быть или только четными, или только нечетными числами*, ибо их попарные суммы должны быть только четными. Аналогичным образом, сопоставив ромбоэдрическую примитивную ячейку с трижды большей гексагональной, выводим, что  $h + k - l = 3n$  (или  $h - k + l = 3n$ ), что является *показателем ромбоэдричности гексагональной структуры*.

Вывести условия непогасания рефлексов для разных типов решеток Бравэ можно также, просто подставив координаты соответствующих узлов (например, 000 и  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$  для I-решетки, или 000, 0,  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$  для F-решетки) в формулу структурной амплитуды  $F_{hkl} = \sum \cos 2\pi(hx + ky + lz)$ , где перебрать первые все возможные 8-10 рефлексов. Амплитуды, которые не удовлетворяют вышеуказанным условиям непогасания, выявятся равными нулю.

Если погасания, вызванные непримитивностью решетки, касаются всех отражений, т.е. отражений общего типа  $hkl$ , то *погасания за счет* наличия в структурах *плоскостей скользящего отражения и винтовых осей* касаются только отражений частного типа — *зональных*  $hk0$ ,  $h0l$ ,  $0kl$  (с одним нулевым индексом) или *базальных*  $h00$ ,  $0k0$ ,  $00l$  (с двумя нулевыми индексами). Например, наличие плоскости скольжения типа а, параллельной координатной плоскости ХУ, обусловит погасания рефлексов  $hk0$ , не удовлетворяющих условию  $h = 2n$ , потому что соскальзывание реализуется на  $1/2$  периода решетки вдоль координаты Х (рис. 145, а). В случае наличия плоскости типа b, параллельной предыдущей, соскальзывание реализуется в направлении координаты Y, и условием непогасания такого же рефлекса  $hk0$  будет  $k = 2n$  (рис. 145,б). Если же имеем плоскость типа п (или d) со скольжением на половину (или на четверть) диагонали основания  $ab$  ячейки (рис. 145, в, г), среди зональных рефлексов  $hk0$  останутся только такие, сумма индексов  $h + k$  которых будет равна  $2n$  или  $4n$ .

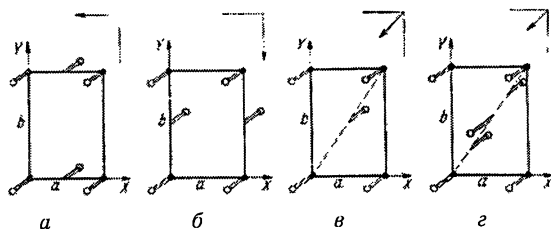


Рис. 145. Плоскости скользящего отражения, которые вызывают погасания рефлексов  $hk0$ . Объяснение в тексте

Погасания вследствие наличия винтовых осей вызываются присутствием в структурах некоторого числа добавочных вставных плоскостей в зависимости от типа винтовой оси. Так, если винтовая ось  $n$ -го порядка (например,  $2_1$ ,  $3_1$ ,  $4_1$ ,  $6_1$ ) размещена параллельно оси  $Z$ , среди отражений типа  $00l$  ( $h00$  или  $0k0$  при их параллельности осям  $X$  или  $Y$ ) будут только такие, в которых  $l = m\pi$ , где  $m$  — целое число.

Правые и левые винтовые оси рентгенографически неразличимы. Заметим, что в высоко- и среднесимметричных структурах двойные винтовые оси вдоль диагоналей основания ячеек погасаний не дают. Все погасания и обуславливающие их условия собраны в Таблице 21.

Таблица 21

### Обусловленность погасаний симметрией кристалла

Типы отражений	Условия не-погасания ( $n$ - целое число)	Обусловленность погасаний	Ячейки и элементы симметричности
$hkl$	$h+k+l=2n$	Объемноцентрированная решетка	I
	$h+k=2n$	Базоцентрированная решетка	C
	$h+l=2n$	Бокоцентрированная решетка	B
	$k+l=2n$	Бокоцентрированная решетка	A
	$\begin{cases} h+k=2n \\ h+l=2n \\ k+l=2n \end{cases}$	Гранецентрированная решетка	F
	$\begin{cases} \{h, k, l - \text{все четные или все нечетные}\} \\ -h+k+l=3n \end{cases}$	Ромбоэдрическая структура в гексагональной установке	R
	$h+k+l=3n$	Гексагональная структура в ромбоэдрической установке	H

hk0	$h = 2n$ $k = 2n$ $h+k=2n$ $h+k=4n$	(001) плоскости скольжения, сдвиг $a/2$ $b/2$ $a/2 + b/2$ $a/4 + b/4$	$a$ (P,B,I) $b$ (P,A,B) $n$ (P) $d$ (F)
h0l	$h = 2n$ $l = 2n$ $h+l=2n$ $h+l=4n$	(010) плоскости скольжения, сдвиг $a/2$ $c/2$ $a/2 + c/2$ $a/4 + c/4$	$a$ (P,A,I) $c$ (P,A,C) $n$ (P) $d$ (F), (B)
0kl	$k = 2n$ $l = 2n$ $k+l=2n$ $k+l=4n$	(100) плоскости скольжения, сдвиг $b/2$ $c/2$ $b/2 + c/2$ $b/4 + c/4$	$b$ (P,B,C) $c$ (P,C,I) $n$ (P) $d$ (F)
hhl	$l=2n$ $h=2n$ $h+l=2n$ $2h+l=4n$	(110) плоскости скольжения, сдвиг $c/2$ $a/2 + b/2$ $a/4 + b/4 + c/4$ $a/2 + b/4 + c/4$	$c$ (P,C,F) $b$ (C) $n$ (C) $d$ (I)
h00	$h=2n$ $h=4n$	[100] винтовая ось, сдвиг $a/2$ $a/4$	$2_1, 4_2$ $4_1, 4_3$
0k0	$k=2n$ $k=4n$	[010] винтовая ось, сдвиг $b/2$ $b/4$	$2_1, 4_2$ $4_1, 4_3$
00l	$l=2n$ $l=3n$ $l=4n$ $l=6n$	[001] винтовая ось, сдвиг $c/2$ $c/3$ $c/4$ $c/6$	$2_1, 4_2, 6_3$ $3_1, 3_2, 6_2, 6_4$ $4_1, 4_2$ $6_1, 6_2$
hh0	$h=2n$	[110] винтовая ось, сдвиг $a/2 + b/2$	$2_1$

Правила погасаний обычно собраны в так называемые "таблицы систематических погасаний", в которых все 230 пространственных групп симметрии сгруппированы по погасаниям в **122 дифракционных класса**. Каждый из них может содержать от одной до 5 пространственных групп. Однозначно по погасаниям определяются только 59 пространственных групп. При наличии в дифракционном классе нескольких из них приходится устанавливать истинную пространственную группу симметрии вещества, используя физические свойства кристаллов, в первую очередь такие, как пьезо- и пирозэффект, невозможные в centrosymmetricных группах симметрии.

## 7. II этап рентгеноструктурного исследования

### *Метод проб и ошибок*

#### Электронная плотность. Проблема начальных фаз и знаков структурных амплитуд

I этап РСА ограничивается определением формы, размеров и содержания элементарной ячейки структуры вещества и заканчивается установлением ее дифракционного класса (а в идеальном случае пространственной группы) на основе анализа систематических погасаний дифракционного массива интенсивностей. Задача последующего II этапа рентгеноструктурного исследования — определение координат атомов в ячейке и амплитуд их температурных колебаний по интенсивностям экспериментального массива отражений. Имея интенсивность каждого отдельного рефлекса  $I \cong F^2$ , можно получить модуль его структурной амплитуды в электронных единицах (э.о.):

$$|F_{\text{экс.}}| = \sqrt{\frac{I}{L P \rho_A}}.$$

Как показано выше, алгебраическая форма структурной амплитуды

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (1)$$

включает координаты атомов и их атомные факторы. Если задаться априорными значениями гипотетических атомных координат, то, сопоставив экспериментальные и рассчитанные по вышеуказанным формулам модули структурных амплитуд, в границах определенного приближения можно расшифровать структуру простейшим **методом проб и ошибок**.

Другой подход к определению структуры основан на утверждении, что электронная плотность в ней распределена непрерывно, а ее максимумы концентрируются в центрах тяжести атомов структуры. Заменяв атомные факторы  $f_j$  амплитудами рассеивания электронной плотностью  $\rho(xyz)$  в бесконечно малом объеме  $dV$ , получим интегральную форму структурной амплитуды

$$F_{hkl} = \int_V \rho(xyz) e^{i2\pi(hx + ky + lz)} dV,$$

где  $V$  — объем элементарной ячейки.

Если электронная плотность  $\varphi(x)$  является непрерывной периодической (повторяется из ячейки в ячейку) функцией, т.е. имеет непрерывную производную, она разлагается в ряд Фурье:

$$\varphi(x) = \sum_{h=-\infty}^{\infty} F_h e^{-i2\pi hx}.$$

Эта формула преобразуется в свою Фурье-трансформу:

$$F_h = \frac{1}{a} \int_x \varphi(x) e^{i2\pi hx} dx.$$

Для трехмерного пространства получим формулу электронной плотности в любой точке структуры с координатами  $xyz$ :

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} e^{-2\pi i(hx + ky + lz)} \quad (2),$$

которая представляет собой тройной ряд Фурье, где коэффициентами являются структурные амплитуды отражений. Поскольку  $f$  с углами отражения уменьшаются, ряд на некоторых максимальных  $hkl$  практически безболезненно обрывают. Уравнения (1) и (2) это две главные формулы РСА. При установленных структурных амплитудах отражений можно определить электронную плотность в любой точке ячейки, т.е. определить кристаллическую структуру. Расчеты электронной плотности проводятся только в симметрически независимых частях ячейки, что существенно сокращает объем расчетов. Так, например, для структуры в пространственной группе  $Pmm2$  расчеты проводятся только для  $1/4$  ячейки ( $x = 0-0.5$ ;  $y = 0-0.5$ ;  $z = 0-1.$ ), а для группы  $Pmmm$  — только для  $1/8$ . При наличии в структуре центра симметрии все атомы описываются координатами как  $x$   $y$   $z$ , так и  $x$   $y$   $z$ . В этом случае формула амплитуды упрощается:

$$F_{hkl} = 2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j \cos 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j),$$

а начальные фазы сводятся к 0 или  $\pi$ , поскольку  $e^{i0} = +1$ , а  $e^{i\pi} = -1$ , т.е.  $F$  будут положительными или отрицательными. Формула электронной плотности тогда трансформируется в

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l S_{hkl} |F_{hkl}| e^{-i2\pi(hx + ky + lz)},$$

где  $S$  — знак структурной амплитуды. При отсутствии центра симметрии в структуре проблема знаков превращается в проблему начальных фаз для каждого рефлекса:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| e^{iD_{hkl}} e^{-i2\pi(hx + ky + lz)}.$$

Таким образом, *главной проблемой РСА является проблема начальных фаз отражений ацентричных структур или проблема знаков структурных амплитуд центросимметричных*. Проблема решается разнообразными способами, основным из которых является получение т. наз. *опорных данных*. Наиболее распространенными способами решения этой задачи является использование межатомной функции Паттерсона или прямых статистических методов определения фаз или знаков амплитуд.

## Метод межатомной функции Паттерсона

В 1937 году Паттерсон предложил при обработке электронной плотности использовать функцию самосвертки, которая называется *межатомной* или *функцией межатомных векторов*:

$$P(u) = \int \rho(x)\rho(x+u)dV ,$$

где  $x$  и  $x+u$  — две точки ячейки, связанные вектором  $u$ , который, последовательно перемещаясь параллельно самому себе, своим началом занимает центры всех минимальных объемов, на которые разбита ячейка. Такая функция обладает двумя *важнейшими свойствами*: во-первых, если считать атомы точечными, произведения векторов всегда дадут нули кроме произведений именно межатомных векторов; во-вторых, совокупность векторов структуры, которые выходят из одного общего начала координат, всегда центросимметрична. Если пространство межатомных векторов описывается координатами  $U, V$  и  $W$ , общая формула функции Паттерсона

$$P_{uvw} = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F_{hkl}|^2 e^{-i2\pi(hU+kV+lW)}$$

имеет вид тройного ряда Фурье, коэффициентами которого являются структурные факторы, а они безотносительно к знакам амплитуд *всегда положительны*. Поэтому удобнее пользоваться тригонометрической формой этой функции:

$$P_{uvw} = \frac{1}{V} \sum_{\substack{hkl \\ \neq 0}} |F_{hkl}|^2 \cos 2\pi (hU+kV+lW) .$$

Из рис. 146, где показано сопоставление максимумов электронной плотности структуры и максимумов ее межатомной функции Паттерсона, видно, что при наличии  $N$  атомов в ячейке структуры соответствующее пространство межатомной функции будет иметь  $N(N-1)$  максимумов. На рисунке соответственно 4 и 12, не считая начального, наиболее “тяжелого”, максимума. Заменив точечные атомы реальными с соответствующей электронной плотностью, найдем еще ряд *особенностей* функции Паттерсона:

пространство этой функции аналогично периодическому пространству электронной плотности структуры; симметрия распределения максимумов функции межатомных векторов аналогична симметрии структуры; более того, для описания симметрии паттерсоновского распределения необходимы только 24 пространственных группы. Существуют таблицы, где для каждой из 230 пространственных групп структур приведен их векторный эквивалент.

мощность максимумов функции Паттерсона равняется произведению мощностей соответствующих максимумов электронной плотности, т.е. просто порядковых номеров элементов.

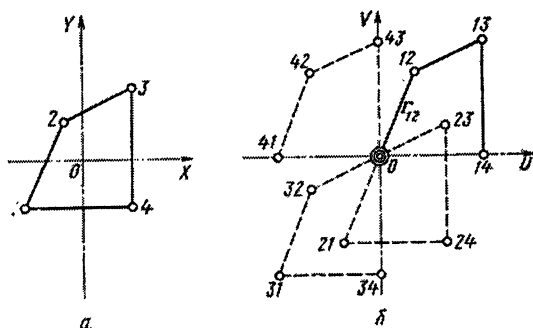


Рис. 146. Гипотетическая 4-атомная структура (а) и карта распределения максимумов функции межатомных векторов (б)

Из векторных диаграмм функции Паттерсона в дальнейшем определяются координаты атомов структуры. Основными методами поиска распределения атомов в ячейке по распределению максимумов функции межатомных векторов являются т. наз. *суперпозиционные*. Суть этих методов заключается в сопоставлении между собой копий паттерсоновского распределения при их совмещении при смещении начала координат одной копии в ближайшие максимумы другой. В результате после нескольких последовательных совмещений копий обязательно выявится контур самой структуры. Поиск атомного распределения по распределению Паттерсона будет наиболее плодотворным, если вещество в своем составе имеет тяжелые атомы, причем в небольшом количестве. Тогда максимумы более легких атомов исчезают на склонах максимумов тяжелых, а рельефными остаются практически только максимумы, отвечающие именно их векторам.



Обычно пользуются одно- или двумерными картами паттерсоновского распределения, или его т. наз. *сечениями Харкера*. Для этого используют базальные или полубазальные отражения типов, например,  $h00$  или  $hk0$ . В случае необходимости получить харкеровское сечение трехмерного паттерсоновского тела, например типа  $U \frac{1}{2} V$ , расчеты необходимо проводить по отражениям  $h2l$  массива. Примеры:

при наличии в структуре зеркальной плоскости симметрии, нормальной к оси  $Y$ , одномерный синтез Паттерсона по отражениям  $0k0$  даст максимум, расстояние от которого до начала координат равно расстоянию, которое отделяет 2 зеркально симметричных атома в структуре; если же вместо такой зеркальной плоскости в структуре имеется плоскость скольжения типа, например,  $c$ , то максимумы выявятся на линии векторного сечения  $0 V \frac{1}{2}$ , для расчета которого должны использоваться отражения  $0k2$ ;

если в структуре имеется обычная двойная ось, параллельная оси  $Y$ , то каждый атом с координатами  $x y z$  имеет симметричный с координатами  $\bar{x} y z$ . Эти атомы дадут соответствующий максимум в паттерсоновском распределении, перпендикулярном оси  $V$ , построенном по отражениям  $h0l$ , и для определения координат  $x$  и  $y$  атомов структуры будет достаточно координаты максимума  $U$  и  $V$  поделить пополам;

у случае замены в структуре оси 2 параллельной осью  $2_1$  пара связанных такой симметрией атомов будет иметь координаты  $x y z$  и  $\bar{x}, y + \frac{1}{2}, \bar{z}$ . Соответствующий вектор в харкеровском сечении паттерсоновского пространства, построенном на основе отражений  $h2l$ , опишется координатами  $U=2x, V=1/2, W=2z$ , откуда и определяются координаты  $xz$  атомов структуры.

## Прямые статистически-вероятностные методы Захариасена

Из равенства  $F = |F|e^{iD_{hkl}}$  и поскольку амплитуды *всех* отражений — суть функции координат *одних и тех же атомов* структуры, определенная связь между модулями амплитуд  $|F|$  и их знаками  $S$  или начальными фазами  $D$  дифракционных лучей является взаимнообусловленной. Для простоты выберем вариант центросимметричной структуры. С целью избавить амплитуды зависимости от  $(\sin\theta/\lambda)$  их значения “нормализуют”:  $E_{hkl} = F_{hkl}/\sqrt{\sum F^2}$ . Нормализованные структурные амплитуды  $E_{hkl}$  зависят от сумм  $(hx+ky+lz)$ , значения косинусов которых распределяются в пределах  $\pm 1$ . По теории вероятности среднее значение нормализованных амплитуд  $E = 0$ , а распределение — га-

усово. Определение знаков амплитуд начинается с фиксации начала координат в одном из 8 центров симметрии ячейки (рис. 147), что осуществляется произвольным выбором знаков амплитуд трех исходных отражений. Понятно, что  $\cos 2\pi(hx + ky + lz)$ , а вместе с ним и амплитуда  $F_{h00}$ , если  $h$  - нечетное, изменит знак на противоположный в случае смещения начала координат на  $x/2$  (в точку 1 рис. 147). То же самое относительно  $0k0$  и  $00l$  касается его смещений в точки 2 и 3. Если ограничить типы трех исходных рефлексов  $hkl$  следующими требованиями:

- 1 — они все три должны быть разного типа;
- 2 — не должны быть все типа  $2n2n2n$ ;
- 3 — четными могут быть не более двух из трех сумм  $h_1 + h_2 + h_3$ ,  $k_1 + k_2 + k_3$ ,  $l_1 + l_2 + l_3$ ;

то начало координат фиксируется. Но отражения желательно выбирать среди максимально интенсивных, потому что с увеличением модуля амплитуды разницы между положительным и отрицательным ее значениями возрастает.

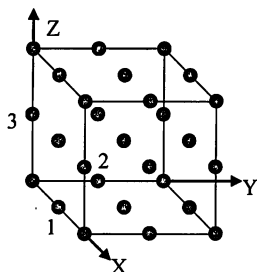


Рис. 147. 8 центров симметрии примитивной ячейки по всем ее вершинам и в центрах объема, граней и ребер

Теперь по Захариасену составим из нормализованных амплитуд трех исходных отражений т. наз. тройные *структурные произведения*  $X$ , среди результатов которых нас будут интересовать их знаки  $S: X_{hkl, h'k'l'} = E(hkl) \cdot E(h'k'l') \cdot E(h+h', k+k', l+l')$ . Упростив выражение обозначениями  $hkl = H$ ,  $h'k'l' = H'$ , получим тройное структурное произведение

$$X_{H,H'} = E_H E_{H'} E_{H+H'}$$

среднее значение которого, в отличие от  $\bar{E} = 0$ , не равно нулю и всегда положительно, т.е.

$$S_H S_{H'} S_{H+H'} = +1 \text{ или } S_{H+H'} = S_H S_{H'}$$

Это выражение называется *вероятностно-статистическим равенством Захариасена*. Доказано, что распределение  $Q(X_{H,H'})$  структурных произведений (рис. 148) ограничивается значениями от  $-1/8$  до  $+1$  со смещением максимума в положительную сторону, т.е. структурные произведения с модулями, большими  $1/8$ , всегда положительны.

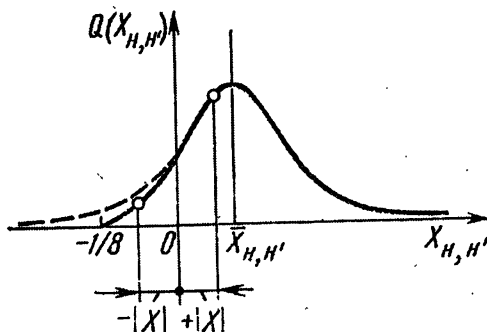


Рис.148. Вероятностное распределение структурных произведений

Выбрав 3 исходных отражения, удовлетворяющих вышеозначенным требованиям, и приписав знаки их амплитудам, знаки всех других амплитуд определятся с помощью уравнения Захариасена. При этом вероятность  $W_+$  положительности структурного произведения при заданном  $|X|$

$$W_+ = \frac{Q(+|X|)}{Q(+|X|) + Q(-|X|)}$$

положительна тем вероятнее, чем большим по модулю является  $X_{H,H'}$ . Заметим, что удобным для использования является отдельный случай уравнения Захариасена в следующем виде приближенного равенства:

$$S(2h00) \approx [S(h00)]^2 \approx +.$$

При анализе ацентричных структур начинают также с произвольного отбора фазовых углов наиболее мощных отражений с точностью до  $90^\circ$  (например  $\pi/4$ ,  $3\pi/4$ ,  $5\pi/4$  и  $7\pi/4$ ), т.е. каждое исходное отражение вместо двух возможных знаков будет иметь четыре возможных начальных фазы, и вместо  $2^n$  вариантов перебирать придется  $4^n$ . При этом для максимально сильных рефлексов используется формула Карле и Хауптмана

$$D_H \cong D_{H'} + D_{H+H'} + 2\pi n,$$

а для всего массива "формула тангенса":

$$\operatorname{tg} D_{H'} = \frac{\sum_i E_{Y_i} E_{H+H_i} \sin(D_{H_i} + D_{H+H_i})}{\sum_i E_{H_i} E_{H+H_i} \cos(D_{H_i} + D_{Y+H_i})}.$$

Вышеописанные т. наз. прямые статистические методы исследования структур являются наиболее результативными в работе с органическими со-

единениями. Однако, их структуры с равномерным распределением в ячейке тяжелых атомов расшифровке статистическими методами не поддаются.

## Метод последовательных приближений

### Фактор достоверности

После определения с помощью, например, паттерсоновского распределения координат тяжелых атомов ( $t$ ) для всего дифракционного массива по формуле

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^t f_j e^{i2\pi(hx+ky+lz)}$$

рассчитываются структурные амплитуды с соответствующими фазами  $D_{hkl}$  или знаками  $S_{hkl}$ . При этом в расчетах применяются координаты *только атомов*  $t$ , потому что их  $f$  - функции атомного рассеивания намного превышают функции всех других сортов. *Далее экспериментальные значения амплитуд, но с фазами или знаками, полученными на вышеописанном этапе, подставляются в формулу Фурье - распределения электронной плотности  $\rho(xyz)$ .* В результате получаем карту распределения, где наряду с уже известными максимумами местоположения тяжелых атомов проявятся максимумы менее тяжелых. После этого возвращаются к расчету амплитуд массива, но с учетом координат уже не только тяжелых, а и нетяжелых атомов, и получают еще приближенные, но уже более точные данные начальных фаз или знаков. Так, *методом последовательных приближений* с использованием экспериментально полученных модулей структурных амплитуд  $|F|$  и с каждой последующей итерацией уточняемых их фаз  $D$  или знаков  $S$ , окончательно определяются координаты всех атомов структуры, общее количество которых в ячейке известно после I этапа РСА. Каждая последующая итерация приближает рассчитанное распределение электронной плотности структуры к ее действительному состоянию. В качестве меры такого приближения пользуются так называемым ***R-фактором достоверности, или расходимости:***

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left| |F(hkl)|_{\text{эсп.}} - |F(hkl)|_{\text{расч.}} \right|}{\sum_{hkl} |F(hkl)|_{\text{эсп.}}},$$

значения которого до 10-15% (в зависимости от качества аппаратуры и методов исследования) являются показателем правильности расшифровки структуры.

## Уточнение структуры

### Метод наименьших квадратов. Разностный синтез Фурье электронной плотности

После того, как найдена опорная модель и приблизительно установлены координаты большинства атомов ячейки, проводится уточнение структуры. Эта процедура заключается в систематическом варьировании атомных параметров с расчетом получить наилучшее соответствие наблюдаемых и рассчитанных структурных амплитуд. Для этого сначала экспериментальные амплитуды приводятся к абсолютной шкале, в то время как в рассчитанные амплитуды вводятся поправки на температурный фактор. С этой целью сопоставляются модули амплитуд, просуммированных для отражений в определенных интервалах углов  $\theta$ , например 0-5, 5-10, 10-15, 15-20, 20-25° и т.п., в соответствии с уравнением

$$\bar{K} \sum_{hkl} |F|_{\text{эксп.}} = e^{-B \sin^2 \theta / \lambda^2} \sum_{hkl} |F|_{\text{расч.}},$$

где  $\bar{K}$  — коэффициент приведения к абсолютной шкале. Логарифмируя уравнение,

$$\ln \bar{K} + \ln \sum_{hkl} |F|_{\text{эксп.}} = -B \sin^2 \theta / \lambda^2 + \ln \sum_{hkl} |F|_{\text{расч.}}$$

и подставив  $x = \sin^2 \theta / \lambda^2$  и  $y = \ln \sum |F|_{\text{расч.}} - \ln \sum |F|_{\text{эксп.}}$ , получаем уравнение прямой:

$$y = Bx + \ln \bar{K},$$

тангенс угла наклона которой к оси  $X$   $\text{tg} \alpha = y/x = B$ , тогда как антилогарифм соотношения  $\sum |F|_{\text{расч.}} / \sum |F|_{\text{эксп.}}$  определяет коэффициент приведения к абсолютной шкале.

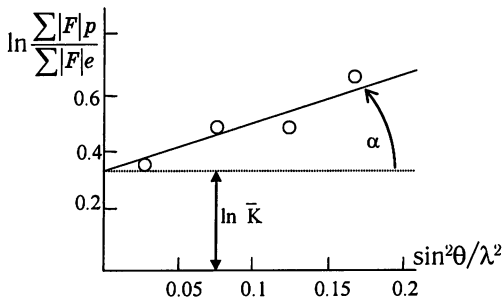


Рис. 149. График определения коэффициента  $\bar{K}$  приведения к абсолютной шкале и температурного фактора  $B = \text{tg} \alpha$

Абсолютные значения амплитуд равны экспериментальным значениям, помноженным на  $\bar{K}$ . Построив еще один вспомогательный график зависимости  $\exp(-B\sin^2\theta/\lambda^2)$  от  $\sin\theta/\lambda$ , снимают с него температурные поправки уже для всех отражений. После приведения всего экспериментального массива интенсивностей к абсолютной шкале и введения температурных поправок в рассчитанные амплитуды опять определяется фактор достоверности, который должен существенно снизиться.

При наличии больших экспериментальных массивов (более нескольких сотен или даже тысяч отражений) проводится **уточнение расшифрованной структуры методом наименьших квадратов (МНК)**. Если

$$\Delta|F| = (|F|_e - |F|_p),$$

то наилучшими параметрами структуры будут те из них, которые соответствуют минимуму функционала

$$Q = \sum \omega(hkl) [\Delta |F(hkl)|]^2.$$

Переменные параметры, которые используются при минимизации  $Q$  следующие: координатные параметры  $x, y, z$  всех атомов симметрически независимой части ячейки; 6 анизотропных температурных параметров при эллипсоидальной форме температурных колебаний атомов, или в более простом виде один изотропный ( $B_{iso}$ ), и коэффициент приведения к общей шкале. Таким образом, всего для структур с  $N$  независимых атомов насчитывается  $(9N+1)$  параметров, которые приходится уточнять МНК. Число экспериментальных отражений  $m$  при этом должно приблизительно на порядок превышать количество уточняемых параметров.

Весовой коэффициент  $\omega = 1/\sigma^2$  в формуле  $\sum \omega \Delta^2$  функционала, который минимизируется, отражает надежность выполненного эксперимента. Если  $\sigma$  - среднеквадратичная ошибка или *стандартное отклонение*, то  $\sigma^2$  это средний квадрат отклонения для данного результата измерения, который обуславливается случайными ошибками:  $\sigma^2(x) = (a^{-1})_{ii} (\sum \omega \Delta^2) / (m-n)$ , где  $(a^{-1})_{ii}$  - элемент матрицы, обратной матрице нормальных уравнений,  $m$  - число отражений,  $n$  - число уточняемых параметров. В начале уточнения обычно  $\omega = 1$  для всех отражений, но позже в зависимости от значений  $F_{\text{экс.}}$  обязательно приходится использовать определенную весовую схему. Необходимо, чтобы в процессе уточнения значения  $\omega \Delta^2$  оставались постоянными для каждой группы распределенных по значениям  $F_{\text{экс.}}$  отражений, которых обычно насчитывается около 50 для обеспечения надежного усреднения.

Если опорная модель содержит ошибки, то в процессе ее уточнения МНК или R- фактор перестанет уменьшаться до разумных значений, или температурные поправки будут необоснованно возрастать, как-бы размазывая электронную плотность данного атома до нелогично больших размеров. Необходи-

мо иметь в виду, что завершающий R-фактор на уровне 20 % свидетельствует о посредственной степени точности определения структуры, а с другой стороны  $R \leq 3\%$  иллюстрирует прецизионные результаты работы.

Средняя точность расшифровки характеризуется R-фактором на уровне 10%. Однако, в практике РСА часто удовлетворяются обнадеживающими факторами расходимости в условиях куцега эксперимента, когда число отражений дифракционного массива намного меньше, чем требуется сравнительно с числом уточняемых параметров. При этом упускается из внимания, что при существенном сокращении массива отражений R-фактор обычно уменьшает-ся, а параллельное увеличение температурных поправок игнорируется.

На современном этапе развития экспериментальной рентгеновской базы и электронно - вычислительной техники с соответствующим программным обеспечением результаты РСА обычно выдаются ЭВМ с соответствующими стандартными отклонениями в результатах уточняемых МНК параметров. И здесь необходимо тщательно анализировать цифры стандартных отклонений, потому что в знаменателе их формулы стоит разница в количестве отражений и уточняемых параметров. Понятно, что при их сходимости этот знаменатель существенно уменьшается, что иногда доводит стандартные отклонения результатов до абсурдных значений. В распечатках результатов расчетов помимо параметров ячейки, координатных и тепловых параметров, а при желании - межатомных расстояний и валентных углов, ЭВМ обязательно выдает мини-мум два значения фактора достоверности ( $R$  и  $R_w$ ) и значение  $S$ , которое харак-теризует качество определения структуры. Если  $R = \Sigma \Delta / \Sigma F$ , то  $R_w = (\Sigma w \Delta^2 / \Sigma w F^2)^{1/2}$ ,  $S = [\Sigma w \Delta^2 / (m - n)]^{1/2}$ .

На заключительном этапе уточнения для всех атомов структуры или не-которых из них, выбранных по логике деталей рентгеновского эксперимента и соответствующих кристаллохимических предпосылок, изотропные темпера-турные параметры заменяются анизотропными, после чего R-фактор всегда в определенной степени уменьшается.

В конце любой процедуры уточнения структуры МНК желательно вы-полнение *разностного синтеза Фурье электронной плотности*. Ко-эффициентами под знаками сумм используются разности между значениями модулей экспериментальных и рассчитанных амплитуд. Понятно, что в иде-альном случае карта такого Фурье - распределения будет практически гладкой без каких-либо выпуклостей или вогнутостей. На практике же такая карта т. наз. нулевого синтеза всегда является более-менее всхолмленной. Это обус-ловливается с одной стороны неточным размещением атомов в процессе уточ-нения структуры сравнительно с их идеальным месторасположением, а с дру-гой — существенным превышением значений температурных факторов, что размывает электронную плотность. На рис.150 приведен пример “доводки”

структуры с помощью анализа разностного синтеза Фурье. Стрелочкой показано (а) направление смещения атома в сторону его более идеального размещения, потому что в расчетах было учтено недостаточно электронной плотности для данного его положения. А отрицательная электронная плотность вокруг другого максимума (б) свидетельствует о необходимости уменьшения температурного фактора данного атома, чтобы его максимум увеличился и при этом обострился и сузился.

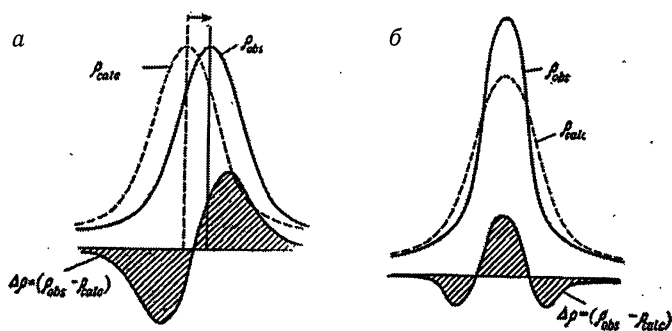


Рис. 150. Уточнение структуры по разностной карте. Объяснение в тексте

С целью исследования особенностей распределения электронной плотности для углубленной интерпретации вопросов химической связи в структуре рассчитывают функцию  $\delta\rho$  т. наз. *деформационной электронной плотности (ДЭП)*. Она представляет разницу между электронной плотностью кристалла и электронной плотностью совокупности сферически-симметричных невзаимодействующих атомов, размещенных в тех же местах, где и атомы кристалла. ДЭП характеризует перераспределение электронов атомов при их объединении химической связью. Функция ДЭП рассчитывается с помощью ряда Фурье:

$$\delta\rho(r) = 1/V \sum_i \delta F(q) e^{-iqr},$$

где  $\delta F(q) = F_{\text{эксп.}} - F_{\text{расч.}}$  — разность экспериментальных и рассчитанных структурных амплитуд. Рассчитываются сечения в плоскостях, в которых располагаются центры взаимодействующих атомов, в результате чего наглядно иллюстрируются электронная заселенность орбиталей, локализация или де-локализация электронной плотности на линиях связи, смещения ковалентных мостиков, изменение величин анизотропных температурных параметров и пр.



## 8. Рентгеновская дифрактометрия

В зависимости от метода регистрации дифракционных лучей рентгенографические методы разделяются на фото- и дифрактометрические, которые в последние годы приобрели самое широкое распространение благодаря повышенной точности измерений, автоматизации и экспрессности процесса получения рентгенографических данных.

В отношении дифрактометрического анализа поликристаллов образцы для исследований должны удовлетворять определенным требованиям, а именно: они должны обладать ровной поверхностью заподлицо с верхним срезом кюветы и не содержать кристаллитов с преимущественной ориентацией. В повсеместной практике обычно используются приборы типа ДРОН (дифрактометр рентгеновский общего назначения).

Такой дифрактометр состоит из оперативного стола с высоковольтным трансформатором и гониометрическим устройством (ГУР — гониометр универсальный рентгеновский) на нем, рентгеновской трубки и приспособлений для измерения.

Рентгеновский пучек, который выходит из окна рентгеновской трубки, через устройство гониометра с регулируемыми щелями попадает в поверхность исследуемого образца, который крепится в центре гониометра и имеет возможность вращаться вокруг двух взаимно перпендикулярных осей — гониометра и образца в собственной плоскости. Дифракционный луч попадает в детектор (как правило, рентгеновский сцинтилляционный счетчик типа СРС, преобразующий кванты рентгеновских отражений в электрические импульсы), который прикрепляется к подвижному плечу гониометра. Отсчет углов вращения образца и счетчика выполняется с точностью до  $0.005^\circ$ . Угловая скорость вращения счетчика вдвое больше скорости вращения образца. Система счетчик-образец работает как автоматически, так и ручным способом. Окно гониометра имеет две подсвеченные шкалы для отсчета углов вращения плоскости образца и оси счетчика относительно первичного луча. Конечно, гониометр должен быть тщательно отъюстирован по отношению к первичному лучу из трубки. Для монохроматизации луча используются как монохроматоры, так и селективно-поглощающие фильтры. Во время работы дифрактометра скорость прохождения импульсов фиксируется с помощью интенсиметра по имп/сек и самописца, движение диаграммной ленты которого строго синхронизировано со скоростью вращения счетчика и образца. С целью коррекции неравномерностей движения диаграммной ленты работает отметчик углов вращения счетчика, который через заданный интервал углов  $\theta = 0.5^\circ$  наносит на ней штриховые отметки.

Дифрактограмма представляет собой нанесенную самописцем на диаграммной ленте кривую зависимости интенсивностей отражений от углов дифракции  $2\theta^\circ$ . Расчет интенсивности рефлекса и угла отражения выполняется сле-

дующим образом. Через середины флуктуаций линии дифрактограммы по ее нижней границе проводится плавная линия фона. Через точку максимума рефлекса (рис. 151) проводится вертикальная линия KN, на которой откладываются отрезки  $FN=KN/4$  и  $EN=KN/2$ . Через точки E и F проводятся отрезки AB и CD, параллельные линии фона. Через их середины проводится прямая MHG до пересечения с максимумом кривой M, которое принимается за максимум рефлекса. Угол отражения определяется с точностью до сотых долей градуса путем измерения расстояния LP до ближайшей отметки вдоль горизонтальной линии ленты. За интенсивность рефлекса принимается длина отрезка KN. Но более точно определяется интегральная интенсивность расчетом площади пика, что практически осуществляется простым подсчетом клеточек диаграммной ленты в границах рефлекса. На больших углах вследствие некоторого раздвоения максимума рефлекса на  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  — составляющие углы и интенсивности рассчитываются отдельно, после чего берется среднее значение.

Интенсивности всех рефлексов нормируются по отношению к максимальному, интенсивность которого принимается за 100. После определения экспериментальных углов отражения и их интенсивностей полученные данные анализируются аналогично исследованию фотометодом.

Рентгенометрические исследования монокристаллов с помощью дифрактометров намного сложнее и кропотливее. Все монокристалльные дифрактометры работают по принципу вывода заданной атомной плоскости кристалла в положение отражения, т.е. вывода соответствующего узла обратной решетки на поверхность сферы отражения. Наряду с этим ось счетчика должна расположиться вдоль прямой, которая соединяет центр сферы отражения с узлом обратной решетки, вышедшим на ее поверхность.

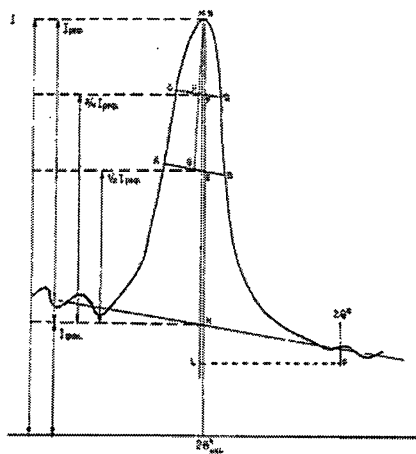


Рис. 151. Схема для расчета рефлекса

Сейчас наиболее распространены четырехкрусные дифрактометры с экваториальной геометрией съемки (рис.152), т. е. узел обратной решетки в момент отражения должен располагаться в экваториальной плоскости гониометра.

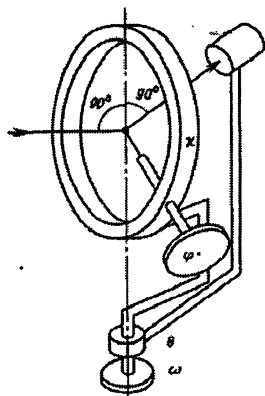


Рис. 152. Схема 4 кругов дифрактометра ( $\omega$ ,  $\theta$ ,  $\phi$ ,  $\chi$ ), в центре пересечения осей которых размещается кристалл

Как видно из рисунка, углы между осью  $\omega$  вращения гониометра (которая должна совпадать с осью  $\theta$  вращения счетчика), и осью  $\chi$ -круга и первичного рентгеновского луча всегда должны быть  $90^\circ$ .

Управляющая ЭВМ предварительно определяет параметры ячейки и ее Бравэ-тип, после чего посылает рассчитанные по специальной программе установочные углы в интерфейс. Он трансформирует ее импульсы в команды установки углов  $\phi$  и  $\theta$  для каждого узла обратной решетки (за исключением тех, которые оказываются в слепых участках обратного пространства). Результаты измерений интегральной интенсивности каждого рефлекса и фона вокруг него вместе с индексами узла обратной решетки заносятся в память ЭВМ. Накопленный таким образом экспериментальный дифракционный массив переносится в память второй рабочей ЭВМ, которая обеспечена полным комплексом программ дальнейшего исследования кристаллической структуры и ее уточнения МНК.

# ЧАСТЬ III.

## ОСНОВЫ КРИСТАЛЛОХИМИИ

### 1. Решетка и структура кристаллов

#### *Результаты первых рентгеноструктурных исследований кристаллов и простейшие структуры*

Структурный тип. Структуры меди, железа, магния, алмаза, сфалерита, вюртцита, галита, графита, CsCl, флюорита

Пионерами расшифровки кристаллических структур веществ были английские ученые отец (Уильям Герберт) и сын - автор знаменитой формулы (Уильям Лоуренс) Брэгг. В 1913 году У.Л.Брэгг фотометодом впервые расшифровал структуру кухонной соли NaCl. Позже они исследовали кристаллическую структуру сфалерита (ZnS), в 1914 году — меди, пирита ( $\text{FeS}_2$ ) и флюорита ( $\text{CaF}_2$ ), в 1915 — кальцита ( $\text{CaCO}_3$ ) и магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), в 1917 — магния и графита, а в 1920 году — структуру вюртцита (ZnS). Наряду с этим Лэнд в 1913 году расшифровал структуру алмаза, Вегард в 1916 - рутила и анатаза ( $\text{TiO}_2$ ), а Дебай и Шерер —  $\beta$ -графита; в 1917 г. Хеллом были исследованы структуры Li, Na и  $\alpha$ -графита, в 1918 Джон расшифровал структуру льда и т.д.. Основным инструментом исследования структур тогда был ионизационный спектрометр, сконструированный У.Г. Брэггом, который представлял собой первую модель ручного дифрактометра, способного фиксировать соответствующие отражения от набора плоскостей кристалла, закрепленного на кристаллоносе отражательного гониометра.

Так, например, У.Л.Брэгг ограненный кристалл самородной *меди* разместил по отношению к падающему рентгеновскому лучу гранями куба (100), ромбододекаэдра (110) и октаэдра (111). Изменяя углы  $\theta$ , с помощью ионизационной камеры "ловили" отражения соответствующих порядков. Были установлены следующие углы отражения первого порядка  $\theta_1 = 11^\circ 23'$ ,  $\theta_2 = 16^\circ 13'$

$\theta_3 = 9^\circ 51'$ , которые соответствовали межплоскостным расстояниям  $d_{100} = 1,81$ ,  $d_{110} = 1,28$ ,  $d_{111} = 2,09$  (рис. 153, б-г). Тогда  $1/d$  этих отражений соотносятся, как  $1 : 1,41 : 0,87$ , что отвечает рассчитанным соотношениям обратных межплоскостных расстояний гранецентрированной ячейки Бравэ в отличие от других типов ячеек. Так было установлено, что ячейка структуры меди содержит 4 атома. По известной формуле, имея экспериментальную плотность  $8,99 \text{ г/см}^3$ , рассчитали период решетки ( $A$  – атомная масса,  $\rho$  – плотность):

$$a = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot A \cdot 1,66}{\rho}} = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 63,54 \cdot 1,66}{8,99}} = 3,6 \text{ \AA}. \text{ Пространственная группа } Fm\bar{3}m.$$

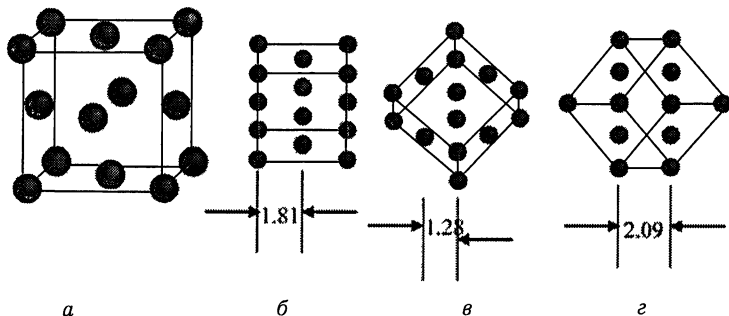


Рис. 153. Элементарная ячейка структуры меди (а) и межплоскостные расстояния атомных плоскостей (100) (б), (110) (в), (111) (г)

Атомы располагаются по вершинам и в центрах граней ячейки. Аналогичную структуру имеют никель, серебро, золото, платина, алюминий,  $\gamma$ -железо, кальций, стронций и некоторые другие металлы. Их кристаллические структуры принадлежат к **структурному типу меди**.

Выдающийся современный кристаллохимик Э. Партэ определяет структуры **изотипными** (конфигурационно), если они **принадлежат к одной пространственной группе, имеют одинаковое число атомов в ячейке в одних и тех же правильных системах точек (ПСТ) с одними и теми же или близкими позиционными координатными параметрами и близкими осевыми соотношениями и координатными углами**. Намного проще **структурный тип** определяется Г.Б. Бокием как **набор структур, описываемых одной моделью**. В отличие от конкретного пространственного размещения структурных единиц (атомов, ионов, молекул) с учетом межатомных расстояний **структурный тип (СТ)** демонстрирует лишь относительное их размещение в пространстве ячейки, т.е. симметрию структуры. Основателем структурного типа обычно считается соединение, структура которого расшиф-

рована хронологически первой в наборе аналогичных. Очень часто, особенно в физической литературе, кристаллическая структура отождествляется с кристаллической решеткой, или пространственной решеткой, или просто решеткой кристалла, что принципиально неверно, потому что решетка это — математическая абстракция, а структура — конкретное размещение в пространстве ячеек материальных структурных единиц, из которых состоит вещество.

**СТ  $\alpha$ -железа** характеризуется объемноцентрированной кубической ячейкой с 2 атомами железа. ПГ  $Im\bar{3}m$ . К этому типу принадлежат структуры всех щелочных металлов, бария и некоторых переходных элементов V и VI групп Таблицы Менделеева.

**СТ магния** имеет в основе гексагональную ячейку с одной объемноцентрированной из двух ее тригонально-призматических половин (рис.154). В ячейке 2 атома с координатами 000 и  $\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{2}$ , ПГ —  $R\bar{6}/m\bar{m}c$ . К СТ принадлежат Ti, Zr, Re, Tl и некоторые другие металлы. Отметим, что для разных структур гексагональных структурных типов важное значение имеет соотношение  $c/a$ .

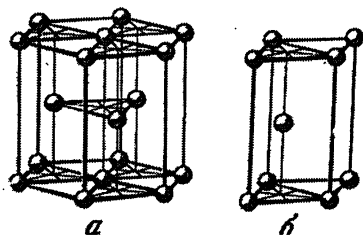


Рис. 154. Структурный тип магния (а); призматическая ячейка (б)

В структуре Mg оно равняется 1.624, но для  $\alpha$ -Be 1.57, а для Zn и Cd даже 1.86 и 1.89. Понятно, что  $\alpha$ -Be можно отнести к СТ Mg с определенной натяжкой, тогда как Zn и Cd существенно структурно отличны.

Ячейки **структурных типов алмаза и сфалерита** построены как-бы из двух отдельных ГЦК ячеек, вдвинутых одна в другую на четверть телесной диагонали (рис.155 а,б). Каждый атом в ячейках этих структурных типов имеет 4 связи по тетраэдру с соседними ближайшими атомами. В алмазе атомами заполнена половина малых октантов (октант — один из 8 маленьких кубов, на которые разрезается ячейка тремя взаимно перпендикулярными плоскостями, расположенными нормально граням ячейки) через один во всех трех координатных направлениях. Такая трехмерная тетраэдрическая  $sp^3$ -связь делает кристаллы алмаза очень твердыми.

Сфалерит — это двухцветный алмаз, где половина атомов углерода занята атомами серы, а вторая половина — атомами цинка. ПГ алмаза  $Fd\bar{3}m$ , ПГ сфалерита  $F\bar{4}3m$ . Оба типа имеют по 8 атомов в ячейке. К СТ алмаза прина-

длежат структуры кремния и германия, а к СТ сфалерита — структуры  $\text{CuCl}$ ,  $\text{AgI}$ ,  $\text{BeS}$ ,  $\text{SiC}$ , халькогенидов цинка, кадмия и ртути и др.

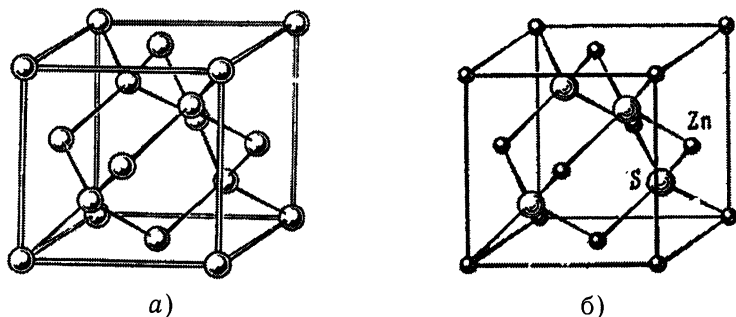


Рис. 155. СТ алмаза (а) и сфалерита (б)

СТ **вюртцита** — второй полиморфной модификации  $\text{ZnS}$  является производным от типа магния, в котором атомы S размещены аналогично атомам Mg, тогда как атомы Zn центрируют половину тетраэдров из атомов S (термин “центрировать” означает размещаться в центре фигуры или напротив ее центра) (рис.156). В структуре атомы серы образуют плотноупакованные слои, нормальные к оси 6 порядка. Пространственная группа  $R\bar{6}_3mc$ . В ячейке по 2 атома серы и цинка. Изотипными соединениями являются

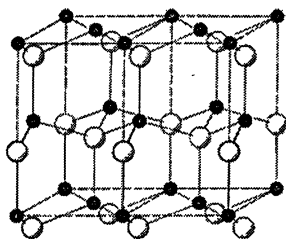


Рис. 156. Структурный тип вюртцита (показано 2 ячейки)

$\text{BeO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{AgI}$ ,  $\text{MgFe}$  и др. Уместно отметить, что если структура сфалерита происходит от структуры алмаза, то структура вюртцита является аналогичной производной от минерала *лонсдейлита*.

СТ  **$\text{NaCl}$**  описывается ПГ  $Fm\bar{3}m$ , в ячейке которой по 4 иона Na и Cl чередуются через один вдоль всех трех кристаллографических направлений (рис.157), как будто 2 ГЦК ячейки вдвинуты друг в друга на половину телесной диагонали (в отличие от сфалерита с вдвигом на четверть такой диагонали).

В этом структурном типе кристаллизуются почти все галогениды щелочных и халькогениды щелочноземельных металлов, а СТ называется *типом галита* ( $\text{NaCl}$ ) - *периклаза* ( $\text{MgO}$ ) – *галенита* ( $\text{PbS}$ ).

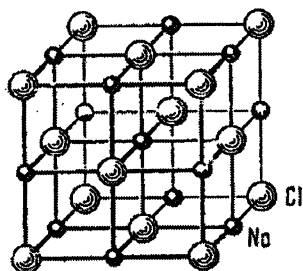


Рис. 157. Структурный тип  $\text{NaCl}$

Структура **графита**, другой полиморфной модификации углерода, характеризуется слоями из шестиугольных петель (рис.158,а), смещенных один по отношению к другому так, что каждые 3 вершины шестиугольника одного слоя размещаются над центрами шестиугольников соседнего. Период с ячейки равен удвоенному расстоянию между слоями. В ячейке 4 атома углерода. Очень похожую структуру имеет борнитрид  $\text{BN}$ , но как в слоях его структуры, так и вдоль оси  $Z$  все атомы бора и азота чередуются между собой, а слои размещены шестиугольными петлями одна над другой без смещений, как в графите (рис.158,в).

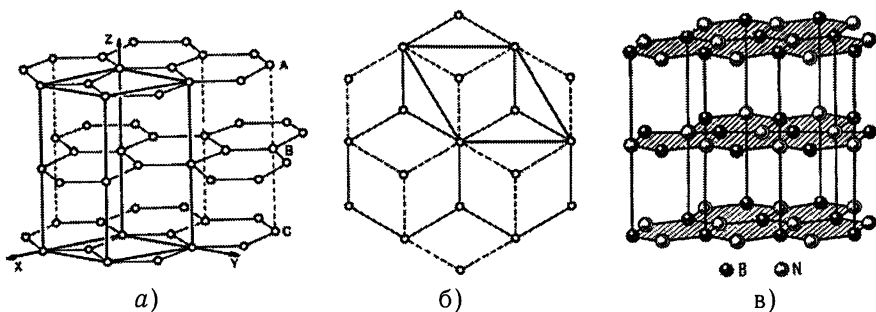


Рис. 158. Графит (а- структура, б-проекция на плоскость базиса) и борнитрид (в)

СТ  $\text{CsCl}$  является производным от  $\alpha$ -железа, в ячейке которого центральный атом замещен атомом другого сорта (рис.159), в результате чего пространственная группа снижает симметрию от  $\text{Im}\bar{3}\text{m}$  до  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ . К этому СТ относятся структуры  $\text{CsBr}$ ,  $\text{CaI}$ ,  $\text{CuZn}$ ,  $\text{AgZn}$  и др.



СТ флюорита ( $\text{CaF}_2$ ). В ГЦК ячейке из атомов кальция все 8 октантов центрируются атомами фтора, ПГ  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  (рис. 160). К СТ принадлежат структуры  $\text{CdF}_2$ ,  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{UO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$ , в то время как соединения  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Si}$  и др. — к типу **антифлюорита** и называются **антиструктурными**, потому что в том же самом мотиве катионы и анионы поменялись местами.

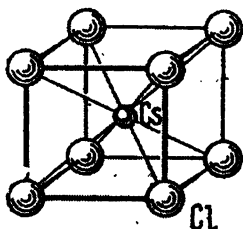


Рис. 159. Структурный тип  $\text{CsCl}$

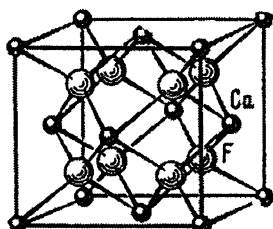


Рис. 160. Структурный тип  $\text{CaF}_2$

Всю раннюю историю расшифровки кристаллических структур можно разделить на три основных этапа:

- 1 — 1913-1917, когда были впервые исследованы структуры некоторых металлов и соединений;
- 2 — 1917-1925, другие металлы и соединения, исследованные преимущественно Хеллом, который впервые использовал метод порошка;
- 3 — 1925-1933, бурное развитие структурного анализа, исследованы структуры почти всех металлов и большого числа неметаллов (некоторых пниктогенов, халькогенов и галогенов), а в 1929 году У.Г. Брэгг расшифровал структуру первых органических кристаллов.

Позднее в 1935 году была изучена структура серы, в 1936 — структуры хлора и брома, в 1950 — структура бора.

## Координационные числа (к.ч.) и координационные многогранники (КМ)

*Координацией атома в структуре* называется его ближайшее окружение соседними структурными единицами, которые составляют его *координационную сферу*. Соединив атомы координационной сферы между собой ребрами, получим *многогранник*, который называется *координационным* (сокращенно *КМ*). Наиболее распространены структуры с тетраэдрической, октаэдрической, гексаэдрической или тригонально-призматической координацией. Число ближайших соседей — лигандов, которые располагаются

вокруг центрального атома КМ называется координационным числом (к. ч.). Так, в структурных типах алмаза или сфалерита к. ч. всех атомов 4 (рис.155). Это классические тетраэдрические структуры. Ближайшие атомы железа в СТ  $\alpha$ -Fe, цезия или хлора в типе CsCl объединены в КМ с 8 вершинами — гексаэдры (рис.159). Координационные числа атомов в структурах NaCl или Mg равны 6, но в структурах типа галита КМ — октаэдры (рис. 176), а в структурном типе меди, как и магния - кубookтаэдры (рис.161).

Многие структуры не могут быть описаны только одним типом координации атомов, потому что межатомные расстояния не все одинаковы, и координационная сфера представляется как бы не поверхностью, а слоем определенной толщины. Так, например, в структуре Cd к. ч. =  $6+6=12$  (6 лигандов в плоскости центрального атома — хозяина и 6 на больших расстояниях по тригональной призме, как и в структуре Mg, но все соседи здесь на одинаковых межатомных расстояниях). Некоторые СТ характеризуются более чем одним к. ч., например, в структуре черного фосфора к. ч. =  $3+1$ , графита  $3+2$ ,  $\beta$ -Sn  $2+4$ , Ga  $1+2+2+2$ ,  $\alpha$ -U  $4+8$ ,  $\beta$ -W  $12$  и  $2+4+8$ ,  $\alpha$ -Mn  $12+16$  и др.. Большинство координационных чисел лежит в пределах 4-12, но многие структуры, особенно молекулярные, имеют к. ч. 1-3, тогда как интерметаллические соединения в большинстве наоборот обладают большими к. ч. 12-24. На рис.162 показан основной набор координационных фигур с к. ч. от 2 до 16, как их назвал П.И.Крипьякевич, ибо нельзя назвать координационным многогранником гантель, уголок или треугольник. Здесь на первом месте стоит цифра координационного числа, после чего — сокращенное название координационной фигуры, обозначенной латинскими буквами. Наиболее распространенной в кристаллохимии является практика обозначения координации структурных единиц в квадратных скобках, где на первом месте стоит химический символ элемента — хозяина многогранника, а после него — перечень лигандов

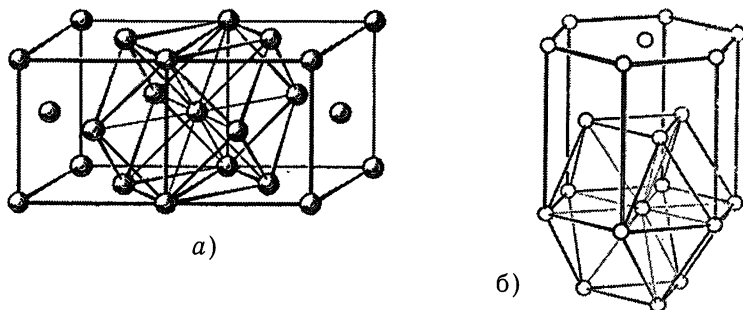


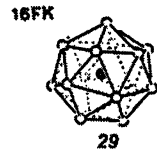
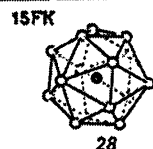
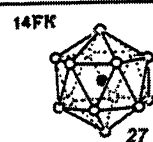
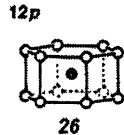
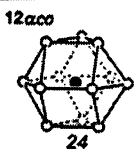
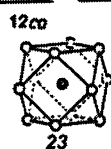
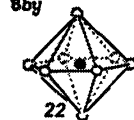
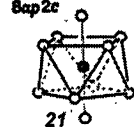
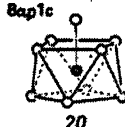
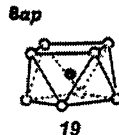
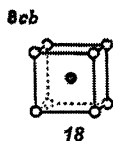
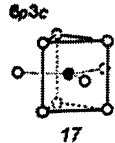
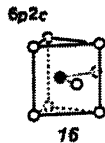
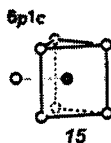
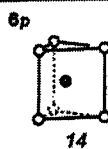
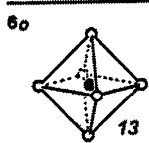
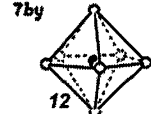
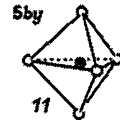
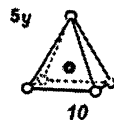
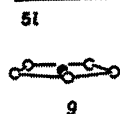
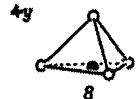
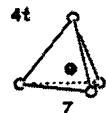
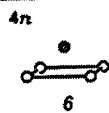
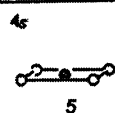
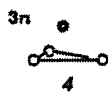
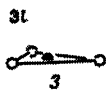
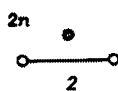
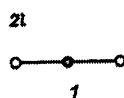
Рис.161.КМ кубookтаэдр меди (а) и антикубookтаэдр магния(б)

в количестве, указанном подстрочными индексами. Например, в структуре флюорита координация кальция обозначается  $[\text{CaF}_8]$ , а фтора -  $[\text{FCa}_4]$ , в структурах сфалерита и вюртцита координация цинка  $[\text{ZnS}_4]$  и серы  $[\text{SZn}_4]$ , в структуре кухонной соли соответственно  $[\text{NaCl}_6]$  и  $[\text{ClNa}_6]$ , в тетраэдрите  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  координация двух сортов меди  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{S}_4]$ -тетраэдрическая и  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{S}_3]$ -треугольная, сурьмы  $[\text{SbS}_3]$ -тригонально-пирамидальная, серы двух сортов - тетраэдрическая  $[\text{S}^{\text{I}}\text{Cu}_4]$  и октаэдрическая  $[\text{S}^{\text{II}}\text{Cu}_6]$  и т.п.. Если в сложных соединениях (или даже в некоторых бинарных интерметаллидах) в координационную сферу входят атомы разного сорта, они все в таком же порядке записываются в квадратные скобки. Например, в структуре  $\beta\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Br}_2$  координация одного из 5 сортов атомов ртути  $[\text{HgS}_2\text{Br}_4]$  — октаэдрическая, а в структуре  $\text{Mn}_8\text{Si}_{14}$  координация одного из 4 сортов атомов кремния  $[\text{SiMn}_2\text{Si}_2]$  — тетраэдрическая.

Иногда КМ атомов элементов с неподеленными электронными парами обозначаются буквой  $\psi$ , когда в координационную сферу вместо атома партнера входит собственная несвязывающая электронная пара, например к. ч. 6 у  $\psi$ -октаэдра или к. ч. 4 у  $\psi$ -тетраэдра. Обозначив центральный атом буквой А, лиганд —Х, а неподеленную пару Е, становится очевидным, что форма такой координационной фигуры или молекулы  $\text{AX}_m\text{E}_n$  определится наиболее вероятным размещением электронных пар ( $m+n$ ). Так, молекула аммиака имеет  $\psi$ -тетраэдрическую конфигурацию  $\text{AX}_3\text{E}$ , тогда как  $\text{SF}_4$  ( $\text{AX}_4\text{E}$ )- $\psi$ -тригонально-бипирамидальную, а  $\text{SbCl}_5$  или  $\text{IF}_5$  ( $\text{AX}_5\text{E}$ )- $\psi$ -октаэдрическую.

Иногда координационные полиэдры называют по имени ученых, которые впервые ввели их в практику (лавесовский полиэдр, характерный для очень большого числа интерметаллидов — фаз Лавеса типа  $\text{MgCu}_2$ ,  $\text{MgZn}_2$  и  $\text{MgNi}_2$  — притупленный кубический тетраэдр, длина всех ребер которого одинакова, или *франк-касперовские* многовершинные полиэдры, которые составлены из несколько искаженных пустых тетраэдров).

*Рис. 162. Координационные фигуры с указанными сверху к. ч.: 1 — гантель, 2 — уголок, 3 — треугольник копланарный, 4 — треугольник не копланарный, 5 — квадрат копланарный, 6 — квадрат не копланарный, 7 — тетраэдр, 8 — трехгранная пирамида, 9 — пятиугольник, 10 — тетрагональная пирамида- $\psi$ -октаэдр, 11 — тригональная бипирамида, 12 — пентагональная бипирамида, 13 — октаэдр (тригональная антипризма), 14 — тригональная призма, 15 — одношапочная тригональная призма, 16 — двухшапочная тригональная призма, 17 — трехшапочная тригональная призма, 18 — гексаэдр (тетрагональная призма), 19 — квадратная (тетрагональная) антипризма, 20 — одношапочная квадратная антипризма, 21 — двухшапочная квадратная антипризма, 22 — гексагональная бипирамида, 23 — кубооктаэдр, 24 — антикубооктаэдр (гексагональный кубооктаэдр), 25 — икосаэдр, 26 — гексагональная призма, 27 — 14-вершинник, 28 — 15-вершинник, 29 — 16-вершинник; (27–29 — т. наз. франк-касперовские полиэдры).*



## Радиусы структурных единиц

### Ионные, металлические, ковалентные, вандерваальсовские радиусы

В 1920 году Ланде для расчета ионных радиусов воспользовался МР в оксидах, сульфидах и селенидах магния и марганца (все СТ галита):

$\text{Mg} - \text{O} = 2.10 \text{ \AA}$	$\text{Mn} - \text{O} = 2.24 \text{ \AA}$
$\text{Mg} - \text{S} = 2.60$	$\text{Mn} - \text{S} = 2.59$
$\text{Mg} - \text{Se} = 2.73$	$\text{Mn} - \text{Se} = 2.73.$

Обратив внимание на равенство МР в селенидах но значительную их разницу в оксидах, он сделал естественный вывод о постепенном ослаблении в этих рядах влияния размеров катионов на величину периода решетки. Было обоснованным предположить, что в структурах селенидов упаковка ионов анионная, а в ее пустотах находятся катионы, и рассчитать ионные радиусы (рис.163).

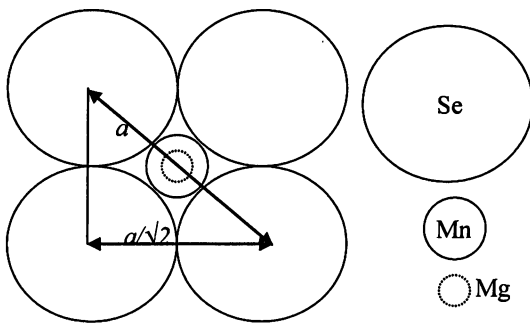


Рис. 163. Схема определения ионных радиусов Ланде

Параметр  $a$  ячеек в обоих случаях был равен  $2.73 \times 2 = 5.46 \text{ \AA}$ , откуда радиус аниона селена  $r_{\text{Se}} = 5.46 / (2\sqrt{2}) = 1.93 \text{ \AA}$ . Аналогичным способом был рассчитан радиус аниона серы:  $2.60 \cdot \sqrt{2} / 2 = 1.83 \text{ \AA}$ . После этого по МР и рассчитанным радиусам анионов простым вычитанием определялись радиусы соответствующих катионов и анионов:  $r_{\text{Mg}} = 2.60 - 1.83 = 0.77 \text{ \AA}$ ;  $r_{\text{O}} = 2.10 - 0.77 = 1.33 \text{ \AA}$ ;  $r_{\text{Mn}} = 2.24 - 1.33 = 0.91 \text{ \AA}$  и т.п..

В 1926 г. В.М. Гольдшмидт, воспользовавшись данными рефракции ионов А. Вазашерна (по его данным  $r_{\text{O}^{2-}} = 1.32 \text{ \AA}$ ), распределил МР в структурах пропорционально соотношениям ионных рефракций и на этом основании рассчи-

тал ионные радиусы почти всех элементов. Позднее его система уточнялась Л. Полингом (1927), В. Захариасеном (1931), Л. Аренсом (1952), Н.В. Беловым и Г.Б. Бокием (1954), Дж. Слейтером (1964), Р. Шенноном и Ч. Прюиттом (1969-1976) и др.

С точки зрения материального наполнения точные цифры кристаллохимических радиусов не имеют физического содержания, потому что, как писал Л. Полинг, “функция распределения электронов у иона не имеет определенной границы. Поэтому нельзя приписывать иону какой-нибудь характерный для него размер. Воображаемый радиус зависит от того, какое физическое свойство имеется в виду, и будет разным для разных свойств”. Тем не менее, **атомные радиусы в соединениях лучше всего коррелируют с расстояниями от ядра до максимума перекрывания электронных плотностей соседей-партнеров, а ионные — от ядра до минимума электронной плотности на линии их связи.** Такие эффективные ионные радиусы всегда зависят от координации в структурах. Обычно приводимые в таблицах радиусы катионов характеризуют элементы в состоянии шестерной координации. При переходе к к.ч. 8 или 12 их радиусы соответственно возрастают на 3 и 12%, а при уменьшении к.ч. до 4 - сокращаются на 6%. Шеннон и Прюитт по результатам компьютерного анализа более тысячи соединений предложили систему т. наз. “физических” значений радиусов катионов и анионов (Табл. 22), которая считается наиболее удачной. Что касается табличных значений атомных или металлических радиусов для к. ч. 12 (Табл. 23), при переходах в структурах к к. ч. 8, 6 или 4 их радиусы соответственно уменьшаются на 2, 4 и 12%.

С целью более рационального использования принципа аддитивности радиусов Хагинсом, Гольдшмидтом и Полингом (1926-1934) были предложены системы ковалентных тетраэдрических радиусов для существенно ковалентных соединений типа алмазоподобных (Табл. 24). Наконец, для соединений молекулярного характера и органических используются так называемые ван-дерваальсовские радиусы (Табл. 25) Л.Полинга (1939) или Ю.В. Зефирова, П.М. Зоркого и М.А. Порай-Кошица (1980), которые определили их не по данным аддитивности  $R_{AB} = r_A + r_B$ , а по среднегеометрическим соотношениям  $R_{AB} = 2\sqrt{r_A r_B}$ .

Таблица 22

Ионные радиусы, Å, - классические ( $r_i$ ) и “физические” ( $r_\phi$ )

Ион	$r_i$	$r_\phi$	Ион	$r_i$	$r_\phi$	Ион	$r_i$	$r_\phi$
$Ag^+$	1.13	1.29	$Ir^{5+}$		0.71	$Ra^{2+}$	1.44	
$Ag^{2+}$		1.08	$K^+$	1.33	1.52	$Rb^+$	1.49	1.66
$Ag^{3+}$		0.89	$La^{3+}$	1.04	1.17	$Re^{4+}$		0.77

Al <sup>3+</sup>	0.57	0.67	La <sup>4+</sup>	0.90		Re <sup>5+</sup>		0.72
As <sup>3+</sup>	0.69	0.72	Li <sup>+</sup>	0.68	0.90	Re <sup>6+</sup>	0.52	0.69
As <sup>5+</sup>	0.60		Lu <sup>3+</sup>	0.80	1.00	Re <sup>7+</sup>		0.67
As <sup>3-</sup>	1.91		Mg <sup>2+</sup>	0.74	0.86	Rh <sup>3+</sup>	0.75	0.81
Au <sup>+</sup>	1.37	1.51	Mn <sup>2+</sup>	0.91	0.81(нс)	Rh <sup>4+</sup>	0.65	0.74
Au <sup>3+</sup>		0.99	Mn <sup>2+</sup>		0.97(вс)	Rh <sup>5+</sup>		0.69
Au <sup>5+</sup>		0.71	Mn <sup>3+</sup>	0.70	0.72(нс) 0.79(вс)	Ru <sup>3+</sup>		0.82
B <sup>3+</sup>	0.20	0.41	Mn <sup>4+</sup>	0.52	0.67	Ru <sup>4+</sup>	0.62	0.76
Ba <sup>2+</sup>	1.38	1.49	Mn <sup>7+</sup>		0.60	Ru <sup>5+</sup>		0.71
Be <sup>2+</sup>	0.34	0.59	Mo <sup>3+</sup>		0.83	S <sup>2-</sup>	1.82	1.70
Bi <sup>3+</sup>	1.20	1.17	Mo <sup>4+</sup>	0.68	0.79	S <sup>4+</sup>		0.51
Bi <sup>5+</sup>	0.74	0.90	Mo <sup>5+</sup>		0.75	S <sup>6+</sup>	0.29	0.43
Br <sup>-</sup>	1.96	1.82	Mo <sup>6+</sup>	0.65	0.73	Sb <sup>3+</sup>	0.90	0.90
Br <sup>7+</sup>		0.53	N <sup>3-</sup>	1.48		Sb <sup>5+</sup>	0.62	0.74
C <sup>4+</sup>	0.20	0.30	N <sup>3+</sup>		0.30	Sb <sup>3-</sup>	2.08	
Ca <sup>2+</sup>	1.04	1.14	N <sup>5+</sup>	0.15	0.27	Sc <sup>3+</sup>	0.83	0.89
Cd <sup>2+</sup>	0.99	1.09	Na <sup>+</sup>	0.98	1.16	Se <sup>2-</sup>	1.93	1.84
Ce <sup>3+</sup>	1.02	1.15	Nb <sup>2+</sup>		0.85	Se <sup>4+</sup>	0.69	0.64
Ce <sup>4+</sup>	0.88	1.01	Nb <sup>3+</sup>		0.86	Se <sup>6+</sup>	0.35	0.56
Cl <sup>-</sup>	1.81	1.67	Nb <sup>4+</sup>	0.67	0.82	Si <sup>4+</sup>	0.39	0.54
Cl <sup>7+</sup>		0.41	Nb <sup>5+</sup>	0.66	0.78	Sm <sup>3+</sup>	0.97	1.10
Co <sup>2+</sup>	0.78	0.79(нс) 0.89(вс)	Nd <sup>3+</sup>	0.99	1.12	Sn <sup>2+</sup>	1.02	
Co <sup>3+</sup>		0.69(нс) 0.75(вс)	Ni <sup>2+</sup>	0.74	0.83	Sn <sup>4+</sup>	0.67	0.83
Co <sup>4+</sup>		0.67(вс)	Ni <sup>3+</sup>		0.70(нс) 0.74(вс)	Sp <sup>2+</sup>	1.20	1.32
Cr <sup>2+</sup>	0.83	0.87(нс) 0.94(вс)	Ni <sup>4+</sup>		0.62(нс)	Ta <sup>3+</sup>		0.86
Cr <sup>3+</sup>	0.64	0.76	No <sup>2+</sup>		1.24	Ta <sup>4+</sup>		0.82
Cr <sup>4+</sup>		0.69	Np <sup>2+</sup>	1.02	1.15	Ta <sup>5+</sup>	0.66	0.78
Cr <sup>5+</sup>		0.63	Np <sup>4+</sup>	0.88	1.01	Tb <sup>3+</sup>	0.89	1.06
Cr <sup>6+</sup>	0.35	0.58	Np <sup>5+</sup>		0.89	Tb <sup>4+</sup>		0.90

Cs <sup>+</sup>	1.65	1.81	Np <sup>6+</sup>		0.86	Tc <sup>4+</sup>		0.79
Cu <sup>+</sup>	0.98	0.91	Np <sup>7+</sup>		0.85	Tc <sup>5+</sup>		0.74
Cu <sup>2+</sup>	0.80	0.87	O <sup>2-</sup>	1.36	1.26	Tc <sup>7+</sup>		0.70
Cu <sup>3+</sup>		0.68(нс)	OH <sup>·</sup>		1.23	Te <sup>2-</sup>	2.11	2.07
Dy <sup>2+</sup>		1.21	Os <sup>1+</sup>	0.65	0.77	Te <sup>4+</sup>	0.89	1.11
Dy <sup>3+</sup>	0.88	1.05	Os <sup>5+</sup>		0.72	Te <sup>6+</sup>	0.56	0.70
Er <sup>3+</sup>	0.85	1.03	Os <sup>6+</sup>		0.69	Th <sup>4+</sup>	0.95	1.08
Eu <sup>2+</sup>		1.31	Os <sup>7+</sup>		0.67	Ti <sup>2+</sup>	0.78	1.00
Eu <sup>3+</sup>	0.97	1.09	P <sup>3-</sup>	1.86		Ti <sup>3+</sup>	0.69	0.81
F <sup>·</sup>	1.33	1.19	P <sup>3+</sup>		0.58	Ti <sup>4+</sup>	0.64	0.75
F <sup>7+</sup>		0.22	P <sup>5+</sup>	0.35	0.52	Tl <sup>+</sup>	1.36	1.64
Fe <sup>2+</sup>	0.80	0.75(нс) 0.92(вс)	Pa <sup>3+</sup>	1.06	1.18	Tl <sup>3+</sup>	1.05	1.03
Fe <sup>3+</sup>	0.67	0.69(нс) 0.79(вс)	Pa <sup>4+</sup>	0.91	1.04	Tm <sup>2+</sup>		1.17
Fe <sup>4+</sup>		0.78	Pa <sup>5+</sup>		0.92	Tm <sup>3+</sup>	0.85	1.02
Ga <sup>3+</sup>	0.62	0.76	Pb <sup>2+</sup>	1.26	1.33	U <sup>3+</sup>	1.04	1.17
Gd <sup>3+</sup>	0.94	1.08	Pb <sup>4+</sup>	0.76	0.92	U <sup>4+</sup>	0.89	1.03
Ge <sup>2+</sup>	0.65	0.87	Pd <sup>2+</sup>		1.00	U <sup>5+</sup>		0.90
Ge <sup>4+</sup>	0.44	0.67	Pd <sup>3+</sup>		0.90	U <sup>6+</sup>		0.87
H <sup>+</sup>	кч=1 кч=2	0.24 0.04	Pd <sup>4+</sup>	0.64	0.76	V <sup>2+</sup>	0.72	0.93
H <sup>·</sup>	1.36		Pm <sup>3+</sup>	0.98	1.11	V <sup>3+</sup>	0.67	0.78
Hf <sup>4+</sup>	0.82	0.85	Po <sup>4+</sup>		1.08	V <sup>4+</sup>	0.61	0.72
Hg <sup>+</sup>		1.33	Po <sup>6+</sup>		0.81	V <sup>5+</sup>	0.40	0.68
Hg <sup>2+</sup>	1.12	1.16	Pr <sup>3+</sup>	1.00	1.13	W <sup>4+</sup>	0.68	0.80
Ho <sup>3+</sup>	0.86	1.04	Pr <sup>4+</sup>		0.99	W <sup>5+</sup>		0.76
I <sup>·</sup>	2.20	2.06	Pt <sup>2+</sup>		0.94	W <sup>6+</sup>	0.65	0.74
I <sup>5+</sup>		1.09	Pt <sup>4+</sup>		0.64	Xe <sup>8+</sup>		0.62
I <sup>7+</sup>		0.67	Pt <sup>5+</sup>		0.71	Y <sup>3+</sup>	0.97	1.04
In <sup>+</sup>	1.30		Pu <sup>3+</sup>	1.01	1.14	Yb <sup>2+</sup>		1.16
In <sup>3+</sup>	0.92	0.94	Pu <sup>4+</sup>	0.86	1.00	Yb <sup>3+</sup>	0.81	1.01
Ir <sup>3+</sup>		0.82	Pu <sup>5+</sup>		0.88	Zn <sup>2+</sup>	0.83	0.88
Ir <sup>4+</sup>	0.65	0.77	Pu <sup>6+</sup>		0.85	Zr <sup>4+</sup>	0.82	0.86



Значения всех радиусов даны для к.ч. = 6; *вс*- высокоспиновое состояние, *нс*-низкоспиновое состояние

Как видно из таблицы 22, радиусы ионов зависят от порядкового номера элемента и обладают следующими закономерностями:

- 1) *возрастают* с увеличением главного квантового числа *в группах* вследствие возрастания атомного объема ( $\text{Li}^+$  0.68;  $\text{Na}^+$  0.98;  $\text{K}^+$  1.33;  $\text{Rb}^+$  1.49;  $\text{Cs}^+$  1.65Å);
- 2) *уменьшаются по рядам* вследствие увеличения заряда ядра и уменьшения атомного объема ( $\text{K}^+$  1.33;  $\text{Ca}^{2+}$  1.04;  $\text{Sc}^{3+}$  0.83;  $\text{Ti}^{4+}$  0.64;  $\text{V}^{5+}$  0.40;  $\text{Cr}^{6+}$  0.35Å);
- 3) *с увеличением заряда радиус катиона уменьшается, а аниона — возрастает* ( $\text{Cr}^{2+}$  0.83;  $\text{Cr}^{3+}$  0.64;  $\text{Cr}^{6+}$  0.35Å);
- 4) *переходные элементы имеют меньшие ионные радиусы, чем соответствующие элементы главных подгрупп*, поскольку внешние d-электроны не в состоянии окончательно скомпенсировать рост заряда ядра ( $\text{K}^+$  1.33;  $\text{Rb}^+$  1.49;  $\text{Ca}^{2+}$  1.04;  $\text{Sr}^{2+}$  1.20;  $\text{Cu}^+$  0.98;  $\text{Ag}^+$  1.13;  $\text{Zn}^{2+}$  0.83;  $\text{Cd}^{2+}$  0.99Å).

Ионные радиусы переходных металлов зависят от спинового состояния. Их внешние d-оболочки имеют конфигурацию спинов под влиянием расщепления уровней в кристаллическом поле лигандов. В слабых полях спины d-электронов параллельны и не скомпенсированы (высокоспиновое парамагнитное состояние — *вс*) в противоположность непараллельности и скомпенсированности спинов в сильных полях (низкоспиновое состояние — *нс*), когда радиус d-оболочки уменьшается за счет большей компактности ее электронов.

Таблица 23

## Металлические радиусы, Å

Li 1.55	Be 1.13													
Na 1.89	Mg 1.60											Al 1.43		
K 2.36	Ca 1.97	Sc 1.64	Ti 1.46	V 1.34	Cr 1.27	Mn 1.30	Fe 1.26	Co 1.25	Ni 1.24	Cu 1.28	Zn 1.39	Ga 1.39		
Rb 2.48	Sr 2.15	Y 1.81	Zr 1.60	Nb 1.45	Mo 1.39	Tc 1.36	Ru 1.34	Rh 1.34	Pd 1.37	Ag 1.44	Cd 1.56	In 1.66	Sn 1.58	Sb 1.61
Cs 2.68	Ba 2.21	La 1.87	Hf 1.59	Ta 1.46	W 1.40	Re 1.37	Os 1.35	Ir 1.35	Pt 1.38	Au 1.44	Hg 1.60	Tl 1.71	Pb 1.75	Bi 1.82
Лантаниды														
Ce 1.83	Pr 1.82	Nd 1.82	Pm	Sm 1.81	Eu 2.02	Gd 1.79	Tb 1.77	Dy 1.77	Ho 1.76	Er 1.75	Tm 1.74	Yb 1.93	Lu 1.74	
Актиниды														
Th 1.80	Pa 1.62	U 1.53	Np 1.50											

Таблица 24

## Ковалентные тетраэдрические радиусы, Å

	Be 1.06	B 0.88	C 0.77	N 0.70	O 0.66	F 0.64
	Mg 1.40	Al 1.26	Si 1.17	P 1.10	S 1.04	Cl 0.99
Cu 1.35	Zn 1.31	Ga 1.26	Ge 1.22	As 1.18	Se 1.14	Br 1.11
Ag 1.52	Cd 1.48	In 1.44	Sn 1.40	Sb 1.36	Te 1.32	I 1.28
Au 1.50	Hg 1.48	Tl 1.47	Pb 1.46	Bi 1.46		

Таблица 25

## Вандерваальсовские радиусы, Å

			H 1.16 (1.2*)	He 1.22 (1.50*)
C 1.71	N 1.50 (1.50*)	O 1.29 (1.40*)	F 1.40 (1.35*)	Ne 1.60 (1.57*)
	P 1.90*	S 1.84 (1.85*)	Cl 1.90 (1.80*)	Ar 1.92 (1.88*)
	As 2.0*	Se 2.0*	Br 1.95 (1.95*)	Kr 1.98 (2.02*)
	Sb 2.2*	Te 2.2*	I 2.10 (2.15*)	Xe 2.18 (2.19*)

\* — радиусы Л.Полинга

Тенденции монотонной смены ионных радиусов в группах и рядах сохраняются и для металлических или ковалентных радиусов. Правда, уменьшение радиусов переходных металлов по периодам значительно медленнее, а, начиная с шестого, реализуется влияние *лантанидного сжатия*, которое означает постепенное уменьшение атомных и ионных радиусов в ряду Ce-Lu. Благодаря этому элементы VI периода по геометрическим свойствам практически аналогичны их верхним соседям в соответствующих группах (Zr-Hf, Nb-Ta, Mo-W, Ru, Rh, Pd - Os, Ir, Pt, Ag-Au) в противоположность тенденции диагональной аналогии элементов в II-V периодах (Li-Mg-Sc-Zr, Na-Ca-Y), установленной еще Д. Менделеевым, благодаря чему Be и Al или

В и Si в определенных пределах являются химически эквивалентными. Для тяжелых элементов, начиная с № 89 действует аналогичный эффект *активного сжатия*.

## Поляризационные свойства структурных единиц

В структуре каждый ион находится в электрическом поле действия других ионов. При взаимодействии вследствие расхождения центров тяжести положительных и отрицательных зарядов пара разноименных ионов создает диполь с индуцированным моментом  $\mu = \alpha E = Zed$ , где  $E$  — напряженность поля,  $d$  — расстояние между центрами зарядов,  $\alpha$  — коэффициент деформируемости иона, или *поляризуемость* (Табл.26). Отметим, что для многих элементов установлена значительная анизотропия поляризуемости (максимальная для элементов III группы), т.е. ионы по форме могут существенно отличаться от сферы. Так, поляризуемость атома В в направлении вдоль внешней орбитали  $2p_x$   $3.44 \text{ \AA}^3 \cdot 10^{21}$ , а в перпендикулярном направлении  $2.56 \text{ \AA}^3 \cdot 10^{21}$ , т.е. на четверть меньше, а для Ga анизотропия поляризуемости достигает 70%. Поляризуемости  $\alpha$  катионов по величине приближаются к атомным объемам,  $v_{\text{кат}} = 4\pi g^3/3$ , где  $g$  — орбитальный радиус внешней электронной оболочки иона. Для анионов рассчитанные подобным образом значения атомных объемов значительно меньше, чем их поляризуемости  $\alpha$  (Табл.26).


Взаимовлияние ионов с деформацией их сферической формы называется *поляризацией*, а способность ионов деформировать соседей называется *поляризующим действием*. Естественно, с усилением поляризации ионов расстояния между ними сравнительно с суммой ионных радиусов изменяются.

Таблица 26

Поляризуемости  $\alpha$  некоторых ионов ( $\text{\AA}^3 \cdot 10^{24}$ )

Заряд иона				
+1	+2	+3	+4	-1
Li 0.028	Be 0.007	B 0.003		H 30.2
Na 0.14	Mg 0.07	Al 0.05	Si 0.04	F 2.24
K 0.79	Ca 0.47		Ti 0.24	Cl 5.6
Rb 1.42	Sr 0.65			Br 6.7
Cs 2.44	Ba 1.56			I 10.3

### Степень поляризуемости и поляризующее действие ионов

		Уменьшение поляризуемости и радиусов, увеличение поляризующего действия 					
Уменьшение поляризуемости и радиусов, увеличение поляризующего действия 			He	Li <sup>+</sup>	Be <sup>2+</sup>	B <sup>3+</sup>	C <sup>4+</sup>
	O <sup>2-</sup>	F <sup>-</sup>	Ne	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Si <sup>4+</sup>
	S <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Ar	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Sc <sup>3+</sup>	Ti <sup>4+</sup>
	Se <sup>2-</sup>	Br <sup>-</sup>	Kr	Rb <sup>+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Y <sup>3+</sup>	Zr <sup>4+</sup>
	Te <sup>2-</sup>	I <sup>-</sup>	Xe	Cs <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	La <sup>3+</sup>	Ce <sup>4+</sup>

Из вышеприведенной схемы видно *закономерности поляризации ионов*, известные как *правила Фаянса*:

- 1 — с возрастанием ионного радиуса при одинаковых зарядах поляризуемость анионов увеличивается
- 2 — в рядах периодической системы поляризуемость анионов с ростом заряда уменьшается
- 3 — поляризующее действие катионов с ростом заряда возрастает.

При этом катионы с оболочкой инертного газа (Cu<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>) являются более сильными поляризаторами, чем их аналоги в главных подгруппах. Но чем ближе электронная оболочка иона к оболочке инертного газа, тем слабее поляризационный эффект.

### Эффективные заряды

Как катионы, так и анионы обозначаются символами элементов в соответствующих степенях окисления, которые формально отражают их заряд. Однако, они никогда не соответствуют действительным зарядам или значениям ионизации. Еще в 1926 г. В.Л. Брэгг при расшифровке методом РСА структуры минерала берилла Be<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub> определил электронную плотность в окрестности атомов Si 12.5 электронов вместо 10 в случае его ионного Si<sup>4+</sup> состояния. Разница между числом электронов нейтрального атома элемента и его реальным электронным состоянием называется *эффективным зарядом*. Таким образом, Брэгг экспериментально установил эффективные заряды Si, Al и O, как +1.5, +1.6 и -1.0. Позже методами определения как рентгеновской электронной плотности — РЭП, так и деформационной электронной плотности — ДЭП, а также упругих, диэлектрических и пьезоэлектрических констант, термохимических свойств, дипольных моментов молекул, диамагнитной восприимчивости, рефракции, ИК-спектров поглощения и отраже-

ния, ширины запрещенной зоны и пр. были установлены эффективные заряды атомов в минералах и соединениях с самым разнообразным характером химической связи. Так, например, в молекуле HCl заряды водорода и хлора равны соответственно  $+0.17$  и  $-0.17$ ; в  $Mg_2SiO_4$  эффективные заряды Si и O равны  $+2$  и  $-1$ ; кислород в большинстве своих соединений имеет заряды в пределах  $-0.5 \div -1.1$ . В кварце заряд Si  $+1.3$ , O  $-0.6$ . Также было экспериментально доказано, что в сложных соединениях (ABX) действует взаимное влияние связей в соответствии с правилом: *чем более ионной является связь A-X, тем более ковалентна связь X-B и наоборот*. Поэтому щелочным силикатам соответствуют наименьшие эффективные заряды кремния: у  $LiAlSiO_4$  и  $NaAlSi_3O_8$  наиболее сильна ионная связь Li(Na) - O и ковалентная связь Si - O. В табл.27 собраны некоторые данные об эффективных зарядах атомов в структурах разных типов.

Таблица 27

**Эффективные заряды атомов в некоторых кристаллах**

Кристалл	Структурный тип	Эф.заряд $\pm$
HgS	ZnS,sf	0.56
LiH	NaCl	0.59
CdS	ZnS,w	0.64
TlI	CsCl	0.68
ZnS	ZnS,sf	0.72
AgBr	NaCl	0.75
CdO	NaCl	0.75
AgI	ZnS	0.79
NaCl	NaCl	0.79
PbS	NaCl	0.84
RbCl	NaCl	0.84
ZnO	ZnO	0.88
MnO	NaCl	1.03
MgO	NaCl	1.08
CaO	NaCl	1.25

## 2. Геометрические пределы устойчивости структур с разными координационными числами

### *Правило Магнуса-Гольдшмидта*

Считается, что структуры существенно ионных соединений устойчивы при условии касания иона - хозяина только лигандов противоположного знака. В ряду изоструктурных соединений с уменьшением размера иона-хозяина наступит размерное соотношение, когда ионы-лиганды сначала коснутся друг друга, а позднее ион-хозяин будет как-бы вынужден болтаться в пустоте между лигандами в положении их касания. Такое состояние термодинамически неустойчиво. Поэтому под преимущественным действием сил отталкивания между лигандами сравнительно с силами притяжения между разноименными ионами структура перестроится в состояние, когда хозяин опять будет касаться всех лигандов, которые в свою очередь между собой касаться не будут. Такие события в жизни структур очевидно могут иметь место при соответствующих граничных соотношениях размеров ионов-соседей (рис.164). В соответствии с **правилом Магнуса-Гольдшмидта** геометрических пределов устойчивости структур с соответствующими соотношениями эффективных ионных радиусов *каждому способу взаимного размещения сфер определенного размера соответствуют границы соотношения их радиусов.*

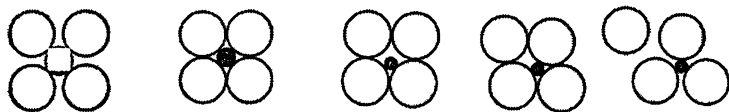


Рис. 164. Уменьшение устойчивости структур с одним к. ч. в зависимости от размерных соотношений ионов

Понятно, что случай соотношения ионных радиусов  $r_k/r_a$  при касании соседей-лигандов как между собой, так и с хозяином, является *нижним пределом устойчивости* структуры с соответствующим к. ч.. Из рис. 163, который соответствует именно такому соотношению  $r_k/r_a$  для случая октаэдрического окружения, очевидно, что  $(r_k + r_a)^2 = 2 r_a^2$ , или  $r_k + r_a = r_a \sqrt{2}$ , и тогда  $r_k/r_a = \sqrt{2} - 1 = 0.414$ .

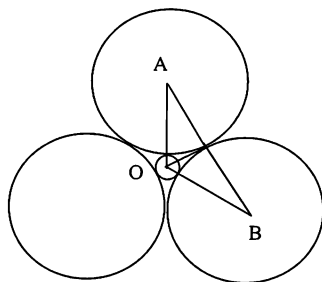


Рис. 165. Треугольная координация катиона

Таблица 28

**Пределы соотношений ионных радиусов для реализации структур с определенными к.ч.**

к.ч.	Координационная фигура	Предельные соотношения $r_k/r_a$	СТ	Примеры ( $r_k/r_a$ )
3	Равносторонний треугольник	0.155	BN	(0.15)
4	Тетраэдр	0.225	ZnS(sf)	MgTe (0.37) BeO (0.26)
6	Октаэдр	0.414	NaCl	LiI (0.35) CaS (0.61) SrS (0.73)
8	Гексаэдр	0.732	CsCl	(0.91) CsI (.75)
12	Кубооктаэдр	1.	Cu	

Как видно из рис. 165, при треугольной координации  $OB = r_k + r_a = AB/\sqrt{3} = 2r_a/\sqrt{3}$ , откуда  $r_k/r_a = 2/\sqrt{3} - 1 = 0.155$ . В случае тетраэдрической координации нетрудно рассчитать, что расстояние катион-анион  $= 2r_a\sqrt{3}/2\sqrt{2} = r_a\sqrt{3}/\sqrt{2} = r_k + r_a$ . Тогда  $r_k/r_a = \sqrt{6}/2 - 1 = 0.225$ . Наконец, для гексаэдрической координации, зная, что телесная диагональ куба равна  $a\sqrt{3}$ , где  $a = 2r_a$ , получаем:  $r_k + r_a = r_a\sqrt{3}$ , и  $r_k/r_a = \sqrt{3} - 1 = 0.732$ .

Таким образом, для реализации структур в том или ином типе (Табл. 28) должны удовлетворяться определенные соотношения радиусов их структурных единиц.

Если радиусы катиона и аниона станут соизмеримыми, или радиус катиона превысит радиус аниона, найденные соотношения (Табл. 28) ста-

нут обратными величинами:  $r_k / r_a = 1/0.73 = 1.37$  или  $1/0.41 = 2.41$ ,  $1/0.22 = 4.45$ . Тогда структуры с кубической координацией будут реализоваться в пределах отношений  $r_k / r_a = 0.73-1.37$ , с тетраэдрической – в пределах  $0.41 - 2.41$  и пр.

Приведем ряд соединений галогенидов щелочных металлов преимущественно СТ галита с соответствующими соотношениями радиусов (Табл. 29, рис.166).

Таблица 29

**Соотношения радиусов катионов и анионов в щелочных галогенидах**

$r_k / r_a$	Структурные типы	
	NaCl	CsCl
0.31	(LiI)	
0.35	(LiBr)	
0.38	(LiCl)	
0.45	NaI	
0.50	NaBr	
0.51	LiF	
0.54	NaCl	
0.60	KI	
0.68	KBr, RbI	
0.73	KCl	
0.75		CsI
0.76	RbBr	
0.82	RbCl	
0.84		CsBr
0.91		CsI
1.00	KF	
1.12	RbF	
1.24	CsF	

Как видно из этой таблицы, правило Магнуса-Гольдшмидта для семейства щелочных галогенидов имеет лишь 3 исключения со стороны наименьшего соотношения: соединения лития в соответствии с этим правилом должны были бы кристаллизироваться в типе сфалерита. Причина этого, очевидно, заключается в очень сильной поляризации рыхлых анионов литием, благодаря чему МР между ними в структурах уменьшаются. Поскольку пределы для гексаэдрического окружения (0.73-1.37) входят в границы окружения октаэдрического (0.41-2.41), кристаллизация соединений RbBr, RbCl, KF, RbF и CsF в типе галита не противоречит правилу, не смотря на превышение соотношения их радиусов границы 0.73.



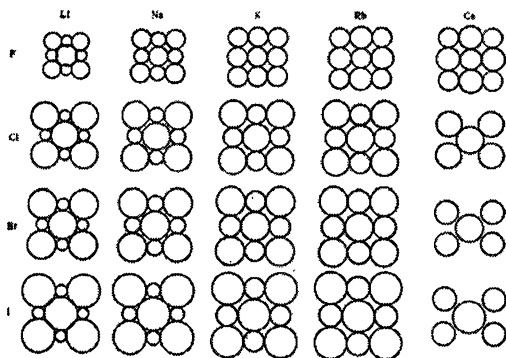


Рис. 166. Соотношения ионов в галогенидах щелочных металлов в плоскости (100) СТ NaCl; хлорид, бромид и иодид цезия принадлежат СТ CsCl, показана плоскость (110)

Если атом в структуре координирован кубооктаэдрически, как в структурах меди или магния, это достаточно часто регламентируется организацией структуры в т. наз. плотнейшей упаковке.

### 3. Шаровые кладки (ШК) и плотные упаковки (ПУ)

*Методы обозначения ПУ. Пустоты в ПУ.*

*Полиэдрические представления структур. Правила устойчивости структур Гольдшмидта и Полинга*

Поскольку структурные единицы можно формально отождествлять с несжимаемыми шарами, кристаллические структуры можно рассматривать как шаровые кладки или упаковки, где одна система шаров это атомы одного сорта, а другая — атомы другого сорта, которые располагаются в соответствующих пустотах первой системы. *Кладки* обычно классифицируются в 4 типа:

1. **Простая кубическая кладка (ПКК)**, которая обладает пространственной симметрией  $Rm\bar{3}m$ . Считая объем шара  $V = (4/3)\pi r^3$  и зная, что ячейка с параметром  $a$  содержит только один атом, и что  $a = 2r$ , коэффициент заполнения пространства (КЗП) в такой структуре рассчитывается:  $V/a^3 = (4/3)\pi r^3 / 8r^3 = 0.52$ , т.е. 52%. Координация атомов в структуре октаэдрическая, пустоты имеют гексаэдрическую координацию (к.ч.=8), радиус пустоты равен 0.73 радиуса атома. Координация атомов по пустотам = 8. Все пустоты изометричны. Число атомов в ячейке равно числу пустот (Табл. 30).
2. **Объемноцентрированная кубическая кладка (ОЦКК)** не имеет изометричных пустот. Остальные данные в Табл. 30.

3. **Простая гексагональная кладка (ПГК)**, как и ПКК, имеет только изометричные пустоты. Радиус пустоты = 0.53 радиуса атома. Координация атомов 8 — гексагональная бипирамида, координация атомов по пустотам 12 — гексагональная призма. Число пустот в ячейке вдвое больше числа атомов (Табл. 30).
4. **Плотные шаровые упаковки (ПШУ)**. Если исходить из шаровой формы атомов, естественно ожидать такой их структурной организации, когда они наиболее рационально заполняют пространство, оставаясь в условиях трехмерной периодичности. Еще М.В.Ломоносов писал: "Представьте себе некоторое место, наполненное пушечными ядрами, так что большим уместиться там не можно. Однако же будут между ними места праздные, которые могут в себе вместить пулей фузейных великое множество. Меж пулями промежки пускай будут наполнены мелкой дробью». Как видим, это и есть модель структуры тройного вещества, построенная по принципу плотнейших упаковок. С геометрической точки зрения максимально заполнить пространство шарами можно бесконечным количеством способов. Однако, в кристаллохимии важнейшее значение имеют два из них. Если первый слой (А, рис. 167) плотно пригнанных один к другому шаров (как на бильярдном столе) покрыть точно таким же слоем (В) шаров, которые разместятся в лунках «в» первого слоя, то третий слой шаров можно уложить сверху двумя способами, а именно: слой С повторит состояние нижнего слоя А, или займет лунки типа «с», размещаясь третьим отличным от двух предыдущих способом. В первом случае получим *двуслойную* последовательность укладки шаров ...АВАВАВ..., во втором — *трехслойную* ...АВСАВСАВС... Очевидно, что первый способ кладки будет иметь гексагональную симметрию с осями 6, перпендикулярными плоскостям наслоения, которые проходят через центры шаров, и осями 3 — через междушаровые лунки.

Таблица 30

Характеристики шаровых кладок

Тип ШК	ПГ	ат/яч	$r_{\text{ат}}$	к.ч. ат.	к.ч. пуст.	КЗП, %
ПКК	Pm3m	1	$a/2$	6°	8*	52.3
ОЦКК	Im3m	2	$a\sqrt{3}/4$	8*	6°, 4*	68.1
ПГК	P6/mmm	1	$a/2$	8° <sup>б</sup>	6 <sup>тп</sup>	60.5
ПКУ	Fm3m	4	$a\sqrt{2}/4$	12 <sup>ко</sup>	6°, 4*	74
	7 гекс. групп	2	$a/2 = c/2$	12 <sup>яко</sup>	6°, 4*	74

О-октаэдр, Т-тетраэдр, К-куб, ГБ-гексаг. бипирамида, КО-кубооктаэдр, АКО- антикубооктаэдр, ТП-тригональная призма

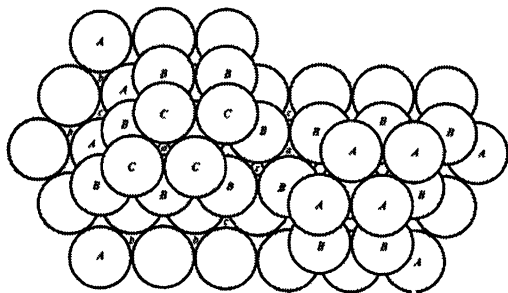


Рис. 167. Трехслойная (слева) и двухслойная (справа) укладка шаров одинакового размера в плотнейшей шаровой упаковке

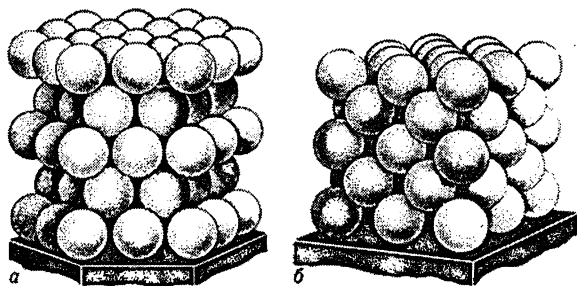


Рис.168. Двухслойная гексагональная плотная упаковка (ГПУ) шаров(а), трехслойная кубическая плотная упаковка шаров(б)

Другой способ наслоения дает четыре оси 3, расположенные вдоль диагоналей куба, в котором плоскости наслоения перпендикулярны к ним (рис.168). Симметрия ячейки такой упаковки будет кубической гранецентрированной. Оба типа упаковки общими элементами симметричности имеют оси 3 и зеркальные плоскости  $m$ . В обоих случаях плотность заполнения пространства шарами одинакова - 74.05%. Существует только одна трехслойная плотная упаковка шаров с ПГ  $Fm\bar{3}m$  и бесконечное количество гексагональных, которые могут быть описаны с помощью одной из семи ПГ:  $R\bar{3}m1$ ,  $R\bar{3}m1$ ,  $R\bar{6}m2$ ,  $R6_3mc$ ,  $R6_3/mmc$ ,  $R3m$ ,  $R\bar{3}m$ . На рис.168 показаны модели двух основных ПШУ — гексагональной двухслойной и кубической трехслойной, а на рис. 170- ГЦК ячейка в двух установках.

Комбинируя оба способа укладки, можно получать разнообразные многослойные упаковки. Однако, все они будут обладать гексагональной симметрией. На рис.169 вместе с двумя вышеописанными показаны другие многослойные упаковки. С ростом числа слоев количество упаковок также возрастает. Так, существует только по одной 2, 3, 4 (...ABACABAC...) и 5-слойной (...ABCA-

ВАВСАВ...) упаковке, 2 — шестислойные (...ABCACB..., ...ABABAC...), 3 — семислойных, 6 восьмислойных и т.д. Наслоения всегда должны быть такими, чтобы один и тот же слой шаров не повторялся один за другим, чтобы не нарушить плотности укладки. Координация атомов, формирующих плотные упаковки атомов одного сорта, всегда кубооктаэдрическая, при этом в кубической трехслойной упаковке атомы координированы кубооктаэдром, а во всех гексагональных упаковках — антикубооктаэдром (гексагональный аналог кубооктаэдра).

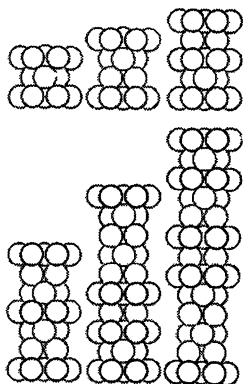
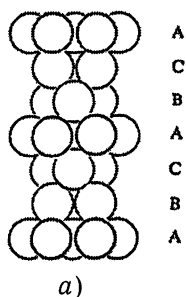
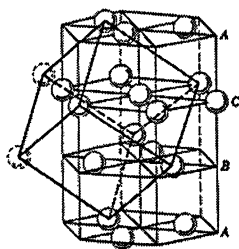


Рис. 169. 2,3,4,6,9 и 12 — слойные плотные упаковки



а)



б)

Рис.170.Последовательность наслоения в КПУ(а) и сопоставление ячеек в кубической и гексагональной установках (б)

Каждый шар плотной упаковки окружен пустотами двух типов: между 4 и 6 шарами (по вершинам тетраэдра и октаэдра соответственно, и поэтому они называются тетраэдрическими- т.п.- и октаэдрическими- о.п.- пустотами) (рис.171). Октаэдрическая — между тремя шарами нижнего слоя и тремя шарами верхнего, а тетраэдрическая — между тремя шарами нижнего слоя и шаром верхнего.

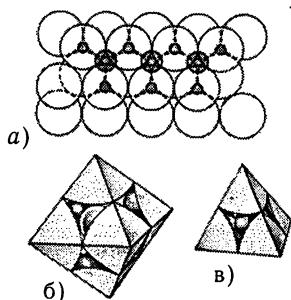


Рис. 171. Пустоты в плотных упаковках: а- 2 типа пустот между двумя слоями шаров; б-октаэдрическая пустота; в-тетраэдрическая пустота

Очевидно, каждый шар слоя А упаковки, который имеет два соседних слоя В сверху и снизу, окружается шестью т.п. (по вершинам треугольника три сверху и снизу) плюс двумя т.п. непосредственно над и под шаром, т.е. суммарно 8 тетраэдрическими пустотами. Кроме того этот же шар окружается еще шестью о.п. попарно сверху и снизу по три. Принимая во внимание, что т.п. ограничивается 4 шарами, а о.п. — шестью, на каждый шар будет приходиться  $\frac{1}{4}$  т.п и  $\frac{1}{6}$  о.п. Отсюда: на один шар упаковки приходится  $(\frac{1}{4}) \times 8 = 2$  т.п. и  $(\frac{1}{6}) \times 6 = 1$  о.п..

Таблица 31

Координаты атомов и центров пустот в ячейках плотных упаковок

Гексагональная			Кубическая		
Атомы	Пустоты		Атомы	Пустоты	
	тетр.	окт.		тетр.	окт.
000	$\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{5}{6}$	$\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{4}$	000	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
$\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2}$	$\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{6}$	$\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{3}{4}$	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}$	$00 \frac{1}{2}$
	$00 \frac{2}{3}$		$\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$	$\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$	$0 \frac{1}{2} 0$
	$00 \frac{1}{3}$		$0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	$\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$	$\frac{1}{2} 00$
				$\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$	
				$\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$	
				$\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}$	
				$\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$	

Таким образом, если в ячейке плотноупакованной структуры имеется  $n$  атомов, то ячейка всегда содержит  $2n$  тетраэдрических и

***n* октаэдрических пустот.** Координаты атомов и центров пустот в ячейках 2-слойной гексагональной и 3-слойной кубической плотных упаковок приводятся в Табл.31. Сказанное касается любого типа плотных упаковок без исключений.

Размером пустот обуславливается возможность размещения в них структурных единиц (атомов, ионов или целых молекул) определенного объема. В Табл.28 приведены соответствующие соотношения эффективных ионных радиусов, когда анионы касаются друг друга, т.е. именно в плотных упаковках. В этом случае минимальные соотношения отвечают радиусам шаров, способных расположиться в пустоте. Таким образом, если радиусы шаров упаковки равны  $R$ , то пустоты между ними могут содержать шары следующих максимальных радиусов: треугольная в одном слое  $0.153R$ , тетраэдрическая  $0.225R$ , октаэдрическая  $0.414R$ . На рис.172,173 показано расположение центров пустот в ГПУ и КПУ (ГЦК). Для сравнения рис.174 иллюстрирует расположение пустот в ОЦК структурах.

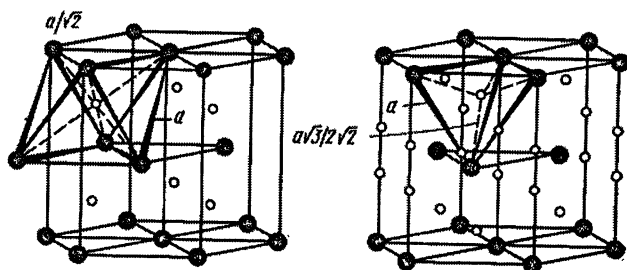


Рис. 172. Размещение о.п. и т.п. в ГПУ и расстояния между атомами и центрами пустот

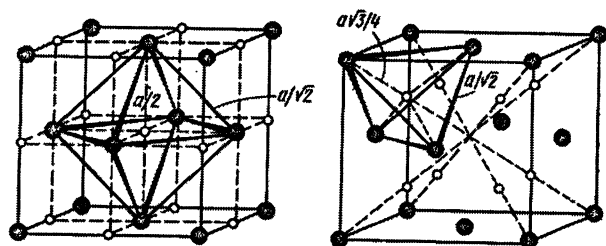


Рис. 173. Размещение о.п. и т.п. в КПУ (ГЦК) и расстояния между атомами и центрами пустот

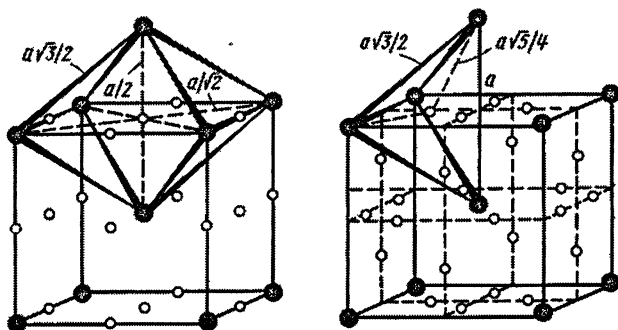


Рис.174. Размещение о.п. и т.п. в ОЦК ячейке и расстояния между атомами и центрами пустот

Наряду с общепринятым обозначением ПУ в виде последовательности слоев вдоль направления наслоения (...АВАВАСАВАВС...), часто используется система их обозначения последовательностью маленьких букв г и к. Буква г символизирует т. наз. *гексагональный* слой, т. е. слой А между двумя другими но одноименными слоями = САС, буква к — *кубический* слой, т. е. слой А между двумя разноименными слоями = ВАС или САВ. Тогда двуслойная ГПУ обозначится ...ггггг..., а трехслойная КПУ — ...ккккк.... Четырехслойная упаковка ...АВАСАВАС... обозначится как ...кгкг..., пятислойная ...АВСАВАСАВ... — ...гкккг..., шестислойные ...АВСАСВАСАСВ... и ...АВАВАСАВАВАС... — соответственно как ...гккгкгк... и ...кгггкггг... и т.п. Недостатком такого способа обозначения является неочевидность порядка слойности (числа повторяющихся слоев), а преимуществом — более доступное определение симметрии упаковки в целом. Действительно, через шар слоя г проходит только одна ось 3, тогда как через шар слоя к — четыре такие оси. Именно поэтому существует единственный тип упаковки кубической симметрии ...ккккк..., но бесконечное количество гексагональных, потому что даже лишь один слой типа г в бесчисленной последовательности слоев к запрещает существование одновременно четырех тройных осей в структуре.

В Табл.32 собраны все необходимые размерные характеристики плотных упаковок и кладок.

## Характеристики основных плотных упаковок и кладок

	Кладки			Плотные упаковки				
	ПКК	ОЦК	ПГК	2-слой- ная	3-слойная		4-слой- ная	9-слой- ная
					куб. уст.	гекс. уст.		
a	2R	$4R/\sqrt{3}$	2R	2R	$4R/\sqrt{2}$	2R	2R	2R
c	-	-	2R	$4R\sqrt{2/3}$	-	$6R\sqrt{2/3}$	$8R\sqrt{2/3}$	$18R\sqrt{2/3}$
c/a	-	-	1	$2\sqrt{2/3}$	-	$3\sqrt{2/3}$	$4\sqrt{2/3}$	$9\sqrt{2/3}$
R	a/2	$a\sqrt{3}/4$	$a/2 = c/2$	$a/2 = c\sqrt{3}/4\sqrt{2}$	$a\sqrt{2}/4$	$c\sqrt{3}/6\sqrt{2}$	$a/2 = c\sqrt{3}/8\sqrt{2}$	$a/2 = c\sqrt{3}/18\sqrt{2}$
ат/яч	1	2	1	2	4	3	4	9
пуст./яч	1куб	3о+12т	2тр.пр.	2о+4т	4о+8т	3о+6т	4о+8т	9о+18т

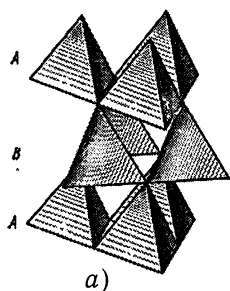
Плотные упаковки удобно иллюстрировать в виде координационных полиэдров, которые широко применяются в кристаллохимической литературе. В каждой вершине координационного полиэдра подразумевается ядро аниона, а в центрах полиэдров подразумеваются катионы. На рис. 175 показана структура вюртцита (а) и сфалерита (б), где тетраэдрическая координация катионов и общая симметрия структуры очевидна.

Рис.176 иллюстрирует одну ячейку структуры NaCl (а) или такую же ячейку структуры (б) с раздвинутыми вдоль четверной оси полиэдрами, откуда видно как заполнены внешние октаэдры и пустые внутренние 4 октаэдра и 8 тетраэдров между ними. На рис.177 показаны ячейки CsCl, CaF<sub>2</sub> ( в виде сплошных или “шахматных” кладок анионных полиэдров) и Na<sub>2</sub>S (в виде сочлененных ребрами тетраэдров натрия). На рис.178, 179 показаны структуры CdI<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Видно, что структура диодида кадмия слоистая – слой заполненных октаэдров кадмия вдоль главной оси структуры чередуется со слоем пустых октаэдров, что регламентируется составом соединения. В основе структуры Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> т. наз. “корундовый” мотив, когда 2/3 координационных октаэдров заполнено катионами, а 1/3 остается пустой, что отражается на графитоподобном строении слоев октаэдров алюминия.

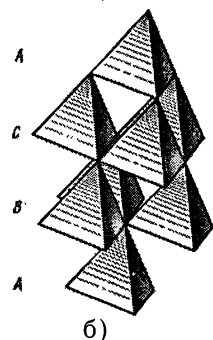
Часто кристаллическую структуру соединений характеризуют, пользуясь терминологией плотнейших упаковок. Тогда, например, структуры сфалерита и вюртцита будут представлены плотными упаковками атомов серы с наполовину заполненными цинком тетраэдрическими пустотами, структура галита – как упаковка ионов хлора, в которой натрий центрирует все октаэдрические



пустоты, структура флюорита — как упаковка атомов кальция, в которой атомы фтора заполняют все тетраэдрические пустоты и т.п.

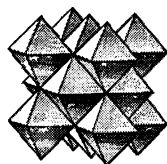


а)



б)

Рис.175. Полиэдрическое представление структур вюртцита(а) и сфалерита (б)

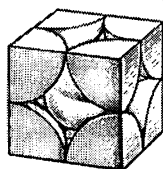


а)

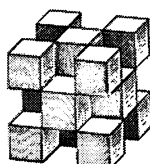


б)

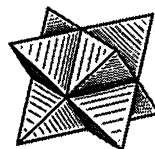
Рис.176. а) полиэдрическое представление структуры галита; б) полиэдры раздвинуты в направлении оси 4



а)



б)



в)

Рис.177. Полиэдрическое представление структур: а — CsCl (в виде одного координационного гексаэдра цезия), б -  $\text{CaF}_2$  ("шахматная" конфигурация координационных гексаэдров кальция в ячейке), в -  $\text{Na}_2\text{S}$  (укладка координационных тетраэдров натрия в ячейке)

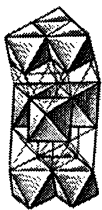


Рис.178. Структура  $\text{CdI}_2$

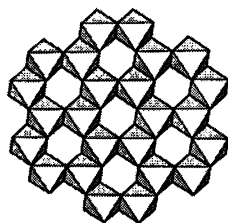


Рис.179. Структурный мотив корунда ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

По В. Гольдшмидту, который внес огромный вклад в кристаллохимию существенно ионных и родственных соединений, **структура кристалла определяется числом его структурных единиц, соотношением их размеров и их поляризационными свойствами.** На основе исследования большого количества значительно более сложных структур Л. Полинг сформулировал несколько правил, известных в кристаллохимии как **правила Полинга** и которые дополняют правило Гольдшмидта:

1 — **Каждый катион окружается анионами по вершинам полиэдров, число которых, т.е. к. ч., определяется соотношением их радиусов, а межатомные расстояния — их суммой;**

2 — **Принцип электростатической валентности: сила валентной связи аниона в окружении катионов равняется его заряду.** Если валентное усилие катиона определяется отношением заряда катиона к его координационному числу, то валентность аниона приравнивается сумме валентных усилий соседних катионов. Так, для перовскита  $\text{CaTiO}_3$ , где  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$  имеют к.ч. 12 и 6, а координация кислорода  $[\text{OCa}_4\text{Ti}_2]$ , валентность его будет равна  $4 \times 2 / 12 + 2 \times 4 / 6 = 2$ . Также, например, если в рутиле  $\text{TiO}_2$  координация кислорода  $[\text{OTi}_3]$ , а титана  $[\text{TiO}_6]$ , валентность кислорода =  $3 \times 4 / 6 = 2$ . Это правило определяет условия компенсации формальных зарядов в соответствии с координацией структурных единиц.

Лиганды аниона-хозяина должны нейтрализовать его заряд. В природе не существует минералов в виде солей пиррофосфорной кислоты  $\text{H}_4[\text{P}_2\text{O}_7]$ , потому что в анионе  $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$  сумма валентных усилий иона кислорода, который соединяет два тетраэдра  $[\text{PO}_4]$ , равна  $2 \times 5 / 4 = 2.5$  (а не 2!).

3 — **Устойчивость структуры уменьшается при наличии общих ребер и особенно общих граней ее координационных полиэдров.** В первую очередь это касается высокозарядных маленьких катионов типа кремния, координационные тетраэдры которого обычно соединены вершинами так, что сами атомы оказываются на максимальных расстояниях друг от друга  $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ ,

пытаясь сформировать ансамбль с минимальной потенциальной энергией. Сочлененные ребрами  $[\text{Si}_2\text{O}_6]$ , или даже гранями  $[\text{Si}_2\text{O}_5]$  тетраэдры не дают устойчивых структур. Но для октаэдров  $[\text{TiO}_6]$  обычны общие ребра (рутил), а для  $[\text{AlO}_6]$  общими могут быть даже грани, что обусловливается существенным понижением зарядов на атомах титана и алюминия сравнительно с кремнием и вследствие этого меньшим отталкиванием катионов друг от друга. Если принять расстояние между катионами за единицу, то сближение их между собой до состояния сочленения полиэдров ребрами и гранями в октаэдрических комплексах составит 0.71 и 0.58, а в тетраэдрических - 0.58 и 0.31.

4— *В соединениях с катионами нескольких сортов полиэдры высокзарядных катионов обычно не касаются друг друга.* Так, при охлаждении магмы кристаллизация силикатов в соответствии с этим правилом регламентируется следующей последовательностью: островные ( $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ ) → цепочечные (пироксены  $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ ) → ленточные (амфиболы  $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{OH})_2[\text{Si}_8\text{O}_{22}]$ ) → слоистые и алюмосиликаты ( $\text{Mg}_3(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ ) → каркасные ( $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ ), где в островных силикатах кремнекислородные тетраэдры не сочленяются друг с другом вообще, тогда как у каркасных - конденсация таких тетраэдров с общими кислородными вершинами максимальна.

## 4. Структурные типы веществ

### *Классификации структурных типов* Структурные типы $\text{FeS}_2$ , $\text{CO}_2$ , $\text{CaC}_2$ , $\text{CaCO}_3$

Рассмотрев основные представления структурной организации веществ и ее определяющие факторы, необходимо остановиться на важном вопросе систематики структурных типов соединений. Таких классификаций существует много, простейшая из которых, принятая в международных справочниках (Strukturbericht, 1913-1938, 1941; Structure Reports, 1940- до наст. времени), называется *стехиометрической*. В основе этой систематики лежит химический состав вещества. Количество, к примеру, только неорганических химических соединений за исключением оксидных и галогенидных превышает 30000. Они кристаллизуются в структурных типах, которых насчитывается на порядок меньше. При этом *простые вещества* представлены 53 СТ, соединения *типа*  $AB$  — 127,  $AB_2$  — 137 типами (исключая политипы) и т. п.. Данная систематика использует следующие обозначения СТ: А — структуры элементов (A1—Cu, A2—W, A3—Mg, A4—алмаз); В — структуры соединений

типа AB (B1—NaCl, B2—CsCl, B3—ZnS-sf); C—структуры соединений типа  $AB_2$  (C1—CaF<sub>2</sub>, C14—MgZn<sub>2</sub>); D — структуры соединений типа  $A_nB_m$  (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), E — структуры соединений с более чем двумя сортами атомов без радикалов или комплексных ионов (PbFCl, CuFeS<sub>2</sub>); F — структуры с 2- или 3-атомными группировками (KCNS, NaHF<sub>2</sub>); G — структуры с 4-атомными ионами (CaCO<sub>3</sub>, NaClO<sub>3</sub>); H — с 5-атомными ионами (CaSO<sub>4</sub>); L— структуры сплавов; M — твердые растворы; S— силикаты. Если какая-нибудь структурная группа насчитывает более 50 соединений, как например СТ B2—CsCl, другая может ограничиваться одним веществом —тип графита—A9.

Достаточно распространенной является классификация СТ *по меж-атомным расстояниям Г.Б. Бокия*, в соответствии с которой они классифицируются в 5 категорий:

- 1 — координационные (W, C—алмаз, NaCl, ZnS, CaF<sub>2</sub>)
- 2 — островные (I<sub>2</sub>, S, CO<sub>2</sub>, SiF<sub>4</sub>, (Mg,Fe){SiO<sub>4</sub>})
- 3 — цепочечные (Se, Te, TiO<sub>2</sub>, SbSI)
- 4 — слоистые (C, BN, CdI<sub>2</sub>, CdCl<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>)
- 5 — каркасные (WO<sub>3</sub>, CaTiO<sub>3</sub>, NaWO<sub>3</sub>, Ca{Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>}).

Первый отряд этой систематики содержит гомодесмические соединения, структуры которых обладают равномерно распределенными в пространстве структурными единицами. Остальные 4 — отряды гетеродесмических соединений, в структурах которых обособливаются отдельные группировки, по содержанию которых дается название категории, определяющей **структурный мотив**. Отметим, что каркасные мотивы структур в отличие от координационных, имеющих сочлененные общими гранями, ребрами или вершинами полиэдры, обладают КМ, связанными между собой преимущественно общими вершинами, что обуславливает ажурность их структурных мотивов.

В литературе широко используется классификация СТ, в основу которой положен т. наз. **код Пирсона**. Он состоит из маленькой буквы латинского алфавита, которая символизирует сингонию (a — анортическая или триклинная; m — моноклинная; o — ромбическая, t — тетрагональная, h — гексагональная или тригональная, c — кубическая), большой буквы — обозначения решетки Бравэ (P, S —для A-, B-, C- центрировки, R, F, I) и цифры числа атомов в ячейке. Например: тип меди — cF4, W — cI2, Mg — hP2, C — cF8, NaCl — cF8, ZnS — cF8, ZnS — hP4 и пр.. Видно, что некоторые вещества имеют один и тот же код Пирсона (алмаз, галит, сфалерит — cF8). Одна из более подробных систематик включает за **кодом Пирсона номер пространственной группы в их общем списке и символ Вайкоффа**, который обозначает правильную систему точек (ПСТ) в этой группе. Если одна позиция занимает многократно, возле ее буквы проставляется соответствующий надстрочный индекс. Примеры:

NaCl	cF8(225)Fm3m-ba
C	cF8(227)Fd3m-a
ZnS	cF8(216) $\overline{F}43m$ -ca
FeS <sub>2</sub>	cP12(205)Pa3-ca
CO <sub>2</sub>	cP12(205)Pa3-ca.

Последние две структуры (рис.180) имеют один и тот же символ. Они принадлежат к одному **структурному классу**, потому что обладают одной и той же ПГ и одинаковым размещением структурных единиц в аналогичных ПСТ, но не являются изоструктурными. Такие СТ называют **изоточечными**. Структуры FeS<sub>2</sub> (а) и твердой углекислоты CO<sub>2</sub> (б) — представители структур с размещением атомов вдоль четырех непересекающихся тройных осей. В структуре пирита (FeS<sub>2</sub>) атомы железа размещаются в положениях ионов натрия структуры NaCl, а атомы серы попарно сочленены в гантели, центры тяжести которых расположены аналогично ионам хлора в ней. Оси гантелей направлены вдоль указанных выше тройных осей, ПГ Pa3. Координация атомов железа октаэдрическая [FeS<sub>6</sub>]. Структура CO<sub>2</sub> сходственна структуре пирита по ПГ и размещению линейных молекул O=C=O вместо гантелеподобных молекул S=S в пирите, к.ч. углерода = 2, кислорода = 1. Структуру пирита можно считать производной от структуры галита, а структуру CO<sub>2</sub> — от структуры меди. Ячейки содержат по 12 атомов.

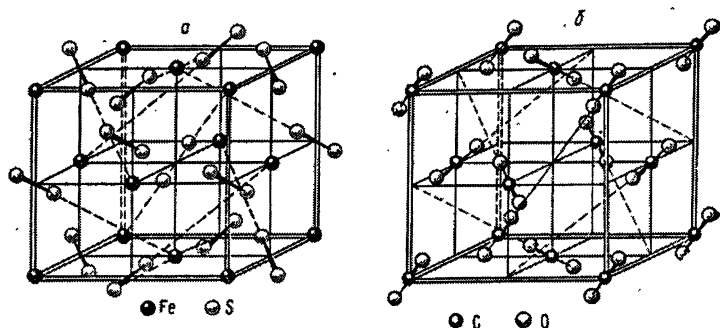


Рис. 180. Элементарные ячейки соединений FeS<sub>2</sub> (а) и CO<sub>2</sub> (б)

На рис.181 и 182 показаны структуры CaC<sub>2</sub> и CaCO<sub>3</sub>, которые тоже могут интерпретироваться как производные от структуры NaCl. В карбиде кальция молекулярные группы C≡C располагаются в позициях хлора структуры галита, координация партнеров также октаэдрическая [Ca(C<sub>2</sub>)<sub>6</sub>] или [C<sub>2</sub>Ca<sub>6</sub>]. Структуру карбоната кальция также можно вывести из структуры галита, за-

менив ионы хлора плоскими треугольными молекулярными группами  $\text{CO}_3$  и несколько искажив ячейку вдоль тройной оси, к которой эти молекулы перпендикулярны.

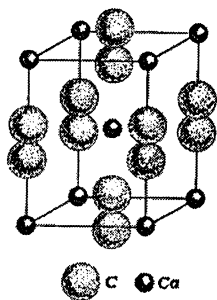


Рис. 181 Структура  $\text{CaC}_2$

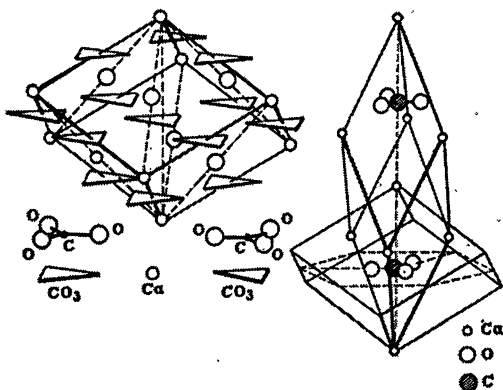


Рис. 182. Структура кальцита  $\text{CaCO}_3$

Учитывая родственность структур, которые выводятся одна из другой, например,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{CaC}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{Cu}$ , сфалерит ( $\text{ZnS}$ ) и алмаз,  $\text{CsCl}$  и  $\alpha\text{-Fe}$  и т.п., их называют **гомеотипными**.

**Структурные типы интерметаллических соединений наиболее представительно классифицированы в работах П.И.Крипьякевича.** В основе его систематики лежит координация атомов меньшего размера. Причем, в вершинах КМ могут располагаться не только атомы, разноименные по отношению к атому — хозяину полиэдра, а и одноименные, что отличает его систематику от **систематики ионных кристаллов и металлических фаз Н. В. Белова**.

Очень важный вклад в работы по классификациям СТ внес **А. С. Поваренных**, основавший **симметрично-статистическое направление** в изучении минерального царства. Все структурные типы, обладающие одними и теми же способами связи атомов или КМ в пространстве, сводились им в один и тот же структурный мотив. Важным является тот факт, что структурный мотив, как качественная структурная характеристика вещества, выступает в качестве его диагностического признака.

Структурные типы обычно обозначаются химической формулой вещества, структура которого была раньше всех расшифрована.

## Металлы

Металлы с кубической ПУ структурой. Металлы с гексагональной ПУ структурой. Металлы с ОЦК структурой. Металлы с аномальными структурами Hg, Ga, Mn, Sn

Среди металлов простейшей структурой обладает  $\alpha$ -Po, это ПКК, ПГ Рт3т, 1 атом в ячейке, к. ч.=6 (октаэдр). Большинство металлов Периодической системы Д. Менделеева кристаллизуются в нескольких СТ, главными из которых являются плотноупакованные двуслойные или трехслойные, рис.184. Табл.33, 34.

Таблица 33

### Элементы с кубической плотноупакованной структурой

Элемент	a, Å	T <sub>пл.</sub> , °C	Плотность, г.см <sup>-3</sup>
Ac	5.311	1600	10.07
Ag	4.0862	960.5	10.49
Al	4.050	660	2.70
Am	4.894	1170	13.78
Ar (4.2K)	5.256	-184	1.82
Au	4.078	1063	19.30
$\alpha$ -Ca	5.582	850	1.55
$\gamma$ -Ce (-10 до 730°C)	5.1604	795	6.771
$\beta$ -Co	4.548	1490	8.70
$\beta$ -Cr	3.68	1550	7.20
Cu	3.615	1083	8.92
$\gamma$ -Fe	3.591	1535	7.87
Ir	3.839	2454	22.50
Kr (58K)	5.721	-157	2.97
$\beta$ -La (310 до 868°C)	5.303	920	6.186
$\gamma$ -Mn (1100°C)	3.855	1244	6.368
Ne (4.2K)	4.429	-249	1.54
Ni	3.524	1455	8.90
Pb	4.951	327	11.34

Pd	3.890	1554	12.00
Pt	3.923	1774	21.45
$\delta$ -Pu (320°C)	4.637	640	15.92
Rh	3.8031	1966	12.44
$\beta$ -Sc (1000°C до $T_{пл.}$ )	4.541	1539	3.20
$\alpha$ -Sr	6.085	770	2.60
$\alpha$ -Th	5.0843	1800	11.50
Xe (58K)	6.197	-112	3.66
$\alpha$ -Yb (до 798°C)	5.481	824	6.977

Таблица 34

Элементы с гексагональной плотной упаковкой

Элемент	a, Å	c, Å	$T_{пл.}$ °C	Плотность, г. см <sup>-3</sup>
Be	2.287	3.583	1280	1.86
$\beta$ -Ca(450°C до $T_{пл.}$ )	3.98	6.52	842	1.55
Cd	2.979	5.618	3209	8.65
$\alpha$ -Co	2.507	4.069	1490	8.9
$\gamma$ -Cr	2.722	4.427	1550	8.56
Dy	3.5925	5.6545	1407	8.536
Er	3.5590	5.592	1497	9.051
Gd	3.6315	5.777	1312	7.895
He	3.57	5.83	-272	0.126
$\alpha$ -Hf	3.197	5.058	1700	11.4
Ho	3.5761	5.6174	1461	8.803
$\alpha$ -La	3.770	12.159	920	6.162
Li (78K)	3.111	5.093	186	0.53
Lu	3.5050	5.5486	1652	9.842
Mg	3.209	5.210	650	1.74
Na (5K)	3.657	5.902	97.5	0.97
$\alpha$ -Nd	3.658	11.799	1024	7.003
Ni	2.65	4.33	1455	8.90
Os	2.735	4.319	2700	22.5
$\alpha$ -Pr	3.673	11.835	935	6,769
Re	2.761	4.458	3170	20
Ru	2.704	4.282	2500	12.2



$\alpha$ -Sc (до 1000°C)	3.3080	5.2653	1539	2.992
$\alpha$ -Sm	3.621	26.25	1072	7.54
$\beta$ -Sr (248°C)	4.32	7.06	757	2.6
Tb	3.5990	5.696	1356	8.272
$\alpha$ -Ti	2.950	4.686	1820	4.54
$\alpha$ -Tl	3.456	5.525	300	9.35
Tm	3.5372	5.5619	1545	9.332
$\alpha$ -Y (до 1490°C)	3.6451	5.7305	1509	4.478
Zn	2.665	4.947	419	7.13
$\alpha$ -Zr	3.232	5.147	1750	6.49

Наряду с 2-слойным типом магния и 3-слойным — меди наиболее показательными типами среди металлов являются СТ 4-слойной структуры Nd и 9-слойной — Sm.

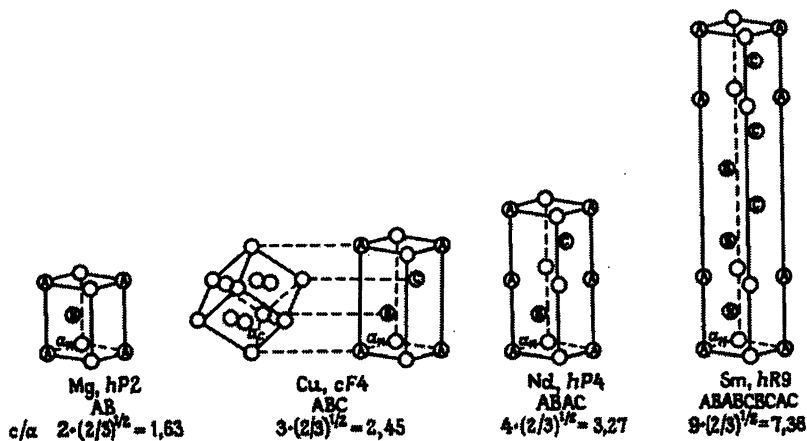


Рис. 183. Элементарные ячейки Mg, Cu (кубическая и гексагональная), Nd и Sm

Как видно из рис.183 и Табл.34, Nd и Sm имеют ГПУ с последовательностью слоев...ABAC... и ...ABABCBCAC,...или ...кгкг... = (гк)<sub>2</sub> и ...кгкгкгкг... = (гкк)<sub>3</sub>.

СТ  $\alpha$ -Fe, в котором в подходящих условиях, особенно при повышенных температурах, кристаллизуются еще более 30 металлов, является несколько

более рыхлым (Табл.35). В то же время к.ч. железа в этом СТ тоже большое, потому что вторая координационная сфера имеет радиус лишь на 15% больший, чем первая, и оно считается равным  $8+6=14$  (КМ — тетрагексаэдр).

Таблица 35

## Элементы с ОЦК структурой

Элемент	$a, \text{\AA}$	$T_{\text{пл.}}$	Плотность, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$
Ba	5.025	704	3.59
$\gamma$ -Ca (500°C)	4.38	850	1.55
$\delta$ -Ce (730°C до $T_{\text{пл.}}$ )	4.12	795	6.67
$\alpha$ -Cr	2.884	1550	7.19
Cs (78K)	6.067	28.5	1.87
Eu	4.578	826	5.259
$\alpha$ -Fe	2.8606	1535	7.89
K (78K)	5.247	62.3	0.86
$\gamma$ -La (868°C до $T_{\text{пл.}}$ )	4.26	920	5.98
Li	3.5093	186	0.53
$\delta$ -Mn	3.075	1244	7.43
Mo	3.147	2625	10.2
Na	4.291	97.5	0.97
Nb	3.300	2415	8.57
$\beta$ -Nd (868°C до $T_{\text{пл.}}$ )	4.13	1024	6.80
$\gamma$ -Np (~600°C)	3.52	640	20.45
$\beta$ -Pr (798°C до $T_{\text{пл.}}$ )	4.13	935	6.64
$\varepsilon$ -Pu (500°C)	3.638	640	19.86
Rb (75K)	5.605	38.5	1.53
$\beta$ -Sn (917°C до $T_{\text{пл.}}$ )	4.07	1072	7.40
$\gamma$ -Sr (614°C)	4.85	757	2.6
Ta	3.306	2996	16.6
$\beta$ -Th (1450°C)	4.11	1800	11.5
$\beta$ -Ti (900°C)	3.307	1820	4.43
$\beta$ -Tl	3.882	300	11.85
$\gamma$ -U	3.474	1130	18.06

V	3.024	1735	6.0
W	3.165	3410	19.26
$\beta$ -Y(1490°C до $T_{пл.}$ )	4.11	1509	4.25
$\beta$ -Yb(798°C до $T_{пл.}$ )	4.44	824	6.54
$\beta$ -Zr(850°C)	3.62	1750	6.49

Как было показано выше, ячейка ОЦК структуры обладает тетраэдрическими и октаэдрическими пустотами (рис. 174). Большие из них — тетраэдрические могут вмещать сферический атом размером  $[(\sqrt{5}/\sqrt{3})-1]R = 0.291R$ , а меньшие октаэдрические —  $(2\sqrt{3}-1)R = 0.154R$ . В структуре  $\alpha$ -Fe они могут вместить атомы радиусами 0.36Å или 0.19Å.

Благодаря своему электронному строению металлы обладают металлическим блеском и, построенные по принципам ПУ, — ковкостью вследствие скольжения под влиянием механических воздействий атомных слоев друг по другу. Однако, заслуживает внимания факт отсутствия ковкости у Ig и Ru, не смотря на изотипность их меди. Иными словами, физические свойства металлов определяются не столько кристаллической структурой, сколько положением в Периодической таблице. Поэтому среди металлов есть представители с т. наз. *аномальными структурами*. Это Zn, Cd, Hg, Ga, In, Sn и Mn, которые размещаются в таблице преимущественно на границе между типичными металлами и полупроводниковыми веществами. Поэтому у них специфическое электронное состояние атомов и, как следствие, форма их атомов отклоняется от сферической. О цинке и кадмии уже было сказано выше (СТ Mg).

**Ртуть** обладает (-46 ÷ -70°C) ромбоэдрической структурой, ПГ  $R\bar{3}m$ , элементарная ячейка содержит 1 атом. Структура производная от типа меди, ячейка которого сжата вдоль тройной оси, в результате чего угол элементарного ромбоэдра увеличен от 60 до 70.5° (а угол при вершине ячейки — от 90 до 98.2°), рис.185. Координационное число 6+6 (несколько искаженный кубооктаэдр).

**Галлий** кристаллизуется в ПГ Asat, где бокоцентрированная ячейка имеет параметр базиса  $b \approx a\sqrt{3}$ , благодаря чему структура подобна гексагональной. Она строится из плоских слоев, расположенных по графитовому закону (рис.186) с искаженными шестичленными кольцами. Поэтому координация атомов сложная: к. ч. = 1+2 (в своем слое) +2+2 (в верхнем и нижнем слоях) = 7.

**СТ индия**, как и ртути, является производным от структурного типа меди, ячейка которой вытянута вдоль оси 4 порядка до  $c/a=1.08$ , благодаря чему структура трансформируется в тетрагональную слоистую (рис.187) с объемноцентрированной ячейкой, к.ч.=8 или 8+4 (четырехшапочная тетрагональная призма).

Рис.184. Символы структур простых веществ: 1 - ПКУ; 2 – ГПУ; 3 – ОЦКУ; 4 – молекулярные структуры; 5- структуры с к.ч.8-№ гр.; 6 – другие структуры. Внешний символ – высокотемпературная модификация, второй – низкотемпературная модификация; внутренний – модификация высокого давления

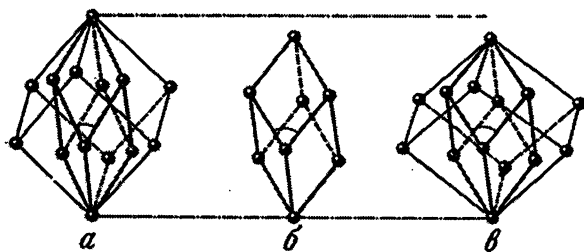


Рис. 185. Элементарная ячейка структуры ртути (б), производной (в) от структуры меди(а)

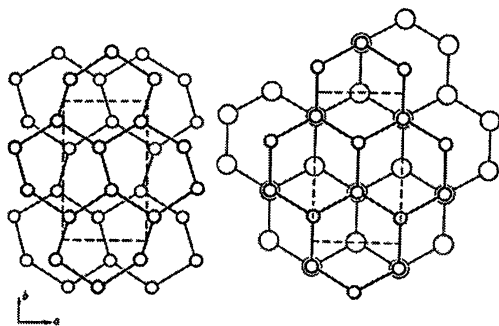


Рис. 186. Структура Ga в сравнении со структурой графита (выделена ромбическая ячейка) в проекции на плоскость XY

Аналогично построена структура  $\gamma$ -Mn, но ее ячейка в отличие от In по сравнению с Cu сжата до  $c/a = 0.93$  (рис.187). Кроме этой модификации Mn имеет еще  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\delta$ - модификации, среди которых последняя принадлежит к типу  $\alpha$ -Fe, тогда как  $\alpha$ - и  $\beta$ - обладают сложными кубическими структурами соответственно с четырьмя и двумя сортами атомов и высокими к. ч. (12 и 16). Температуры фазовых переходов:  $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma \rightarrow \delta$  соответственно 742-800-1044-1191°C, модификации фиксируются закалкой. Отметим, что при сжатии ГЦК ячейки меди (к.ч.=12 – кубооктаэдр) до  $c/a = \sqrt{2}/2 = 0.705$  получили бы СТ  $\alpha$ -Fe (ОЦК, к. ч.=14 – ромбододекаэдр).

Модификация “белого” олова, которая переходит в “серое” ниже температуры 18°C, обладает собственным СТ с тетрагональной ячейкой (ПГ I4/amd), которая содержит 4 атома (рис.188). На рисунке показаны 2 сочленен-

ных гранью объемноцентрированных ячейки ( $a$ ), из проекции одной из которых на плоскость базиса ( $b$ ) видно, что 2 дополнительных атома располагаются в боковых гранях на  $\frac{1}{4}$  и  $\frac{3}{4}$  высоты. Таким образом, все атомы ячейки оказываются в центрах существенно сжатых вдоль  $\bar{4}$  координационных тетраэдров. По 2 дополнительных атома против каждого из его горизонтальных ребер ( $c$ ) трансформируют тетраэдр в искаженный октаэдр, к.ч. =  $4+2$ .

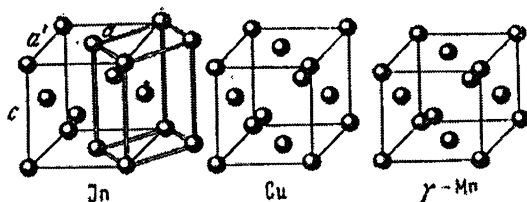


Рис. 187. Структуры In и  $\gamma$ -Mn, производные от Cu

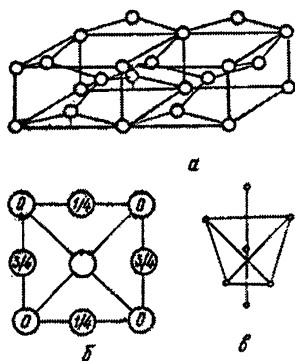


Рис. 188. Структура белого олова.  
Объяснение в тексте

Три главных типа организации кристаллических структур металлов (ГПУ, КПУ и ОЦК) энергетически достаточно близки, вследствие чего металлам свойственна способность к аллотропии даже при небольших изменениях в термодинамических условиях. Так, Fe и Mn имеют по 4 модификации, Ca, Sr и La - по 3, а для Co можно получить даже модификацию, промежуточную между двумя энергетически близкими состояниями - кубической и гексагональной ПУ в их неупорядоченной последовательности. У большинства металлов высокотемпературная модификация типа  $\alpha$ -железа с уменьшением температуры заменяется ПУ (за исключением кобальта).

## Полупроводники

Правило Юм-Розери 8 - № гр.; В; С, Si, Ge, Sn; Р, As, Sb, Bi; S, Se, Te; I<sub>2</sub>

Полупроводниковыми свойствами среди простых веществ обладают В, С, Si,  $\alpha$ -Sn, Р, As, Sb, S, Se, Te, I<sub>2</sub>. Структуры всех их за исключением бора объединяет т. наз. **правило 8-N Юм-Розери**, в соответствии с которым *их атомы имеют координационные числа, равные 8 - № группы*. Оно следует из того, что элемент способен давать такое максимальное количество ковалентных связей, которое равно числу неспаренных электронов его валентной оболочки. При возникновении связи каждый из них спаривается.

**Бор**, единственный полупроводник среди металлов III группы, имеет много аллотропных разновидностей с числом атомов в ячейке от 12 до почти 1800, среди которых наиболее устойчивы тетрагональная (В-50) и две ромбоэдрические  $\alpha$ -(В-12) и  $\beta$ -(В-108) модификации. Характернейшим элементом строения структур бора является пустой икосаэдр В<sub>12</sub>. Простейшую структуру имеет  $\alpha$ -В, ПГ R $\bar{3}m$ , элементарная ячейка содержит 12 атомов: каждая вершина ромбоэдра ячейки является центром икосаэдра (рис. 189), в котором каждый атом имеет 5 ближайших соседей. К. ч. в структурах в зависимости от компоновки икосаэдров изменяется от 4 до 8.

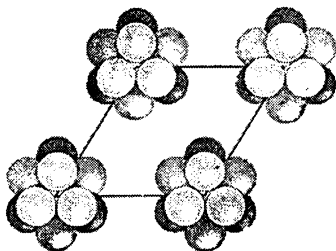


Рис. 189. Ромбоэдрическая модификация В-12

Структурный тип **алмаза**, к которому относятся структуры **кремния**, **германия** и **серого олова**, был описан выше (рис. 155). Координация атомов тетраэдрическая, т. к. 8-№гр.=4. Свинец, последний элемент IV-b подгруппы, изотипен меди.

Среди аллотропных модификаций **фосфора** (1-молекулярный белый, 2-полимерный красный, 3-черный и 4-Гитторфа) наиболее характерной струк-

турной единицей выступают тетраэдры  $P_4$  (таким образом, к.ч.=8-№гр.=3). В ромбической структуре *черного фосфора* (ПГ Вбст с 8 атомами в ячейке) атомы соединены в характерные двойные слои (рис.190), которые размещаются нормально к оси Y таким образом, что атомы верхнего слоя “смотрят” в межатомные углубления нижнего слоя.

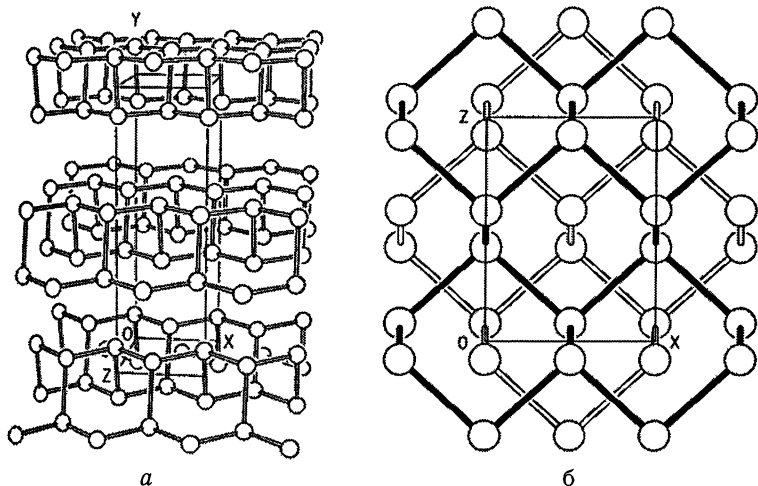


Рис. 190. Структура черного фосфора: а) двойные слои атомов; б) проекция на плоскость XZ

**Сурьма и висмут** относятся к СТ **мышьяка**, основной структуры которого являются перпендикулярные к тройной оси элементарного ромбоэдра гофрированные слои тригональных пирамид, сочлененных между собой ребрами (рис.191). ПГ R3т с 2 атомами в ячейке, к. ч. = 8-№гр. = 3.

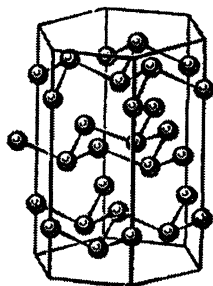


Рис. 191. Структурный тип Bi, As и Sb



Сера имеет 5 аллотропных модификаций —  $\alpha$ -ромбическая и  $\beta$ -моноклинная формы, а также ромбическая, моноклинная и ромбоэдрическая метастабильные модификации. Основной структурной единицей являются 6-, 8- или 12-атомные кольца, т.е. координация атомов всегда двойная ( $8\text{-}N_{\text{гp}}=2$ ). Валентный угол  $\text{-S-S-S-} = 108^\circ$ . ПГ Fddd,  $Z=128$ . Если расплавленную серу вылить в воду, она даст пластические текстурированные волокна с длиной периода  $9.26\text{\AA}$ , которые вытягиваются в длинные нити.

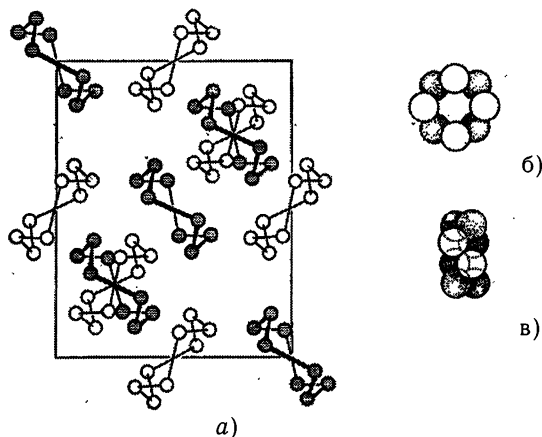


Рис. 192. Структура ромбической серы; а) размещение 8-членных колец в ячейке, б) план и в) профиль кольца

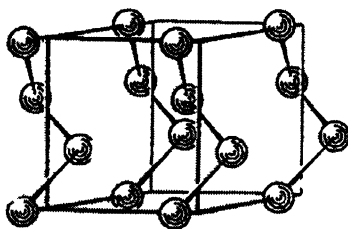


Рис. 193. Элементарная ячейка СТ селена

Две моноклинные модификации *красного селена* с ПГ  $P2_1/m$  ( $\alpha$ ) и  $P2_1/n$  ( $\beta$ ) построены из гофрированных 8-членных колец по 4 на ячейку. Под действием света  $\beta$ -Se энантиотропно переходит в *тригональную серую* моди-

фикацию (ПГ  $P3_12$ ,  $Z=3$ ), в основе строения которой бесконечные цепочки атомов, которые наматываются на тройные оси структуры (Рис.193). Во всех структурах селена валентные углы  $-\text{Se}-\text{Se}-\text{Se}- = 102.5^\circ$ . В **СТ серого селена** кристаллизуется и **теллур**, но он не обладает фотоэлектрическими свойствами. Валентные углы в цепочках теллура  $-\text{Te}-\text{Te}-\text{Te}- = 101.8^\circ$ , уменьшаясь сравнительно с углами серы и селена благодаря возрастанию металлической компоненты химической связи.

Из галогенов в нормальных термодинамических условиях в твердом состоянии существует только **йод**, который также обладает полупроводниковыми свойствами. Йод имеет собственный СТ, ПГ  $Acam$ ,  $Z=8$ , - типичная молекулярная структура с двухатомными гантелями, размещенными в ромбической бокоцентрированной ячейке, когда центр тяжести каждой из 4 молекул совпадает со всеми узлами гранецентрированной ячейки. К. ч. = 8-№гр. = 1. Фактически реализуется плотная упаковка молекул  $I_2$ , аналогичная большинству органических соединений, когда выпуклости одной из молекул входят в углубления между другими (рис. 194).

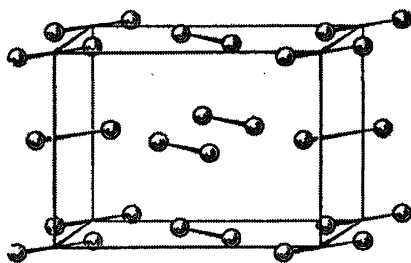


Рис. 194. Структурный тип  $I_2$

## Неметаллы

### Водород и галогены

Среди неметаллов **водород** при нормальном давлении кристаллизуется ниже 3К в СТ  $Mg$  с  $c/a = 1.633$ , где двухатомные молекулы  $H_2$  - в состоянии постоянного трехмерного (но с цилиндрическим преобладанием) вращательного движения. Структурными единицами **галогенов** также выступают двухатомные молекулы. В твердом состоянии все они склонны давать, как и йод, молекулярные слоистые структуры. Фтор представлен двумя молекулярными модификациями, но отличными от СТ, в котором кристаллизуется йод, бром и хлор.

Таблица 36 содержит данные межатомных расстояний в структурах простых веществ - неметаллов и полупроводников, где основное внимание привлекает, во-первых, превышение вандерваальсовских диаметров над расстояниями между цепочками или слоями, в том числе и молекул, а, во-вторых, уменьшение соотношения  $(X...X)/(X-X)$  при увеличении атомных номеров. Этот факт свидетельствует об отсутствии чисто В-д-В взаимодействия между цепочками или слоями в структурах неметаллов, а также о возрастании существенного влияния металлической составляющей химической связи у элементов сверху вниз по группам, в результате чего *гетеродесмичность соединений в этих направлениях уменьшается*. Это подтверждается и изменением физических свойств кристаллов всех групп в том же направлении.

Таблица 36

**Межатомные расстояния в кристаллах**

Группа	Эл-т	X-X в молекуле, Å	X...X в цепи (слое), Å	X...X между цепями (слоями), Å	В-де-В диаметр, Å	$\Delta = (X...X) - (X-X)$	Между CE/ в CE*
VIIb	F <sub>2</sub>	1.49	2.84	3.24	2.94	1.35	1.91
	Cl <sub>2</sub>	2.02	3.34	3.69	3.80	1.32	1.68
	Br <sub>2</sub>	2.27	3.31	3.78	3.90	1.04	1.46
	I <sub>2</sub>	2.68	3.54	4.06	4.20	0.86	1.32
VIb	S		2.10	3.30	3.70	1.20	1.57
	Se		2.32	3.46	4.00	1.14	1.49
	Te		2.86	3.74	4.40	0.88	1.31
Vb	P		2.21	3.60	3.60	1.39	1.63
	As		2.51	3.15	3.70	0.64	1.25
	Sb		2.87	3.37		0.50	1.17
	Bi		3.10	3.47		0.37	1.12

\* CE — структурные единицы

**Соединения состава АВ**

Соединения типа NaCl; соединения типа CsCl; тетраэдрические соединения.

Правило Гримма-Зоммерфельда; тип NiAs и производные

По количеству соединений определенного СТ одним из наиболее богатых является **тип галита — периклаза — галенита** (Табл.37, рис.157), который насчитывает более 400 соединений. Таблица иллюстрирует приблизительно равное количество соединений металлов с водородом и галогенами, относительно большую возможность образования таких соединений с азотом и

халькогенами, но надо всеми преобладают оксиды. Наименьшее количество таких соединений дают металлы с пниктогенами (элементами Vb подгруппы). Большинство веществ этого типа — типичные ионные соединения, что экспериментально легко наблюдается на картах распределения электронной плотности. На такой карте для NaCl количества электронов, сконцентрированных вокруг ядер Na и Cl, равны соответственно 10.1 и 17.8, и форма их сгустков сферическая. Электронная плотность между ядрами к центрам линий связи падает до нуля. Значительно менее ионными являются соединения металлов с пниктогенами. Соединения металлов с углеродом и азотом — классические фазы внедрения.

Таблица 37

**Соединения СТ галита-периклаза-галенита**

<b>MX</b>	<b>M</b>
MH	Li, Na, K, Bb, Cs
MF	Li, Na, K, Rb, Cs, Ag
MCl	Li, Na, K, Rb, Cs, Ag
MBr	Li, Na, K, Rb, Ag
MI	Li, Na, K, Rb
MO	Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Fe, Co, Ni, Pa, Pu, Pd, Cd, Eu, Am
MS	Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Pb, Ce, Sm, Eu, Th, U, Pu
MSe	Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Pb, Sn, Th, U
MTe	Ca, Sr, Ba, Pb, Sn, U, Pu
MC	Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Th
MN	Sc, Y, Ti, Zr, V, Nb, Cr, Np, Pu, Th, U
Прочие	InP, InAs, SnP, SnAs, ThAs, ThSb, UP, UAs, USb, UBi

**СТ CsCl** (рис. 159) представлен преимущественно двумя видами соединений — галогенидами одновалентных металлов и интерметаллидами (Табл.38), которых намного больше.

Таблица 38

## Соединения структурного типа CsCl

Галогениды	M
MCl	Cs, Rb, Tl, $\text{NH}_4^+$
MBr	Cs, $\text{NH}_4^+$
MI	Cs, Tl
Интерметаллиды	M
MAg	Cd, Ce, La, Li, Mg, Nd, Y, Yb, Zn
MAI	Co, Fe, Nd, Ni, Pd, Sc
MAu	Cd, Mg, Mn, Yb, Zn
MBa	Cd, Hg
MBe	Co, Cu, Ni, Pd
MCa	Ti
MCd	Ce, Eu, La, Pr, Sr
MCu	Eu, Pd, Y, Zn
MGa	Ni, Rh
MHg	Li, Mg, Mn, Nd, Pr, Sr, Ce
MIn	La, Pd, Pr, Tm, Yb
MMg	Pr, Sc, Sr, Ti, Ce
MZn	Pr, La, En, Ce
Прочие	X
CsX	CN, $\text{NH}_2$ , SH, SeH

Причина этого в следующем. По Лавесу-Партэ коэффициент заполнения пространства ячейки атомами сферической формы  $\phi = Z(4\pi/3)(r_{\text{Cs}}^3 + r_{\text{Cl}}^3)/V$ , где  $Z$  — количество формульных единиц в ячейке и  $V$  — ее объем, изменяется в зависимости от соотношения радиусов партнеров  $\epsilon = r_{\text{A}}/r_{\text{B}}$ , как показано на рис. 195. Кривая зависимости  $\phi(\epsilon)$  состоит из трех участков в соответствии с тремя возможными случаями касания атомов: касание Cl—Cl, касание Cs—Cl и касание Cs—Cs. СТ будет устойчивым только в том интервале изменения параметра  $\epsilon$ , который соответствует касанию катионов и анионов, потому что в обоих случаях касания одноименных ионов они сильно отталкиваются, делая структуру неустойчивой. Из диаграммы видно, что на участке  $\epsilon = 0.59 - 1.70$  тип CsCl является более эффективным с точки зрения заполнения пространства, чем NaCl, а тем более ZnS. Для большинства интерметаллидов соотношения  $\epsilon$  преимущественно попадают именно в эти пределы. Этим также подтверждается, что галогениды щелочных металлов с  $\epsilon < 0.73$  под давлением изменяют свой СТ NaCl на тип CsCl.

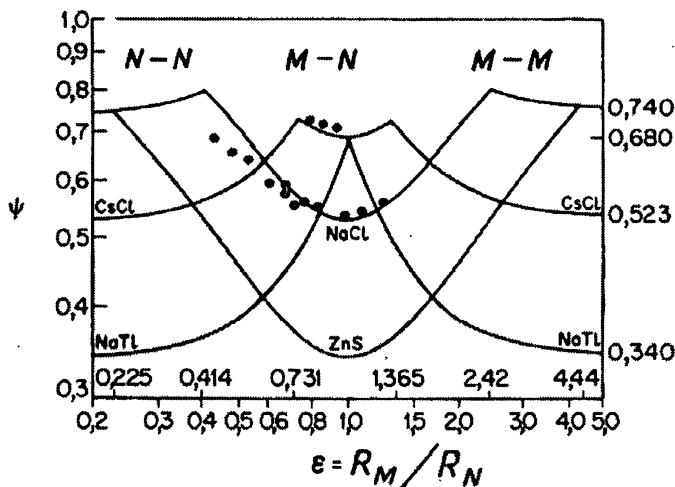


Рис.195. Диаграмма заполнения пространства для СТ CsCl, NaCl и ZnS

Структурные типы сфалерита, вюртцита и другие т. наз. тетраэдрические соединения возникают преимущественно при взаимодействии элемента N-й группы с элементом (8-N)b подгруппы (Табл.39, 40) (рис. 196).

Таблица 39

Некоторые бинарные соединения СТ сфалерита

Соединение	a, Å	Соединение	a, Å	Соединение	a, Å	Соединение	a, Å
CuF	4.255	BeSe	5.139	CdTe	6.481	AlAs	5.656
CuCl	5.4057	BeTe	5.626	HeS	5.8517	AlSb	6.1355
γ-CuBr	5.6905	ZnS	5.4093	HgSe	6.085	GaP	5.450
γ-CuI	6.051	ZnSe	5.667	HgTe	6.453	GaAs	5.6534
γ-AgI	6.495	ZnTe	6.1026	BN	3.615	GaSb	6.096
β-MnS	5.600	b-SiC	4.358	BP	4.538	InF	5.869
β-MnSe	5.83	b-CdS	5.818	BAAs	4.777	InAs	6.058
BeS	4.8624	CdSe	6.077	AlP	5.451	InSb	6.4788

Таблица 40

## Некоторые бинарные соединения СТ вюртцита

Соединение	a, Å	c, Å	Соединение	a, Å	c, Å
ZnO	3.2495	5.2069	MnSe	4.12	6.72
ZnS	3.811	6.234	AgI	4.580	7.494
ZnSe	3.98	6.53	AlN	3.111	4.978
ZnTe	4.27	6.99	GaN	3.180	5.166
BeO	2.698	4.379	InN	3.533	5.693
CdS	4.1348	6.7490	CuH	2.893	4.614
CdSe	4.309	7.021	NH <sub>4</sub> F	4.39	7.02
MnS(красн.)	3.976	6.432	$\alpha$ -SiC	3.076	5.048

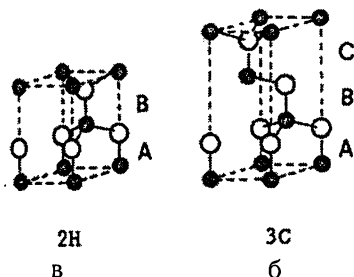
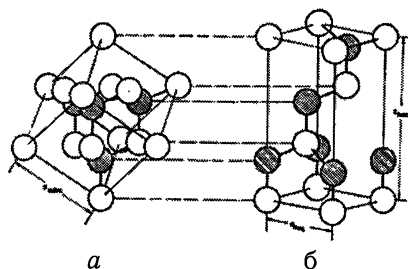


Рис. 196. Сопоставление структур сфалерита и вюртцита: а, б — кубическая структура сфалерита в кубической и гексагональной установке — трехслойная ПУ; в — гексагональная структура вюртцита — двухслойная ПУ

Для реализации структур в типах сфалерита или вюртцита необходимо условие гибридной связи  $sp^3$  между атомами, что удовлетворяется наличием обоих компонентов соединений в 4 группе периодической системы или в симметричных с обеих сторон по отношению к ней группах. Только в таком случае среднее число валентных электронов на атом (ВЭК — валентная электронная концентрация) равно 4. **Гримм и Зоммерфельд** (1926) сформулировали правило, которое регламентирует возникновение соединений с ВЭК=4 из элементов групп, равноотстоящих от 4 группы, имитируя их электронную конфигурацию  $sp^3$ . Еще раньше В. Коссель заметил, что галогениды щелочных и оксиды и халькогениды щелочноземельных элементов, компоненты которых размещены симметрично с обеих сторон от 8 группы (благородных газов), являются соединениями, имитирующими электронную конфигурацию  $s^2p^6$  ее элементов. В этом случае реализуются существенно ионные структуры преимущественно типа NaCl.

Если в алмазе, производными которого являются тетраэдрические структуры, химическая связь абсолютно неполярна, то в соответствующих соединениях-аналогах типа 17, 26 или 35 (цифры символизируют номера групп элементов — партнеров изоэлектронных соединений) электронные облака на связях несимметричны, смещаясь к ядру более электроотрицательного партнера. Причем, смещение тем больше, чем дальше отстоят по группам элементы — компоненты соединений. А в галогенидах меди связь носит уже существенно ионный характер. Здесь же необходимо подчеркнуть, что структуры как сфалерита, так и вюртцита — ацентричны, что подтверждает значительную полярность связей.

Так, у сфалерита плоскости  $(111)$  и  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  представляют поверхности, заселенные атомами разных сортов, как и в вюртците  $(0001)$  и  $(000\bar{1})$ , что обуславливает разные свойства этих плоскостей по отношению к окислению, травлению и т.п. Если спайность в элементарных веществах-полупроводниках 4b подгруппы (СТ алмаза) свойственна плоскостям  $(111)$  — по октаэдру, то спайность кристаллов сфалерита характерна по ромбододекаэдру, вдоль плоскостей  $(110)$ , что обуславливается заселенностью этих плоскостей как атомами цинка, так и атомами серы, которые компенсируют противоположные заряды в самой плоскости. При этом плоскости  $(111)$  заселены в равной степени металлическими и неметаллическими атомами, обуславливая их электростатическое притяжение. Таким образом, не смотря на то, что в кристаллах сфалерита расстояние между плоскостями  $(111)$   $0.866\text{\AA}$ , а между плоскостями  $(110)$   $0.707\text{\AA}$ , спайность реализуется по плоскостям  $(110)$ .

Структура вюртцита менее симметрична, чем у сфалерита благодаря наложению только в одном направлении в отличие от трех у сфалерита. Это вызывает трансформацию их координационных тетраэдров в тригональные пирамиды с главными осями вдоль оси 6. В ячейке атомы и металла, и неметалла занимают одну и ту же позицию  $00z$ , где  $z$  равно нулю для Zn и 0.375 для S. Структура гетеродесмическая, тогда как структура сфалерита беспараметрическая, т.е. — гомодесмическая.

Обратим внимание на факт кристаллизации CuN и CuD а также нитридов Al, Ga и In только в типе вюртцита и на отсутствие фосфидов и арсенидов в нем, тогда как галогениды меди представлены только типом сфалерита (Табл.39-40). Это можно объяснить более ионным типом связей с азотом, чем с фосфором и мышьяком, который более свойствен типу вюртцита, чем сфалерита с существенно ковалентным характером. Более того, если нитриды Al, Ga и In кристаллизуются в типе вюртцита, то BN обладает собственным СТ, в котором атом бора опускается из положения возле основания тригональной пирамиды (вюртцит) непосредственно в треугольник основания, а кратность трех связей азота повышается до 1.333 за счет возникновения четвертой ковалентной  $\sigma$  — связи.



**Структурный тип NiAs и его производные.** Соединение кристаллизуется в ПГ  $R\bar{6}_3/mc$ ,  $Z=2$  (Табл.41) и имеет структуру в виде ГПУ атомов мышьяка, все октаэдрические пустоты которой заняты атомами никеля (рис.197). Она также может трактоваться как двуслойная ПГК атомов никеля, половина тригонально-призматических пустот которой заполнена атомами мышьяка. Важнейшей особенностью структуры является разница в КМ атомов разных сортов: октаэдры атомов никеля с двумя центрированными никелем треугольными гранями, параллельными собственному наслоению,  $[NiAs_6Ni_2]$  и тригональные призмы атомов мышьяка  $[AsNi_6]$ . Соотношение  $c/a = 1.39$  по сравнению с 1.31 для его аналогов NiSb и NiBi (Табл.41) показывает, что уменьшение ионного характера связей благодаря увеличению металлизации провоцирует уменьшение отталкивания металлических атомов с противоположной тенденцией к формированию связей  $Me-Me$ .

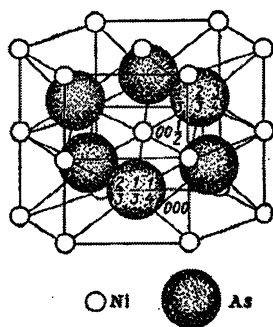


Рис. 197. Структура NiAs

Таблица 41

Соединения СТ NiAs

Соединения	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$c/a$
Арсениды			
MnAs	3.721	5.706	1.53
NiAs	3.602	5.009	1.39
$\beta$ -TiAs	3.64	6.15	1.69
Антимониды			
CrSb	4.13	5.51	1.33
CuSb	3.874	5.193	1.34
FeSb	4.072	5.140	1.26
IrSb	3.987	5.521	1.38
MnSb	4.15	5.78	1.39
NiSb	3.942	5.155	1.31

PdSb	4.078	5.593	1.37
PtSb	4.13	5.483	1.33
Бисмутиды			
MnBi	4.27	6.15	1.44
NiBi	4.070	5.35	1.31
PtBi	4.315	5.490	1.27
RhBi	4.075	5.669	1.39
Станниды			
AuSn	4.323	5.523	1.28
CuSn	4.198	5.096	1.32
IrSn	3.988	5.567	1.40
NiSn	4.048	5.123	1.27
PdSn	4.11	5.44	1.32
PtSn	4.111	5.439	1.32
RhSn	4.340	5.553	1.28
Сульфиды			
CoS	3.374	5.187	1.54
NbS	3.32	6.46	1.95
$\beta$ -NiS	3.4392	5.3484	1.55
TiS	3.299	6.380	1.93
VS	3.33	5.82	1.75
Селениды			
CrSe	3.71	6.03	1.63
FeSe	3.617	5.88	1.63
$\beta$ -NiSe	3.6613	5.3562	1.46
TiSe	3.5722	6.205	1.74
VSe	3.66	5.95	1.63
Теллуриды			
CrTe	3.93	6.15	1.56
MnTe	4.087	6.701	1.64
NiTe	3.98	5.38	1.35
PdTe	4.152	5.672	1.37
RhTe	3.99	5.66	1.42
ScTe	4.120	6.748	1.64
VTe	3.942	6.126	1.55
ZrTe	3.953	6.647	1.68

Поскольку СТ NiAs особенно характерен для соединений со смешанной ионно-металлической связью, большинство их представлено пниктидами и халькогенидами переходных металлов, структуры части которых существенно искажены до практически слоистого состояния (NbS, TiS, TiSe). Данный

СТ является наиболее загадочным вследствие своей гибкости. Он способен поглощать внутренние давления изменением соотношения  $c/a$  при сохранении симметрии в случае как добавочного наполнения структуры (формирование СТ  $Ni_2In$ ) дополнительными атомами металла в количестве, равном исходному, так и частичной их потере до половины исходного числа (СТ  $CdI_2$ ). В первом случае в СТ  $NiAs$  добавочными атомами никеля заполняются все тригонально-призматические пустоты (рис.198). При этом формируется типичная интерметаллическая фаза  $Ni_2In$  с соотношением  $c/a=1.22$ , где половина атомов никеля координируется тригональными призмами собственного сорта с двумя добавочными вершинами  $[NiNi_8]$ . Во втором случае в металлических узлах структуры возникают вакансии или статистически (неупорядоченно), или упорядоченно только в определенных четных или нечетных слоях металла. При 50- процентной потере металлических атомов реализуется так называемая *сверхструктура* к типу  $NiAs$  (рис.199), представленная СТ  $CdI_2$ . Так, в системе  $Co-Te$  монотеллурид кобальта кристаллизуется в типе  $NiAs$  и имеет область гомогенности вплоть до состава  $CoTe_2$ , структура которого принадлежит типу  $CdI_2$ .

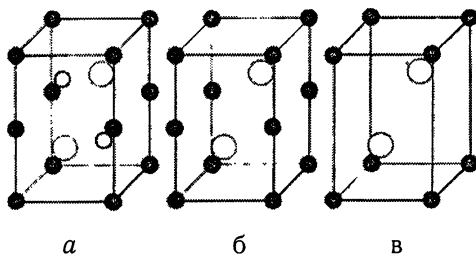


Рис.198. Никельарсениды: а -  $Ni_2In$ ; б -  $NiAs$ ; в -  $CdI_2$

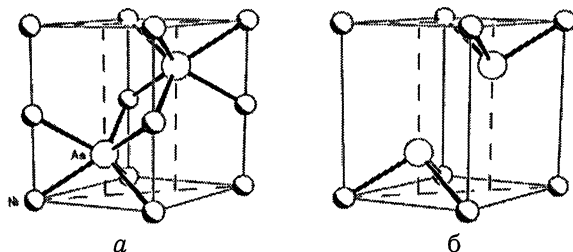


Рис.199. Переход структуры  $NiAs$  (а) в структуру  $CdI_2$  (б)

В аналогичном смысле показательной является система Fe-S, где структура типу NiAs устойчива в небольшой области составов, которые соответствуют приближенным составам сверхструктур  $\text{Fe}_7\text{S}_8$ ,  $\text{Fe}_9\text{S}_{10}$ ,  $\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$  и  $\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$ . Поэтому получение соединений структурного типа NiAs стехиометрического состава представляется весьма проблематичным.

### Соединения состава $A_n B_m$

Типы флюорита и антифлюорита;  $\text{BiF}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{AlB}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CdI}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{MoS}_2$ , фазы Лавеса  $\text{MgCu}_2$ ,  $\text{MgZn}_2$ ,  $\text{MgNi}_2$ ;  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{AuCu}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{FeTiO}_3$ )

**Структурный тип флюорита ( $\text{CaF}_2$ )** описывается ПГ Fm3m,  $a=5.462\text{\AA}$ ,  $Z=4$ . Ca в 4a (000), F в 8c ( $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ ;  $\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$ ). Структура может трактоваться как плотнейшая кубическая упаковка катионов Ca, все тетраэдрические пустоты которой заполнены анионами фтора (рис.160). В этом типе кристаллизуется большое число оксидов и галогенидов металлов, тогда как тип антифлюорита преимущественно представлен оксидами и халькогенидами металлов (Табл. 42). Заметим, что многие соединения этого типа обладают суперионными свойствами и используются как твердые электролиты, например,  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{CeO}_2$ .

Таблица 42

#### Некоторые соединения СТ флюорита и антифлюорита

СТ флюорита			СТ антифлюорита		
$\text{CeO}_2$	$\text{AmO}_2$	$\text{CuF}_2$	$\text{Li}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{Te}$	$\text{Mg}_2\text{Si}$
$\text{ThO}_2$	$\text{ZrO}_2$	$\text{CdF}_2$	$\text{Li}_2\text{S}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Mg}_2\text{Sn}$
$\text{PrO}_2$	$\text{HfO}_2$	$\text{HgF}_2$	$\text{Li}_2\text{Se}$	$\text{K}_2\text{S}$	$\text{Mg}_2\text{Pb}$
$\text{PaO}_2$	$\text{TbO}_2$	$\text{PbF}_2$	$\text{Li}_2\text{Te}$	$\text{K}_2\text{Se}$	$\text{Cu}_2\text{S}$
$\text{UO}_2$	$\text{CaF}_2$	$\text{SrCl}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{Te}$	$\text{Cu}_2\text{Se}$
$\text{NpO}_2$	$\text{SrF}_2$	$\text{BaCl}_2$	$\text{Na}_2\text{S}$	$\text{Rb}_2\text{O}$	
$\text{PuO}_2$	$\text{BaF}_2$		$\text{Na}_2\text{Se}$	$\text{Rb}_2\text{S}$	

**Структурный тип  $\text{BiF}_3$**  можно трактовать как производный от  $\text{CaF}_2$ : это плотная кубическая упаковка атомов висмута, все октаэдрические и тетраэдрические пустоты которой заняты атомами фтора, тогда как в  $\text{CaF}_2$  фтор занимает лишь тетраэдрические пустоты. Структура кубическая, ПГ  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ,  $a=5.865\text{\AA}$ ,  $Z=4$ . В этом типе кристаллизуются  $\text{Li}_3\text{Bi}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Sb}$ ,  $\text{YF}_3$  и др.

**Структурный тип рутила ( $\text{TiO}_2$ )** — одна из первых расшифрованных *параметрических структур* (параметр атомов Ti  $x = 0.305$ ): ПГ  $\text{P4}_2/\text{mnm}$ ,  $a=4.594$ ,  $c=2.959\text{\AA}$ ;  $Z=2$ , Ti в  $2a(000; \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ , O в  $4f(x, x, 0; x, x, 0; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2})$ . Для других соединений, например  $\text{SnO}_2$ ,  $x = 0.26$ . В структуре каждый атом Ti находится в центре почти правильного октаэдра из атомов кислорода, а кислород — в треугольнике из атомов титана (рис.200). Этот СТ представлен двумя группами соединений — некоторыми оксидами четырехвалентных и фторидами двухвалентных металлов. В обоих случаях катионы слишком малы для формирования структур того же состава, но структурного типа флюорита (Табл.43).

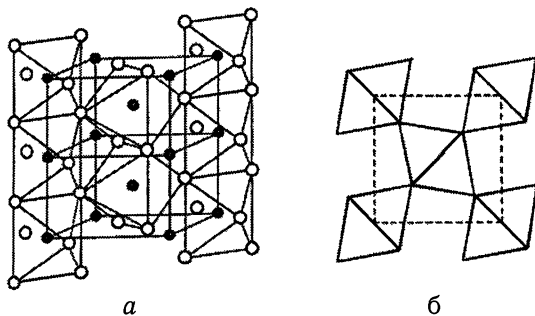


Рис.200. Структурный тип рутила: а- две тетрагональные ячейки, граничащие гранями базиса, с набором выделенных координационных октаэдров  $[\text{TiO}_6]$ , сочлененных ребрами в бесконечные цепи вдоль оси  $Z$  ячейки; б- проекция структуры из полиэдров титана на плоскость  $XY$

Таблица 43

## Некоторые соединения СТ рутила

$\text{TiO}_2$	$\text{OsO}_2$	$\text{CoF}_2$
$\text{CrO}_2$	$\text{PbO}_2$	$\text{FeF}_2$
$\text{GeO}_2$	$\text{RuO}_2$	$\text{MgF}_2$
$\text{IrO}_2$	$\text{SnO}_2$	$\text{MnF}_2$

$\beta\text{-MnO}_2$	$\text{TaO}_2$	$\text{NiF}_2$
$\text{MoO}_2$	$\text{VO}_2$	$\text{PdF}_2$
$\text{NbO}_2$	$\text{WO}_2$	$\text{ZnF}_2$

Другим интересным параметрическим представителем является СТ  $\text{CuAl}_2$ : ПГ  $I4/mcm$ ,  $a=6.066$ ,  $c=4.874\text{\AA}$ ;  $Z=4$ , Cu в  $4a(0,0,\frac{1}{4}; 0,0,\frac{3}{4})$ ; Al в  $8h(x,\frac{1}{2}+x,0; x,\frac{1}{2}-x,0; \frac{1}{2}+x,\bar{x},0; \frac{1}{2}-x,x,0; x=0.158)+\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$  (как для объемноцентрированной ячейки). Атомы меди координируются дважды центрированными по основаниям тетрагональными антипризмами  $[\text{CuAl}_8\text{Cu}_2]$ , а атомы алюминия 15-вершинниками  $[\text{AlCu}_4\text{Al}_{11}]$ . Структура построена из сочлененных в бесконечные вдоль оси Z колонны антипризм с параллельными цепочками атомов меди по их центрам (рис.201).

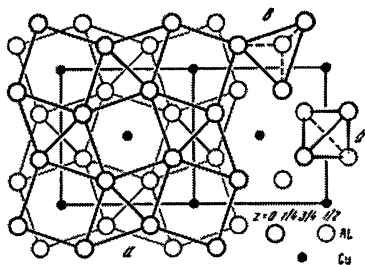
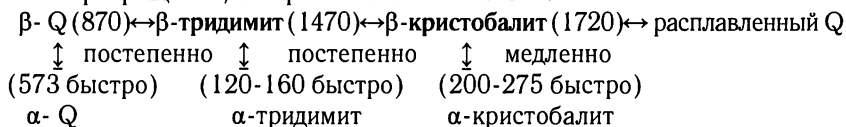


Рис. 201. Проекция структуры  $\text{CuAl}_2$  на плоскость XY. Показаны слои атомов Al в виде квадратно-треугольных сеток, между которыми размещаются атомы Cu; а-сетки; б,в – тетраэдры атомов Al

**Структурный тип  $\text{AlB}_2$ :** ПГ  $R\bar{6}/mmm$ ,  $a=3.01$ ,  $c=3.25\text{\AA}$ ,  $Z=1$ . Al в  $1a(000)$ , B в  $2d(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{2}; \frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{2})$ . Структура построена из тригональных призм, которые граничат друг с другом вертикальными гранями. Атомы бора размещаются в центре каждой такой призмы, образуя графитоподобные слои, перпендикулярные главной оси структуры. К. ч. атомов бора 6 (тригональная призма), атомов алюминия 12 (гексагональная призма).

**Структурный тип кварца ( $\text{SiO}_2$ ) и его модификации.** Кварц (Q) устойчив до  $870^\circ\text{C}$ , но в зависимости от термодинамических условий имеет несколько фазовых превращений, которые показаны на схеме:



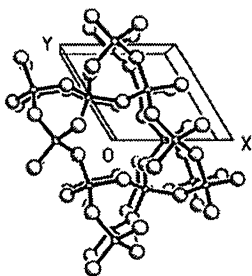


Рис. 202. Структура  $\alpha$ -кварца

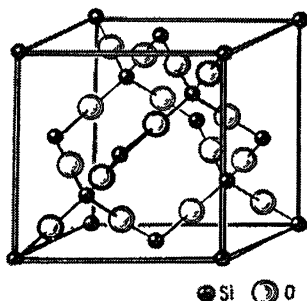


Рис. 203. Ячейка  $\beta$ -кристобалита

Структура всех модификаций кварца (Табл.44) формируется из кремнекислородных тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$ , сочлененных друг с другом вершинами. У  $\alpha$ -кварца это спиралеобразные цепочки, которые формируют каркас (рис.202). К. ч. кремния =4, тетраэдр  $[\text{SiO}_4]$ , кислорода =2, угол  $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$  для  $\alpha$ -модификации =  $143.6^\circ$ , для  $\beta$  =  $155^\circ$ . В  $\beta$ -кварце кремнекислородные тетраэдры также образуют трехмерный каркас. В ячейке  $\beta$ -кристобалита атомы кремния занимают положения атомов углерода структуры алмаза (рис.203). В остальном структура как и у кварца строится из кремнекислородных тетраэдров. Отметим, что  $\alpha\text{-H}_2\text{O}$  модификация (лед) относится к СТ  $\beta$ -кристобалита. Исследования деформационной электронной плотности показали, что атомы Si имеют заряд +1.22, а O –0.61. Распределение электронной плотности показало, что электронные облака на атомах кислорода немного смещены в сторону от ковалентных мостиков.

Таблица 44

Кристаллоструктурные данные модификаций  $\text{SiO}_2$

Модификация	ПГ	Z	Константы решетки, Å	Плотн., г/см <sup>-3</sup>
Стекло	-	-	-	2.196
«волокно»	Ibam	4	a - 8.36, b - 5.16, c - 4.72	1.960
$\alpha$ - кварц	P3 <sub>1</sub> 21	3	a - 4.9134, c - 5.4052 (25°C)	2.649
$\beta$ -кварц	P6 <sub>2</sub> 22	3	a - 4.9977, c - 5.4601 (590°C)	2.533
$\alpha$ -тридимит	P6 <sub>3</sub> /mmc	864	a - 30.08, c - 49.08	2.241

	Cc	48	a - 18.494, b - 4.991, c - 23.758, $\beta$ - 105.79°	2.269
	Pl	320	a - 9.932, b - 17.216, c - 81.864, $a = \beta = \gamma = 90^\circ$	2.281
$\beta$ -тридимит	P6 <sub>3</sub> /mmc	4 8	a - 5.052, c - 8.270 (460°C)	2.183
	C222 <sub>1</sub>		a - 8.730, b - 5.000 c - 8.201 (170°C)	2.217
	F2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	24	a - 26.171, b - 4.986, c - 8.196 (155°C)	2.239
$\alpha$ -кристобалит	P4 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2	4	a - 4.9570, c - 6.8907 (10K)	2.357
			a - 4.9709, c - 6.9278 (296K)	2.331
			a - 4.9877, c - 6.9697 (473K )	2.302
$\beta$ -кристобалит	Fd3m	8	b - 7.3	2.052
коэсит	C2/c	16	a - 7.135, b - 12.372 c - 7.174, $\beta$ - 120.36°	2.921
стишовит	P4/mnm	2	a - 4.1790, c - 2.6649	4.288
кеатит	P4 <sub>3</sub> 2 <sub>1</sub> 2	12	a - 7.46, c - 8.61	2.499

**CT Cdl<sub>2</sub>**, производный от вышеописанного типа NiAs : ПГ R $\bar{3}$ m, a = 4,244, c = 6,835Å, c/a = 1.61; Z=1. В ячейке Cd в 1a (000), I в 2d ( $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{2}{3}$ , z;  $\frac{2}{3}$ ,  $\frac{1}{3}$ ,  $\bar{z}$ ; z = 0.249), рис.178, 204. Это слоистая структура, построена как ПГУ анионов йода, половина октаэдрических пустот которой занята катионами кадмия. Рис. 204 иллюстрирует положение ячейки структуры на фоне полиэдрического двуслойного “пакета”. Видно, что последовательность наслоения вдоль оси Z ... AcBAsBAsB..., где слой c— символизирует слой атомов металла. К. ч. йода =3 .

Уместно показать, что **CT CdCl<sub>2</sub>** (рис. 205) является близко родственным к типу Cdl<sub>2</sub> с той только разницей, что соединение с хлором строится по принципу не ГПУ, а КПУ. Поэтому ячейка хлорида кадмия является не тригональной, а гексагональной или ромбоэдрической, ПГ R $\bar{3}$ m, a = 3.86, c = 17.45 Å, c/a = 4.52; Z = 1; Cd в 1a (000), Cl в 2c (xxx;  $\overline{x}x\bar{x}$ ; x = 0.25). Последовательность наслоения ...AcBCbABaCA..., где маленькими буквами показаны слои



металла в трех трехслойных пакетах. Координация  $[\text{CdCl}_6]$  – октаэдр,  $[\text{ClCd}_3]$  – тригональная пирамида. В Табл.45 собраны некоторые соединения СТ  $\text{CdI}_2$ .

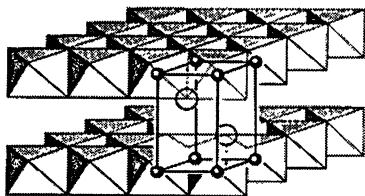


Рис.204. Структура  $\text{CdI}_2$

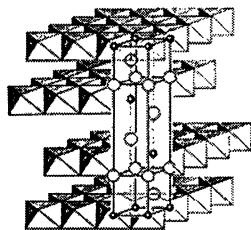


Рис.205. Структура  $\text{CdCl}_2$

Таблица 45

Некоторые соединения со структурой типа  $\text{CdI}_2$

$\text{CdI}_2$	$\text{TmI}_2$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{HfS}_2$	$\text{CoTe}_2$
$\text{CaI}_2$	$\text{YI}_2$	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$\text{FeS}_2$	$\text{IrTe}_2$
$\text{CoI}_2$	$\text{YbI}_2$	$\text{Co}(\text{OH})_2$	$\text{SnS}_2$	$\text{NiTe}_2$
$\text{FeI}_2$	$\text{ZnI}_2$	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$\text{TaS}_2$	$\text{PdTe}_2$
$\text{GeI}_2$	$\text{CoBr}_2$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{ZrS}_2$	$\text{PtTe}_2$
$\text{MgI}_2$	$\text{FeBr}_2$	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$\text{HfSe}_2$	$\text{RhTe}_2$
$\text{MnI}_2$	$\text{MgBr}_2$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$\text{PtSe}_2$	$\text{SiTe}_2$
$\text{PbI}_2$	$\text{MnBr}_2$		$\text{SnSe}_2$	$\text{TiTe}_2$
$\text{ThI}_2$	$\text{TiBr}_2$		$\text{TiSe}_2$	$\text{ZrTe}_2$
$\text{TiI}_2$	$\text{VBr}_2$		$\text{ZrSe}_2$	

Следующим важным структурным типом среди слоистых структур является тип  $\text{MoS}_2$  (молибденит): ПГ  $\text{P6}_3/\text{mmc}$ ;  $a = 3.17$ ,  $c = 12.32$  Å,  $c/a = 3.90$ ;  $Z = 2$ , Mo в  $2c(0, 0, \frac{1}{4}; 0, 0, \frac{3}{4})$ , S в  $4f(\frac{1}{2}, \frac{2}{3}, z; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, z; \frac{1}{2}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} - z; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} + z; z = 0.379)$ . Структура подобна  $\text{CdCl}_2$  своими трехслойными пакетами, но координация атомов металла не октаэдрическая, а тригонально-призматическая  $[\text{MoS}_6]$ , к. ч.  $S = 3$ , тригональная пирамида. Изотипными соединениями являются сульфид и селенид вольфрама.

**Фазы Лавеса** – СТ  $\text{MgCu}_2$ ,  $\text{MgZn}_2$  и  $\text{MgNi}_2$ . Это типичные представители интерметаллических соединений с плотной упаковкой, в которых соотношения радиусов компонентов = 1.225 (в пределах 1.06 – 1.38). Тип  $\text{MgCu}_2$  –

кубический,  $\text{MgZn}_2$  и  $\text{MgNi}_2$  – гексагональные.  $\text{MgCu}_2$  кристаллизуется в ПГ  $\text{Fd}\bar{3}m$ ,  $a = 7.04\text{\AA}$ ,  $Z=8$ ; Mg в  $8a$  ( $000; \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}; +F$ ) Cu в  $16d$  ( $5/8, 5/8, 5/8; 5/8, 7/8, 7/8; 7/8, 5/8, 7/8; 7/8, 7/8, 5/8; +F$ ) (F – означает координаты 4 дополнительных узлов ГЦК ячейки Браве) (рис.206).

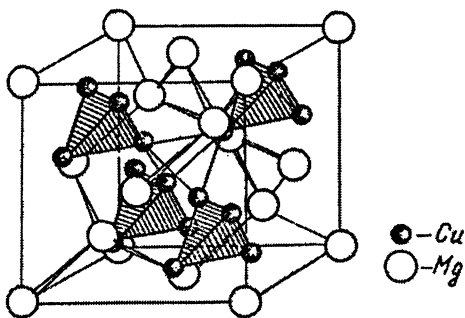


Рис.206. Структура  $\text{MgCu}_2$

В основе структуры  $\text{MgCu}_2$  8 атомов Mg, расположенных в ГЦК ячейке аналогично атомам углерода в алмазе. 4 пустых октанта куба ячейки заняты тетраэдрами из атомов Cu. Координационный многогранник атомов Mg – лавесовский полиэдр из атомов Cu и 4 добавочными атомами Mg, которые центрируют его шестиугольные грани  $[\text{MgCu}_{12}\text{Mg}_4]$ , а полиэдр меди – икосаэдр  $[\text{CuMg}_6\text{Cu}_6]$ . Гексагональными аналогами СТ  $\text{MgCu}_2$  являются СТ  $\text{MgZn}_2$ , атомы цинка которого формируют двуслойную ГПУ, и СТ  $\text{MgNi}_2$  с четырехслойной ГПУ (рис.207). Магний размещен между слоями атомов цинка по закону расположения серы и цинка в вюрцитите. Таким образом, КМ магния – 12-вершинник Лавеса  $[\text{MgZn}_{12}\text{Mg}_4]$ , а цинка – икосаэдр  $[\text{ZnMg}_6\text{Zn}_6]$ . Абсолютно аналогичная координация  $[\text{MgNi}_{12}\text{Mg}_4]$  и  $[\text{NiMg}_6\text{Ni}_6]$  в структуре  $\text{MgNi}_2$ . Некоторые соединения этих трех родственных типов собраны в Табл. 46.

Таблица 46

Некоторые кубические и гексагональные фазы Лавеса

Тип $\text{MgCu}_2$		Тип $\text{MgZn}_2$			Тип $\text{MgNi}_2$
$\text{NaAu}_2$	$\text{UCo}_2$	$\text{CaLi}_2$	$\text{CaMg}_2$	$\text{NbMn}_2$	$\text{TiCo}_2$
$\text{KBi}_2$	$\text{TiBe}_2$	$\text{KNa}_2$	$\text{SrMg}_2$	$\text{NbFe}_2$	$\text{MgCuAl}$
$\text{AgBe}_2$	$\text{TiCo}_2$	$\text{VBe}_2$	$\text{BaMg}_2$	$\text{NaFe}_2$	$\text{Mg}(\text{Zn}, \text{Cu})_2$
$\text{LaMg}_2$	$\text{ZrW}_2$	$\text{FeBe}_2$	$\text{TiMn}_2$	$\text{MoFe}_2$	$\text{Zr}_{0.8}\text{Fe}_{2.2}$

CeMg <sub>2</sub>	PbAu <sub>2</sub>	CrBe <sub>2</sub>	UNi <sub>2</sub>	CdCu <sub>2</sub>	Nb <sub>0.8</sub> Co <sub>2.2</sub>
UMn <sub>2</sub>	TaCo <sub>2</sub>	MoBe <sub>2</sub>	ZrCr <sub>2</sub>	CaCd <sub>2</sub>	Ta <sub>0.8</sub> Co <sub>2.2</sub>
UFe <sub>2</sub>	BiAu <sub>2</sub>	ReBe <sub>2</sub>	ZrRe <sub>2</sub>	ZrOs <sub>2</sub>	MgCu <sub>1.5</sub> Si <sub>0.5</sub>

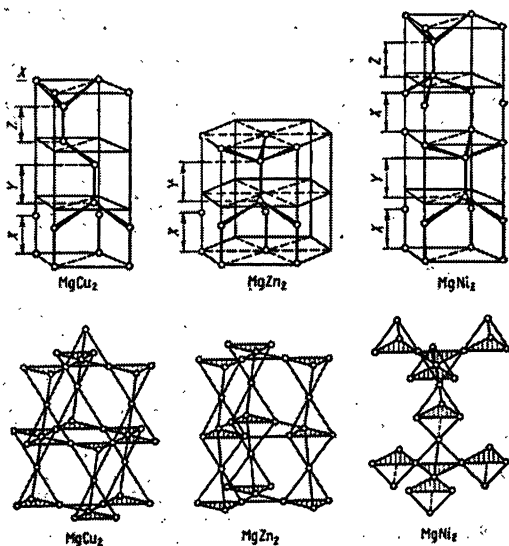


Рис.207. Структурные типы фаз Лавеса

Химический состав некоторых соединений не соответствует стехиометрии фаз Лавеса вследствие реализации твердых растворов на их основе, наряду с чем в названных СТ могут кристаллизоваться и более сложные соединения (см. Табл.46). Заметим, что близко родственным СТ является **тип AuBe<sub>5</sub>**, к которому принадлежат UNi<sub>5</sub>, UCu<sub>5</sub>, PdBe<sub>5</sub>. Это кубическая структура cF24 по коду Пирсона (ГЦК и 24 атома в ячейке). Происхождение структуры от MX<sub>2</sub> очевидно из генетической последовательности MX<sub>2</sub> → M<sub>2</sub>X<sub>4</sub> → MMX<sub>4</sub> → MX<sub>5</sub>. Координация атомов золота и двух сортов атомов бериллия соответственно [AuBe<sub>16</sub>], [Be<sup>I</sup>Au<sub>4</sub>Be<sub>12</sub>] – четырежды центрированный лавесовский полиэдр и [Be<sup>II</sup>Au<sub>3</sub>Be<sub>9</sub>] – икосаэдр.

**Структурный тип куприта Cu<sub>2</sub>O**: ПГ Pn3m, a = 4.252Å, Z = 2; O в 2a (000, ½ ½ ½), Cu в 4b (¼ ¼ ¼, ¼ ¾ ¾, ¾ ¼ ¾, ¾ ¾ ¼). В ячейке атомы кислорода размещаются по закону ОЦК решетки, а атомы меди центрируют половину из ее восьми октантов по тетраэдру (рис.208). Координация [OCu<sub>4</sub>] – тетраэдр, [CuO<sub>2</sub>] – гантель.

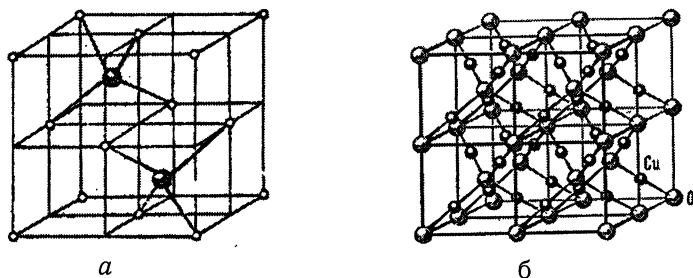


Рис.208. Структурный тип куприта ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ): а- одна ячейка, атом кислорода в начале координат; б- 8 ячеек, атом Cu в начале координат

Структура куприта может трактоваться как КПУ атомов меди, две из восьми тетраэдрических пустот которой заполнены атомами кислорода.

**Структурный тип  $\text{AuCu}_3$ :** ПГ  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ ,  $a = 3.75\text{\AA}$ ,  $Z=1$ , Au в  $1a(000)$ , Cu в  $3c(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ . Структура производна от типа меди, в котором 1 атом по вершинам примитивной кубической ячейки заменен атомом золота. Координация атомов обоих сортов кубооктаэдрическая, к.ч. = 12. В этом типе кристаллизуются  $\text{MnNi}_3$ ,  $\text{FeNi}_3$ ,  $\text{PtNi}_3$ ,  $\text{PdNi}_3$ ,  $\text{MgIn}_3$ ,  $\text{CaTi}_3$  и другие соединения.

Ячейка **СТ  $\text{AuCu}$**  тетрагональная примитивная из атомов меди, несколько сжатая вдоль оси 4, так что  $c/a = 0.93$ , объем ячейки центрируется атомом золота. Координация атомов обоих сортов тетрагонально-призматическая, к.ч. = 8 (Рис.209).

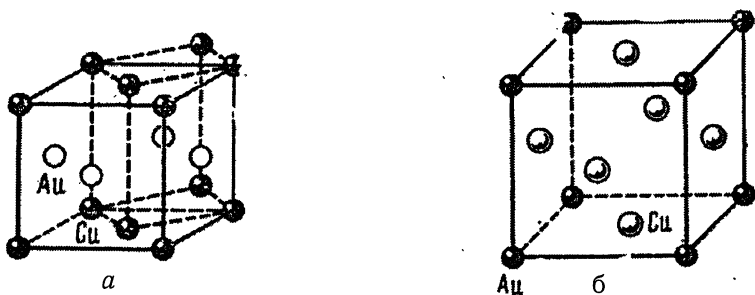


Рис.209. Ячейки кристаллических структур  $\text{CuAu}$  (а) и  $\text{Cu}_3\text{Au}$  (б)

**Структурный тип  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (корунд)** построен на основе несколько искаженной ГПУ,  $2/3$  октаэдрических пустот которой заполнено атомами Al:  $\text{R}\bar{3}\text{c}$ ,  $a = 4.759$ ,  $c = 12.99\text{\AA}$ ,  $Z = 6$ . Координация атомов алюминия — октаэдрическая.

кая  $[\text{AlO}_6]$ , кислорода — искаженно-тетраэдрическая  $[\text{OAl}_4]$ . Между каждым двумя слоями атомов кислорода располагается слой атомов алюминия, треть позиций которого вакантна.

Атомы алюминия каждого слоя уложены в гексагональные кольца с вакансиями в их центрах подобно сеткам углерода в графите — по т. наз. корундовому закону (рис. 179). Вдоль оси  $Z$  структуры две заполненные октаэдрические пустоты чередуются с одной незаполненной (рис. 210). Такая “гирлянда” октаэдров как-бы навивается на главную ось ромбоэдра ячейки.

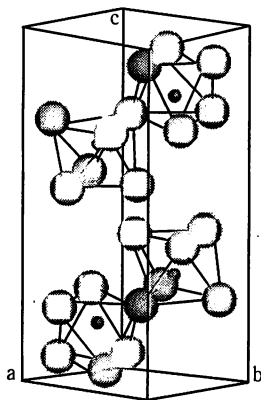


Рис. 210. Структурный тип корунда

В типе корунда кристаллизуются  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_2\text{As}_3$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{S}_3$ . Производным от СТ корунда является СТ  $\text{FeTiO}_3$  (ильменита), где атомы алюминия поочередно заменены в октаэдрах железом и титаном. Представители этого типа —  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{FeVO}_3$ ,  $\text{CrRhO}_3$ ,  $\text{NiMnO}_3$ ,  $\text{CoMnO}_3$ .

### Сложные соединения

Типы  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  и структуры оксидных 123-сверхпроводников;  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , структурные типы алмазоподобных соединений  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ ,  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ ,  $\text{InPS}_4$ ; производные и вырожденные структуры;  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ ,  $\text{SbSI}$ ,  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

**Структурный тип  $\text{CaTiO}_3$  (перовскит).** Кубическая структура, ПГ  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ ,  $a = 3.853\text{\AA}$ ,  $Z = 1$ . Ti в 1a (000), Ca в 1b ( $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ), O в 3d ( $00\frac{1}{2}$ ,  $0\frac{1}{2}0$ ,  $\frac{1}{2}00$ ), рис. 211.

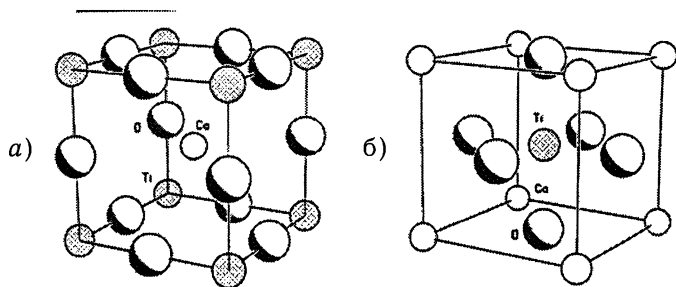


Рис.211. Ячейка структурного типа  $\text{CaTiO}_3$ ;

а) — в начале координат атом Ti; б) — в начале координат атом Ca

Как видно, ячейка перовскита содержит атомы в координации  $[\text{TiO}_6]$  — октаэдр,  $[\text{CaO}_{12}]$  — кубookтаэдр и  $[\text{OCa}_4\text{Ti}_2]$  — тетрагональная пирамида. С геометрической точки зрения структура может трактоваться как плотная упаковка атомов кислорода и кальция с атомами титана, оккупирующими четверть ее октаэдрических пустот. Для реализации этого СТ при составе  $\text{ABO}_3$ , где А — катион большего размера, должно удовлетворяться определенное соотношение ионных радиусов компонентов:  $r_A + r_O = (r_B + r_O)\sqrt{2}$ . Структура реализуется при таком же соотношении  $r_A + r_O = t(r_B + r_O)\sqrt{2}$ , но с введенным т. наз. *фактором толерантности*  $t$  в пределах 0.7–1.0. При этом катионы А должны быть соизмеримы с ионами кислорода или фтора для организации их в общую плотную упаковку структуры перовскита. Таким требованиям удовлетворяют К, Са, Sr, Ва или некоторые TR-редкоземельные элементы. Катионы В своими размерами должны удовлетворять размерам октаэдрической пустоты плотноупакованных анионов кислорода или фтора. Обычно для соединений с кислородом или фтором радиусы катионов должны укладываться в пределы А: 1.0–1.4, В: 0.45–0.75 Å. В Табл. 47 приводятся примеры некоторых соединений типа перовскита.

Как видно из Табл.47, катионами кислородсодержащих перовскитов не обязательно должны быть 2- или 4-валентные металлы. Главным требованием для реализации таких соединений должна быть компенсация катионами суммарного формального положительного заряда +6, т.е. валентность катионов может быть 1 и 5, 2 и 4 и 3 и 3. Более того, СТ настолько гибок и разнообразен, что разрешает коллективное обслуживание кристаллографических позиций катионов  $[\text{Sr}(\text{Ga}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3]$ ,  $[\text{In}(\text{K}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})(\text{Nb}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3]$ , или даже их частичное заполнение —  $\text{Na}_x\text{WO}_3$ , где  $0 < x < 1$ . Последний случай хорошо известен как натрий-вольфрамовые бронзы, когда с уменьшением заполненности позиций А катионами натрия в структуре катионы в позиции В (W) увеличивают свой заряд от +5 до +6.

Заметим, что соединения такого типа желательно не называть подобно солям соответствующих кислот — титанатами, ниобатами, танталатами, стантатами и т.п., потому что комплекс  $\text{TiO}_3$  не является кислотным остатком, аналогичным, к примеру,  $\text{CO}_3$  — остатку угольной кислоты. В данной структуре все 6 анионов кислорода равнозначны, т.е. это — двойной оксид.

Таблица 47

## Некоторые соединения СТ перовскита

$\text{CaTiO}_3$	$\text{SrHfO}_3$	$\text{LaCrO}_3$	$\text{LaNiO}_3$	$\text{KMgF}_3$
$\text{SrTiO}_3$	$\text{BaHfO}_3$	$\text{NaWO}_3$	$\text{CaSnO}_3$	$\text{PbMgF}_3$
$\text{BaTiO}_3$	$\text{NdVO}_3$	$\text{LiWO}_3$	$\text{SrSnO}_3$	$\text{KKiF}_3$
$\text{CdTiO}_3$	$\text{LaVO}_3$	$\text{LaMnO}_3$	$\text{BaSnO}_3$	$\text{KZnF}_3$
$\text{PbLiO}_3$	$\text{NaNbO}_3$	$\text{LaFeO}_3$	$\text{CaCeO}_3$	$\text{KFeF}_3$
$\text{CaZrO}_3$	$\text{KNbO}_3$	$\text{SrFeO}_3$	$\text{SrCeO}_3$	$\text{KCoF}_3$
$\text{BaZrO}_3$	$\text{NaLaO}_3$	$\text{YFeO}_3$	$\text{BaCeO}_3$	$\text{TiCoF}_3$
$\text{PbZrO}_3$	$\text{KTaO}_3$	$\text{BaFeO}_3$	$\text{CdCeO}_3$	$\text{LiBaF}_3$
$\text{SrZrO}_3$	$\text{YCrO}_3$	$\text{LaCoO}_3$	$\text{BaPrO}_3$	$\text{RbCaF}_3$

При повышенных температурах или когда толеранс-фактор тяготеет к 1, структура становится достаточно лабильной и перестраивается в псевдокубическую некоторым смещением компонентов из беспараметрических позиций. Возможных вариантов таких несколько искаженных перовскитоподобных структур может быть множество, однако особенно интересными среди них являются представители сегнетоэлектриков или сверхпроводников. Классический представитель таких соединений это *сегнетоэлектрик*  $\text{BaTiO}_3$  с тетрагональной ячейкой и соотношением  $c/a = 1.01$ , характерный минимальными смещениями атомов кислорода и титана в противоположные стороны вдоль оси 4 порядка. При нагревании до  $120^\circ\text{C}$  его ячейка трансформируется в идеальную кубическую с параллельной потерей сегнетоэлектрических свойств.

Другим очень интересным примером перовскитоподобного соединения является СТ  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  (рис.212), структурная организация которого лежит в основе построения многих оксидных медьсодержащих сверхпроводниковых фаз. Из рисунка очевиден алгоритм комбинирования тетрагональной ячейки соединения из одной центральной части В — ячейки перовскита (рис.211, б) и двух частей А — его ячеек с соответственно удаленными слоями (рис.211, а). Такая тетрагональная ячейка приблизительно втрое длиннее периода решетки перовскита. ПГ  $14/mmm$ ,  $Z = 2$ . В этой структуре никель октаэдрически координирован фтором подобно титану кислородом в перовските, но калий имеет

лишь 9 ближайших соседей фтора вместо 12. Много соединений перовскито-подобной структурной организации состава  $A_xB_yCu_zO_w$  ( $A = Ba, Sr, \dots; B = La, Y, \dots$ ) демонстрируют выдающиеся сверхпроводниковые свойства выше температуры плавления азота. Структуры некоторых из них показаны на рис.213.

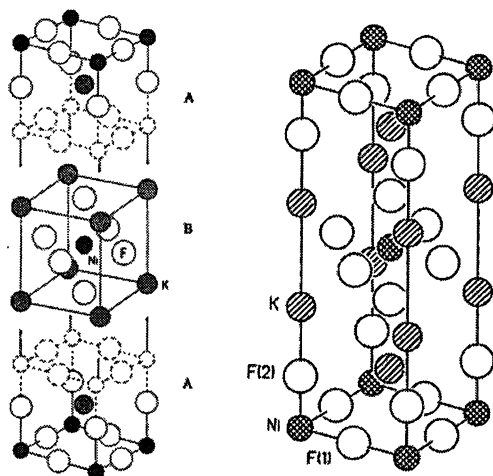


Рис.212. Структура  $K_2NiF_4$

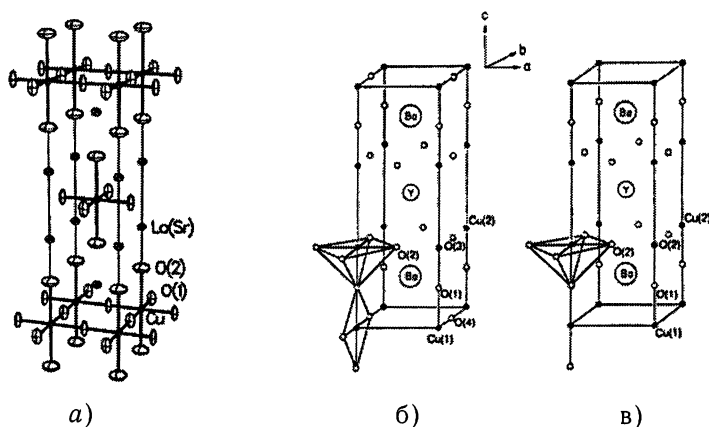


Рис.213. Структуры  $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$  (а),  $YBa_2Cu_3O_7$  (б),  $YBa_2Cu_3O_6$  (в)



Структура соединения  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  принадлежит к СТ  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ , ПГ  $I4/mmm$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 3.787$ ,  $c = 13.288\text{\AA}$ . Она содержит слои несколько вытянутых сочлененных вершинами октаэдров кислорода. Атомы лантана (со статистически, т.е. неупорядоченно, замещающим его стронцием) заполняют пустоты между этими слоями, к. ч. = 9, а атомы меди размещаются внутри этих октаэдров, к. ч. = 6, рис.213,а. Два других примера — близко родственные соединения т. наз. "123 сверхпроводники", а именно  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (ПГ  $Rmmm$ ,  $a = 3.820$ ,  $b = 3.885$ ,  $c = 11.676\text{\AA}$ ,  $Z = 1$ ) и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  (ПГ  $P4/mmm$ ,  $a = 3.857$ ,  $c = 11.819\text{\AA}$ ,  $Z = 1$ ). Их структуры принадлежат к кислородно-дефицитным перовскитам с упорядочением иттрия и бария вдоль оси  $Z$  ячейки. В первой структуре атомы меди первого сорта формируют цепочки связанных вершинами квадратов  $[\text{CuO}_4]$ , ориентированных вдоль оси  $Y$ , а атомы меди второго сорта образуют двумерные слои сочлененных вершинами в плоскости  $XY$  квадратных пирамид  $[\text{CuO}_5]$ . Разница двух структур за счет изменения состава по кислороду от 7 до 6 показана на рис.214. При фазовом превращении соединения  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  с изменением значения  $x$  от 7 до 6 медь первого сорта  $\text{Cu}(1)$  изменяет заряд от  $3+$  до  $1+$ :  $\text{YBa}_2\text{Cu}_2^{2+}\text{Cu}^{3+}\text{O}_7 \Rightarrow \text{YBa}_2\text{Cu}_2^{2+}\text{Cu}^{1+}\text{O}_6$ . Максимальная сверхпроводимость фиксируется у  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , тогда как  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  демонстрирует полупроводниковые свойства. Таким образом, для трансформации соединения в сверхпроводящее состояние необходимо содействовать созданию в структуре —  $(\text{Cu} - \text{O})_n$  — цепочек.

Перовскитоподобные соединения очень перспективны в плане создания новых материалов с важными электрическими, магнитными, оптическими и каталитическими свойствами.

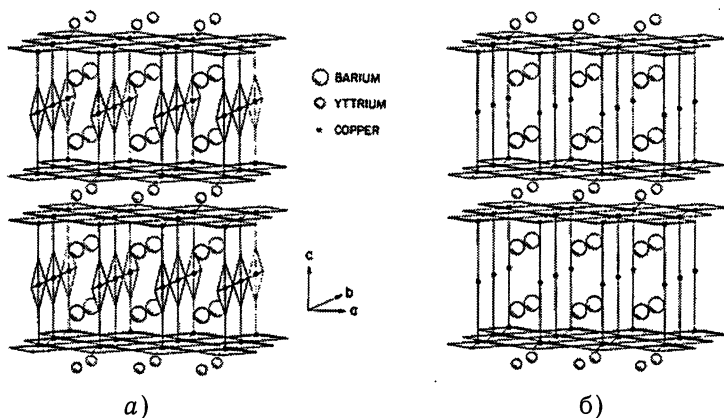


Рис. 214. а —  $\text{Cu}(1)$  цепи  $[\text{CuO}_4]$  и  $\text{Cu}(2)$  слои  $[\text{CuO}_5]$  в структуре  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ;  
б —  $\text{Cu}(1)$  и  $\text{Cu}(2)$   $[\text{CuO}_5]$  слои в структуре  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$

СТ  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (шпинель) принадлежит ПГ  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ ,  $a = 8.080\text{\AA}$ ,  $Z = 8$ . Атомы размещены в ячейке по следующим позициям: Mg в  $8a$  (000), Al в  $16d$  ( $5/8, 5/8, 5/8$ ), O в  $32e$  (xxx),  $x = 0.387$  (рис.215).

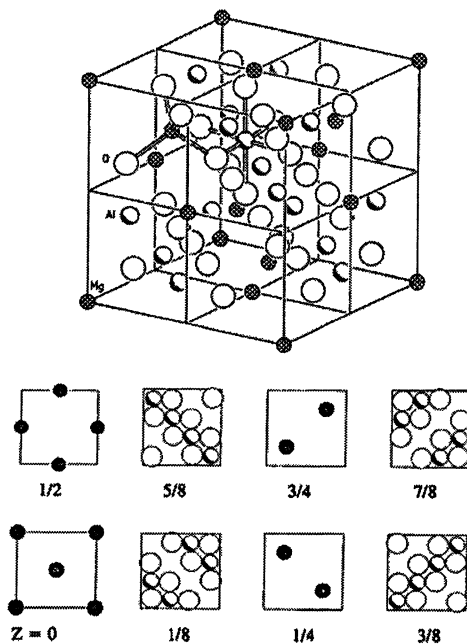


Рис.215. Кристаллическая структура шпинели ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ): сверху — ячейка, внизу — последовательность слоев

Как видно из рисунка, 8 атомов магния расположены аналогично углероду в ячейке алмаза, а 16 атомов алюминия — подобно атомам меди в типе  $\text{MgCu}_2$ , т.е. часть структуры  $\text{MgAl}_2$  повторяет строение кубической фазы Лавеса  $\text{MgCu}_2$ . Атомы кислорода размещены слоями по закону КПУ так, что атомы магния занимают восьмую часть тетраэдрических пустот в ней, а атомы алюминия — половину октаэдрических пустот. Кислород координируется тетраэдрами  $[\text{OMgAl}_3]$ . Главным фактором формирования структуры шпинели является распределение катионов по тетраэдрическим и октаэдрическим пустотам. Структура т. наз. *нормальной шпинели* удовлетворяет распределению  $(\text{Mg}^{2+})_t(\text{Al}^{3+})_o\text{O}_4$ , где подстрочными индексами  $t$  и  $o$  показано заполнение соответствующих пустот определенными элементами. Отметим, что в качестве

катионов этот СТ могут обслуживать металлы с формальной валентностью от 1 до 6, а среди анионов — кислород и халькогены, значительно реже — галогены:

2, 3 -  $MgAl_2O_4$ ;  $ZnAl_2S_4$ ; 4, 2 -  $TiMg_2O_4$ ;  $SnCu_2S_4$ ; 1, 3, 4 -  $LiAlTiO_4$ ; 2, 1 -  $NiLi_2Cl_4$ ; 1, 2, 5 -  $LiNiVO_4$ ; 6, 1 -  $WNa_2O_4$ .

Если заполнение пустот удовлетворяет закону, когда тетраэдрические заняты трехвалентным металлом, а октаэдрические - наполовину двух- и трехвалентным, заполнение называется обращенным и *шпинель* - соответственно также *обращенной*. Например,  $MgFe_2O_4$  и  $Fe_3O_4$  имеют обращенное катионное заполнение  $(Fe^{3+})_1(Mg^{2+}Fe^{3+})_0O_4$  и  $(Fe^{3+})_1(Fe^{2+}Fe^{3+})_0O_4$  и называются обращенными шпинелями. Любые комбинации промежуточного состояния дают т. наз. *промежуточные* или *смешанные* шпинели. Степень обращенности обозначается параметром  $\gamma$ :

нормальная шпинель	$(A)_1(B_2)_0O_4$	$\gamma = 0$
обращенная шпинель	$(B)_1(AB)_0O_4$	$\gamma = 1$
смешанная шпинель	$(A_{1-\gamma}B_\gamma)_1(A_{\gamma}B_{2-\gamma})_0O_4$	$0 < \gamma < 1$ .

При заполнении крупными двухвалентными металлами тетраэдрической пустоты она распирается, увеличиваясь в размерах за счет смещения анионов с параллельным уменьшением октаэдрической пустоты. Если для идеальной ГЦК ячейки координатный  $x$ -параметр кислорода равен 0.375, то связь между ним и размерами ионов описывается следующим образом:

$$R_{O^{2-}} = (x - 0.25)a\sqrt{3} - R_A = (0.625 - x)a - R_B,$$

где  $R_{O^{2-}}$  - радиус аниона кислорода,  $R_A$  и  $R_B$  - радиусы 2- и 3-валентных катионов,  $a$  - период решетки структуры. Отсюда можно количественно установить соотношение катионов в составе заданного материала с целью получить необходимую шпинель. Некоторые представители семейства шпинелей собраны в Табл.48.

Таблица 48

**Кристаллоструктурные данные для некоторых шпинелей**

Кристалл	Состояние окисления катиона	$a(\text{\AA})$	$x$	Структура
$MgAl_2O_4$	2,3	8.0800	0.387	нормальная
$CoAl_2O_4$	2,3	8.1068	0.39	нормальная
$CuCr_2S_4$	2,3	9.629	0.381	нормальная
$CuCu_2Se_4$	2,3	10.357	0.380	нормальная
$CuCr_2Te_4$	2,3	11.051	0.379	нормальная
$GeCo_2O_4$	4.2	8.318	-	нормальная

$\text{WNa}_2\text{O}_4$	6,1	8.99	-	нормальная
$\text{MgFe}_2\text{O}_4$	2,3	8.389	0.382	обращенная
$\text{MgIn}_2\text{O}_4$	2,3	8.81	0.372	обращенная
$\text{MgIn}_2\text{S}_4$	2,3	10.708	0.384	обращенная
$\text{FeFe}_2\text{O}_4$	2,3	8.39	-	обращенная
$\text{TiMg}_2\text{O}_4$	4,2	8.44	0.39	обращенная
$\text{SnZn}_2\text{O}_4$	4,2	8.70	0.39	обращенная
$\text{TiZn}_2\text{O}_4$	4.2	8.467	0.380	обращенная
$\text{LiAlTiO}_4$	1,3,4	8.34	-	смешанная, Li в 8(a)
$\text{LiCoSbO}_4$	1,2,5	8.56	-	смешанная, Li в 8(a)

Технически важные шпинели, известные как *ферриты*, описываются общей формулой  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ , где М — двухвалентный металл (железо, никель, медь или магний). Все они частично или полностью обращенные и обладают интересными ферромагнитными или антиферромагнитными свойствами. На магнитные моменты ферритов влияют состав соединения, степень обращенности и особенности термической обработки при синтезе.

**Структурные типы алмазоподобных соединений.** Алмазоподобными называют соединения с тетраэдрической структурой и валентной электронной концентрацией (ВЭК), которая равна 4. Они обычно разделяются на 3 группы: *нормальные* (если кристаллографические позиции цинка и серы в сфалерите или его изоэлектронных аналогах заняты атомами полностью и  $\text{ВЭК} = 4$ ), *дефектные или дефицитные* (когда все позиции анионов заняты, а часть позиций катионов — свободна, и тогда  $\text{ВЭК} > 4$ ) и *избыточные или начиненные* (если катионов в составе больше анионов, и  $\text{ВЭК} < 4$ ). Среди множества структурных типов, производных от сфалерита и вюрцитита, рассмотрим только 4 — *СТ халькопирита* ( $\text{CuFeS}_2$ ), *станнина* ( $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ ), *тиогаллата кадмия* ( $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ ) и *тиофосфата индия* ( $\text{InPS}_4$ ). Большинство алмазоподобных соединений реализуется в составах  $\text{A}^1\text{B}^3\text{C}_2^6$ ,  $\text{A}^2\text{B}^4\text{C}_2^5$  и  $\text{A}^2\text{B}_2\text{C}_4^6$ .

Рассмотрим ряд структур кристаллохимического **семейства алмаза**:

$\text{C} \Rightarrow \text{ZnS} \Rightarrow \text{CuFeS}_2 \Rightarrow \text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$  — в этом направлении каждая последующая структура называется **производной** от предыдущей, а в противоположном направлении — **вырожденной** от последующей. Например, халькопирит имеет структуру, производную от сфалерита, а тот в свою очередь — производную от алмаза. И наоборот — сфалерит имеет структуру, вырожденную по отношению к халькопириту, а тот — вырожденную от станнина. Все 3 структуры соединений имеют *нормальное* алмазоподобное строение: для всех из них

характерна ВЭК на атом, равная 4, между атомами всюду  $sp^3$ -гибридная связь, регламентирующая одинаковую для всех катионов и анионов тетраэдрическую координацию (рис.216).

На рис.216 показано, что ячейки халькопирита и станнина построены как-бы из двух ячеек сфалерита, поставленных одна на другую, благодаря чему их структуры становятся тетрагональными, что обуславливается разницей во взаимодействии компонентов  $Cu - S$  и  $Fe - S$ , или  $Cu - S$ ,  $Fe - S$  и  $Sn - S$ .

**СТ  $CuFeS_2$  (халькопирит):** ПГ  $\bar{I}42d$ ,  $a = 5.24$ ,  $c = 10.30\text{\AA}$ ,  $c/a = 1.97$ ,  $Z = 4$ ,  $Cu$  в  $4a(000; 0\frac{1}{2}\frac{1}{4})$ ;  $Fe$  в  $4b(00\frac{1}{2}; 0\frac{1}{2}\frac{3}{4})$ ;  $S$  в  $8d(x\frac{1}{4}\frac{1}{8}; \bar{x}\frac{3}{4}\frac{1}{8}; \frac{3}{4}x\frac{7}{8}; \frac{1}{4}\bar{x}\frac{7}{8})$ ,  $x = 0.25$ .

**СТ  $Cu_2FeSnS_4$  (станнин) —** производный от халькопирита, в котором половина атомов железа замещена атомами олова (рис.216): ПГ  $\bar{I}42m$ ,  $Z=2$ ,  $a = 5.45$ ,  $c = 10.76\text{\AA}$ ,  $c/a = 1.97$ .

Посмотрим на другой ряд последовательных структур, производных одна от другой, но со все возрастающим дефицитом орбиталей для наличного количества валентных электронов:  $AgGaS_2 \Rightarrow CdGa_2S_4 \Rightarrow InPS_4$ . Для удобства перепишем ряд в виде, отвечающем полному составу каждой из ячеек с соответствующими суммарными зарядами:  $Ag^{1+}_4 Ga^{12+}_4 S^{16-}_8 \Rightarrow Cd^{4+}_2 Ga^{12+}_2 S^{16-}_8 \Rightarrow In^{6+}_2 P^{10+}_2 S^{16-}_8$ . ВЭК, как видно, в этом ряду возрастает  $4 \Rightarrow 4.57 \Rightarrow 5.33$ , т.е. это ряд с последовательным возрастанием дефицитности соединений. Тиогаллат серебра принадлежит к СТ халькопирита, тиогаллат кадмия и тиофосфат индия имеют собственные типы (рис.217).

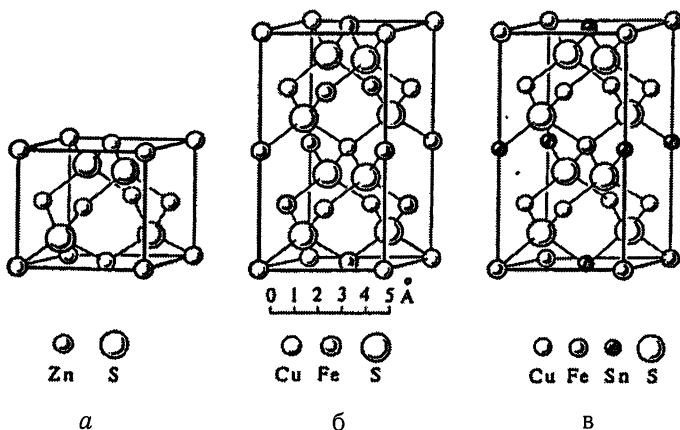


Рис. 216. Кристаллическая структура: а — сфалерита, б — халькопирита, в — станнина

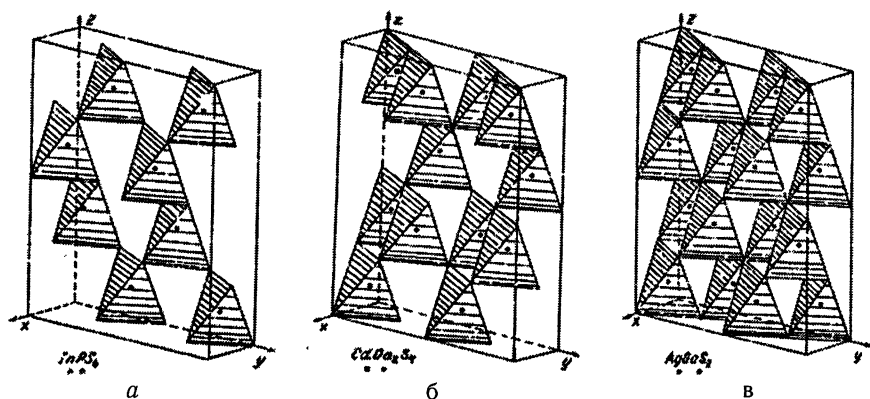


Рис. 217. Структурные типы: а —  $\text{AgGaS}_2$  ( $\text{CuFeS}_2$ ), б —  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ , в —  $\text{InPS}_4$

**СТ  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ :** ПГ  $\bar{1}4$ ,  $a = 5.577$ ,  $c = 10.88\text{\AA}$ ,  $c/a = 1.95$ ,  $Z = 4$ , Cd в  $2a$  (000), Ga<sup>1</sup> в  $2b$  ( $00\frac{1}{2}$ ), Ga<sup>2</sup> в  $2c$  ( $0\frac{1}{2}\frac{1}{4}$ ), S в  $8g$  (xyz,  $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$ ,  $y\bar{x}\bar{z}$ ,  $yxz$ ;  $x = 0.27$ ,  $y = 0.26$ ,  $z = 0.14$ ).

**СТ  $\text{InPS}_4$ :** ПГ  $\bar{1}4$ ,  $a = 5.623$ ,  $c = 9.058\text{\AA}$ ,  $c/a = 1.61$ ,  $Z = 2$ ; In в  $2a$  (000), P в  $2d$  ( $0\frac{1}{2}\frac{3}{4}$ ), S в  $8g$  ( $x = 0.323$ ,  $y = 0.231$ ,  $z = 0.131$ ).

Как видим из рис.217, все три СТ выводятся из СТ алмаза — сфалерита. В бездефектном  $\text{AgGaS}_2$  атомы серебра и галлия поочередно замещают атомы цинка сфалерита, навиваясь двойной спиралью на ось  $\bar{4}$  вдоль направления  $Z$  ячейки. В названном ряду структур степень катионной дефицитности возрастает от нуля в  $\text{AgGaS}_2$  до 0.5 в  $\text{InPS}_4$  через 0.25 у  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ . На рис.217, в хорошо видно, что структура  $\text{InPS}_4$  выводится из  $\text{AgGaS}_2$  удалением половины катионных тетраэдров, в то время как индий замещает серебро, а фосфор — галлий. В результате к.ч. серы в  $\text{AgGaS}_2$  4(тетраэдр), а в  $\text{InPS}_4$  только 2(уголок). Промежуточное положение занимает структура  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ , где атомы галлия первого сорта занимают половину позиций галлия в  $\text{AgGaS}_2$ , а атомы галлия второго сорта — половину позиций серебра в нем. Другая половина позиций серебра занята атомами кадмия, а вторая половина позиций галлия  $\text{AgGaS}_2$  в  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  остается вакантной. В результате к.ч. атомов серы в этой структуре равно 3(ψ-тетраэдр).

Для большинства халькопиритных структур  $c \approx 2a$ , что квалифицируется безразмерным параметром  $\tau = 2 - c/a$  *тетрагонального сжатия структуры* вдоль главной оси кристалла. При этом координатный параметр  $x$  входит в выражение *смещения атома халькогена* из его нормального положения в структуре сфалерита  $\sigma = 4x - 1$ . Многие физические свойства кристаллов зависят от этих двух характеристик. Обычно параметр  $x$  удовлетворяет уравнению.

$$x = 0.5 - (c^2/32a^2 - 1/16)^{1/2}.$$

Отметим, что в структурах халькопиритов  $ABC_2$  межатомные взаимодействия вдоль и поперек оси  $Z$  существенно разнятся. Вдоль этого направления преимущественный вклад вносят связи В-С, перпендикулярно — А-С. Так, в  $AgGaS_2$  связи Ga — S как более ковалентные являются более жесткими и менее податливыми, чем более ионные связи Ag — S.

**СТ  $Ag_3AsS_3$  (прустит)**, один из важнейших материалов для электронной техники: ПГ  $R\bar{3}c$ ;  $a = 10.82$ ,  $c = 8.69\text{\AA}$ ,  $Z = 6$ ; Ag в  $18b$  ( $xyz$ ,  $x=0.244$ ,  $y=0.303$ ,  $z=0.233$ ), As в  $6a$  ( $00z$ ,  $z=0$ ), S в  $18b$  ( $x=0.212$ ,  $y=0.095$ ,  $z=0.377$ ). В основе структуры ромбоэдрическая ячейка с координационными тригональными пирамидами  $[AsS_3]$  по всем вершинам и в центре ромбоэдра. В гексагональной установке она показана на рис.218: пирамиды  $[AsS_3]$  с основаниями, перпендикулярными главной оси структуры, размещены вдоль всех тройных осей ячейки одна над другой с интервалом в  $c/2$ . Между ними располагаются атомы серебра, формируя вдоль оси  $Z$  бесконечные спиралеобразные цепочки — S-Ag-S-Ag-S- с углом S-Ag-S  $162.65^\circ$ . Координация атомов серебра уголко-вая( к.ч.=2).

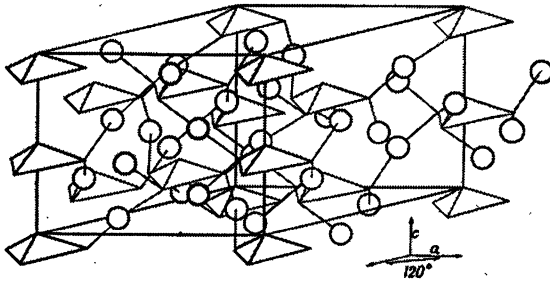
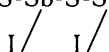


Рис.218. Структура прустита  $Ag_3AsS_3$

Среди сегнетоэлектриков-полупроводников рассмотрим 2 СТ - сульфид сурьмы и гексатиогиподифосфата олова. **СТ  $SbSI$** : ПГ  $\beta$ -парамодификации ( $>295K$ )  $Pnam$ ,  $a = 8.52$ ,  $b = 10.13$ ,  $c = 4.10\text{\AA}$ ,  $Z = 4$ ; все атомы находятся в позициях  $4c$  ( $xy\frac{1}{4}$ ). Для Sb  $x = 0.118$ ,  $y = 0.124$ ; для S  $x = 0.84$ ,  $y = 0.05$ ; для I  $x = 0.508$ ,  $y = 0.827$ . Ацентрическая  $\alpha$ -сегнетомодификация кристаллизуется в группе  $Pna2_1$ , где все атомы занимают позиции  $4a$  ( $xyz$ ) с теми же координатными параметрами  $x$  и  $y$ , но с параметрами  $z$  для Sb  $0.298$  и S  $0.261$  вместо  $0.250$  в парафазе. Периоды решетки для обеих фаз практически постоянны. Структура соединения показана на рис.219. Видно, что характер ее цепочечный

(4 цепи  $-S-Sb-S-Sb-S-$  на ячейку).



Атомы сурьмы имеют пятивершинную координацию  $[SbS_3I_2]$ . Структура  $\alpha$ -модификации отличается от  $\beta$ - смещением атомов сурьмы и серы на 0.2 и 0.05 Å соответственно в сторону атомов иода. В данном СТ кристаллизуются соединения  $SbSeI$ ,  $SbTeI$ ,  $BiSI$  и  $BiSeI$ .

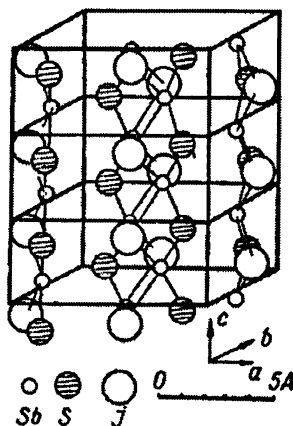


Рис. 219. Структура  $SbSI$ ; показано 3 ячейки вдоль оси  $Z$

**СТ  $Sn_2P_2S_6$ :** сегнетоэлектрическая  $\alpha$ -модификация ниже 337К кристаллизуется в ПГ  $Rc$ ;  $a = 6.516$ ,  $b = 7.479$ ,  $c = 11.24 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 123.99^\circ$ ,  $Z = 2$ . Все атомы расположены в позиции  $2a$  структуры с координатами  $(xyz)$ . Параэлектрическая  $\beta$ -модификация обладает ПГ  $P2_1/c$  с тем же количеством формульных единиц и несколько измененными параметрами решетки:  $a = 6.518$ ,  $b = 7.463$ ,  $c = 11.475 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 125.72^\circ$  (358К). Все атомы структуры размещены по позициям  $4e$   $(xyz)$ . Структура в проекции на плоскость  $XZ$  показана на рис.220, откуда видно, что она формируется из пустых и заполненных спаренными атомами фосфора октаэдров с атомами серы по вершинам.

Октаэдры  $[P_2S_6]$  и  $[S_6]$ , чередуясь, сочленяются вершинами в цепочки, которые простираются вдоль направления  $[101]$ . Соседние цепочки этих октаэдров смещены вдоль направления  $Y$  на пол-ячейки. Атомы олова размещены в двухшапочных тригональных призмах  $[SnS_3]$ . Эти призмы, располагаясь между октаэдрами, сочленены вершинами в зигзагоподобные цепи вдоль направления  $Z$  структуры. Соседние цепи призм также смещены одна по отношению к другой на пол-ячейки по  $Y$ .



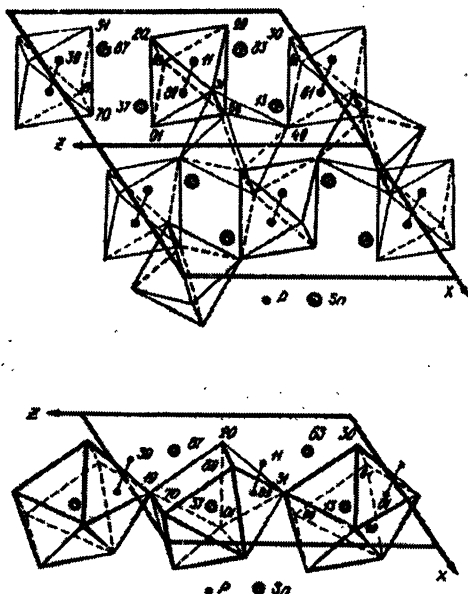


Рис. 220. Проекция структуры  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  на плоскость  $XZ$ . Выделены КМ атомов олова и спаренных атомов фосфора.

При сегнетоэлектрическом фазовом переходе, который является переходом второго рода, все 4 атома Sn смещаются на  $0.26\text{\AA}$  в направлении  $[101]$  при попутном смещении на  $0.04\text{\AA}$  еще и вдоль  $[010]$ . Атомы фосфора и серы при этом практически остаются на тех же местах. В парафазе соединения  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ ,  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$  и  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  изотипны и образуют друг с другом непрерывные ряды твердых растворов. Соединение  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  (при  $293\text{K}$   $P2_1/c$ ,  $a = 6.810$ ,  $b = 7.679$ ,  $c = 11.706\text{\AA}$ ,  $\beta = 124.47^\circ$ ) испытывает аналогичный ФП при  $221\text{K}$  в несоизмерную фазу, а при  $193\text{K}$  – второй ФП первого рода в сегнетофазу ( $Pc$ ,  $a = 6.789$ ,  $b = 7.690$ ,  $c = 11.651\text{\AA}$ ,  $\beta = 123.47^\circ$  при  $190\text{K}$ ).

## Структурные типы органических веществ

### Классификация Эванса

По числу соединений и разнообразию молекул, количество которых достигает миллиона, органический мир намного богаче неорганического. Основ-

ной структурной единицей органического, как правило молекулярного соединения, является молекула с ковалентной связью. Между молекулами — связь вандерваальсова, а иногда водородная. Расшифровка структуры органического соединения сопровождается существенными трудностями, потому что атомы кислорода, азота и углерода в их составе обладают почти одинаковым электронным наполнением. Поэтому для установления деталей строения органических соединений помимо РСА всегда используются спектроскопические методы.

Расстояния между атомами основных элементов в соединениях или кратные связи хорошо известны, например,  $C - C \dots 1.54$ ,  $C = C \dots 1.34$ ,  $C \equiv C \dots 1.24$ ,  $C - H \dots 1.09$ ,  $C - N \dots 1.47$ ,  $C - O \dots 1.43$ ,  $C - Cl \dots 1.77$ ,  $N - N \dots 1.47$ ,  $N - H \dots 1.01$ ,  $O - H \dots 0.96$ ,  $S - H \dots 1.35 \text{ \AA}$  и т.п.. Известно также влияние двойных и тройных связей на ординарную связь  $C - C$ , например,  $\equiv C - C \equiv \dots 1.37$ ,  $>C = C < \dots 1.34 \text{ \AA}$ . Промежуточный тип связи между ординарной ( $1.54 \text{ \AA}$ ) и двойной ( $1.34 \text{ \AA}$ ), как в бензоле ( $1.39 \text{ \AA}$ ), объясняют резонансом структур. Из 5 резонансных структур бензола реальной считается промежуточная между двумя из них, совпадающих с формулой Кекуле. Нафталин ( $C_{10}H_8$ ) имеет 42 резонансных формы, а антрацен ( $C_{14}H_{10}$ ) — 329. Вместо межатомных расстояний часто используют ковалентные радиусы атомов, из которых, например, для углерода в ординарной связи принимается  $0.77 \text{ \AA}$ , что равняется половине МР в алмазе. Ковалентным связям в структурах органических соединений соответствуют МР  $1.2 - 1.6 \text{ \AA}$ , а межмолекулярным —  $3.0 - 4.5 \text{ \AA}$ .

По А.И. Китайгородскому в молекулярных кристаллах преимуществом пользуется плотная упаковка молекул, когда выпуклые части одних (выступы) входят в углубления соседних. Иногда структуры органических кристаллов удовлетворяют плотной упаковке слоев. В пределах слоя молекула чаще всего имеет шестерную координацию. Во многих случаях к.ч. молекул в плотноупакованных слоях достигает 12. Способность молекул к организации в плотную упаковку зависит от их собственной симметрии. Чем ближе форма молекул к сферической, тем проще они плотно упаковываются. Плотность упаковки определяется коэффициентом Китайгородского  $K = Zv/V$ , где  $Z$  — количество молекул в ячейке,  $v$  — объем молекулы с учетом ее формы, который определяется сферой действия соседних атомов,  $V$  — объем ячейки. Значения коэффициентов плотности обычно в пределах  $0.6-0.8$ . Чем менее симметрична форма молекул в структуре, тем меньше значение  $K$ . Соединения с молекулами в форме эллипсоидов (нафталин, дифенил) имеют значения  $K \approx 0.74$ . Наибольшим коэффициентом плотности обладает графит ( $K = 0.877$ ) благодаря плотнейшей упаковке слоев в структуре.

С увеличением количества бензольных колец в структуре значение  $K$  также возрастает. Производные бензола, нафталина и антрацена имеют значения

К соответственно:  $< 0.69$ ,  $< 0.71$  и  $\cong 0.75$ . При расчетах К объемы многих групп обычно известны. Так, например, инкременты групп C—H, C—CH<sub>3</sub>, C—Cl составляют 13.9, 27.6 и 29.0<sup>3</sup>.

В зависимости от формы молекул и характера связи между ними *структуры органических соединений классифицируются (по Эвансу) на:*

1— *Структуры, построенные из небольших высокосимметричных шарообразных молекул*, часто ГПУ или КПУ.

**Метан (CH<sub>4</sub>)**, ПГ Fm3m,  $a = 5.89\text{\AA}$  ( $-180^\circ\text{C}$ ). Центры тяжести шарообразных молекул, пребывающих в состоянии постоянного свободного вращения, находятся в узлах ГЦК ячейки, к. ч. молекулы = 12. Структуры CCl<sub>4</sub> и CBr<sub>4</sub> подобны, но кристаллизуются в моноклинной сингонии. Однако, при температурах, близких к температуре плавления, переходят в кубический СТ метана, потому что способность к вращению молекул с температурой возрастает.

Кристаллы **ацетилена (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)** имеют ПГ Pa3, структура подобна пириту (рис. 221, а).

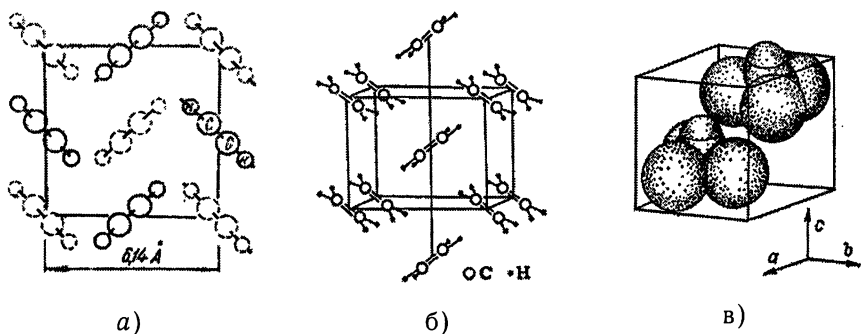


Рис. 221. Простейшие структуры органических кристаллов: а- ацетилен, б-этилен, в — иодоформ

**Этилен (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)** кристаллизуется в ромбической примитивной группе Rppm,  $Z = 2$ , центры тяжести гантелеподобных молекул находятся в узлах объемноцентрированной ячейки (рис.221, б), к. ч. молекулы = 8.

Молекулы **иодоформа (CHI<sub>3</sub>)**, обладающие симметрией 3m, упакованы в ГПУ. Молекула верхнего слоя связана с соседней нижнего связью H—I, к. ч. молекул = 12 (рис.221, в).

Кристаллы **мочевины (O=C(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)** пространственной группы R $\bar{4}$ 2<sub>1</sub>m построены из молекул симметрии mm2 с насыщенными водородными связями

ми. Все  $C=O$  связи совпадают с осями  $\bar{4}$ . Число формульных единиц в ячейке = 2, к. ч. молекулы = 10 (рис. 222).

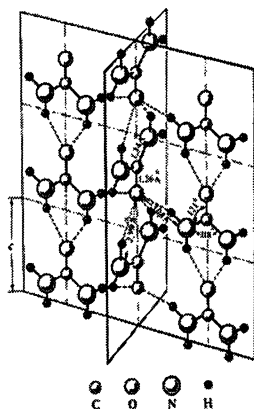


Рис. 222. Структура мочевины; показаны молекулы в трех ячейках

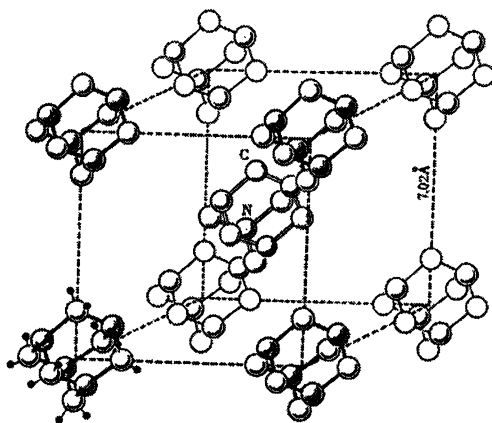


Рис. 223. Структура уротропина

Гексаметилентетрамин (уротропин)  $C_6N_4H_{12}$  благодаря высокосимметричным молекулам имеет кубическую структуру, ПГ  $I\bar{4}3m$ ,  $Z = 2$  (рис. 223). Все молекулы  $N_4(CH_2)_6$  в узлах объемноцентрированной кубической ячейки. Каж-

дый атом азота находится в вершине тетраэдрической молекулы и связан с тремя группами  $\text{CH}_2$ , которые заменяют ребра тетраэдра, а каждый атом углерода — с двумя атомами азота и двумя водорода также по тетраэдру. К. ч. молекул = 8. Это одна из нетипичных структур, симметрия которой соответствует симметрии молекулы.

## **2 — Структуры с удлинёнными молекулами, образующими открытые цепи, или циклические соединения с ординарной связью C — C**

**Парафиновые углеводороды  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$**  с зигзагообразными молекулами, где расстояние  $\text{C} - \text{C} \approx 1.54 \text{ \AA}$ , а угол  $\text{C} - \text{C} - \text{C} = 109.5^\circ$ , рис.224. Они кристаллизуются в низкосимметричных сингониях. Некоторые из них при температурах, близких к температуре плавления, благодаря способности молекул в этих условиях к вращению вокруг оси удлинения проявляют гексагональную симметрию. Кристалл приобретает гексагональную симметрию, поскольку молекулы располагаются параллельно оси  $Z$ . Расстояния между цепями как вдоль удлинения молекул, так и между ними, достигают  $4 \text{ \AA}$ . Для всех алифатических углеводородов периоды решетки  $a = 7.45$ ,  $b = 4.97 \text{ \AA}$ , а период  $c$  зависит от длины цепи. Молекулы с четным числом атомов углерода в цепи (гексан) обладают центром симметрии посередине центральной связи  $\text{C} - \text{C}$ , а с нечетным (пентан) — плоскостью симметрии, проходящей через ядро среднего атома перпендикулярно цепи. Структуры с четным числом атомов углерода в цепях обладают относительно более высокими температурами плавления и кипения по сравнению со структурами с нечетным числом. Все кристаллы такого типа отличаются значительной анизотропией тепловых и оптических свойств. С учетом отталкивания атомов в цепи **полиэтилена** (ПГ Pnam,  $Z = 4$ ,  $a = 7.40$ ,  $b = 4.93$ ,  $c = 2.53 \text{ \AA}$ ) для него наиболее стойкой является транс-конфигурация. Однако, в случае замены водорода фтором, т.е. для **тетрафторэтилена - тефлона** ( $\text{CF}_2$ ) $_n$ , в связи с пространственными затруднениями плоская зигзагообразная форма молекулы полиэтилена (рис.225) трансформируется в спиралеобразную. Молекулы же циклопарафинов имеют кольцевую форму.

**3. Структуры с плоскими молекулами, не всегда параллельными друг другу, но упакованными в определенных направлениях.** В эту группу входят ароматические соединения циклических углеводородов. Если два атома углерода выдвигаются из плоскости бензольного кольца, такая молекула называется пространственно напряженной (ди- $n$ -ксилилен).

**Бензол ( $\text{C}_6\text{H}_6$ )**, обладая молекулами с формой правильного гексагона, дает ромбические кристаллы, ПГ Pbcm ( $-3^\circ\text{C}$ ),  $Z = 4$ . Резонансное расстояние между атомами углерода в молекуле  $1.38 \text{ \AA}$  — среднее между ординарной и двойной связью. Центры тяжести молекул находятся в узлах гранецентрированной ячейки (рис.226).

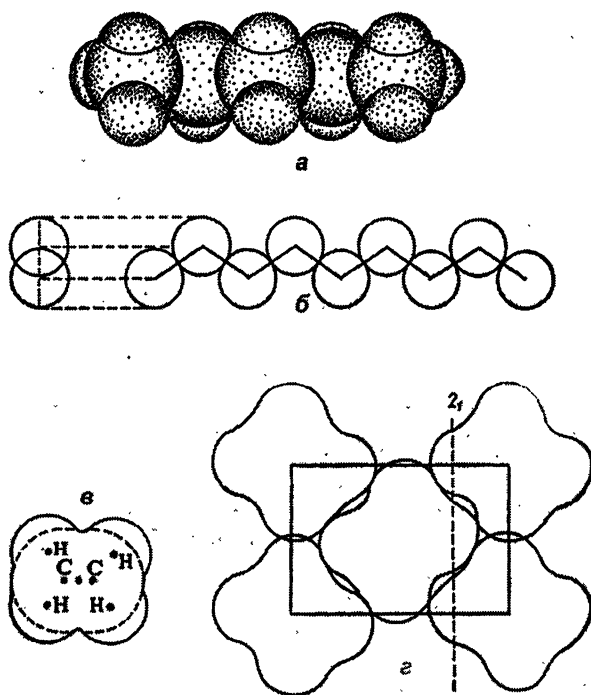


Рис.224. Структура парафина. а - форма молекулы; б — зигзагообразная углеродная цепь (атомы водорода удалены); в - торцевой разрез молекулы; г — проекция ячейки на плоскость XY, показано направление винтовой оси  $2_1$

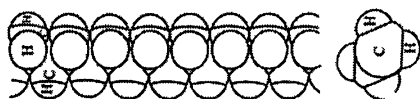


Рис. 225. Молекула  $(CH_2)_n$

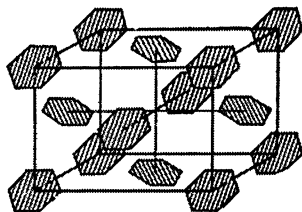


Рис. 226. Структура бензола

Четыре плоские молекулы бензола ориентированы в пространстве двумя способами, как это видно из рис.226.

Гомеотипы **нафталин** ( $C_{10}H_8$ ) и **антрацен** ( $C_{14}H_{10}$ ) кристаллизуются в ПГ  $P2_1/a$ ,  $Z = 2$ . Структурными единицами выступают двух- или трехкольцевые молекулы. Вследствие этого антрацен имеет период решетки  $c$  в полтора раза больше, чем у нафталина (рис.227). Напомним, что *гомеотипными* называются вещества одного гомологического ряда с разницей в размерах ячейки в одном направлении. Их называют *двумерно изоструктурными*.

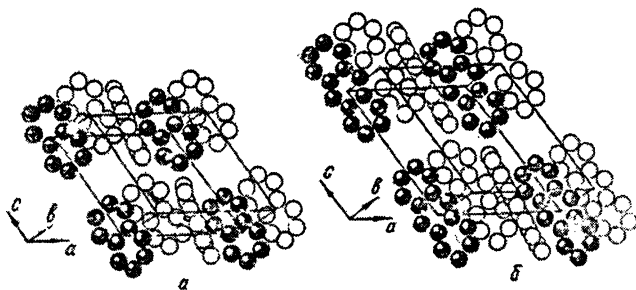


Рис. 227. Структуры нафталина (а) и антрацена(б)

В качестве примера приведем еще структуру ароматического спирта **резорцина** ( $C_6H_4(OH)_2$ ), гидроксигруппы которого лежат в плоскости бензольного кольца. ПГ  $Pna2_1$ ,  $Z = 4$ , молекулы водородной связью соединены в бесконечные цепи, которые навиваются на винтовые оси  $2_1$  (рис.228).

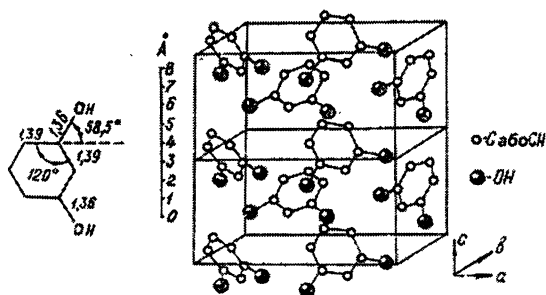


Рис. 228. Структура резорцина. Показано 2 ячейки с общей плоскостью XY, чтобы проиллюстрировать формирование цепей вдоль оси Z, параллельной винтовой оси  $2_1$

#### 4 – Структуры с большими сложными молекулами

Органические соединения с азотом, кислородом и галогенами построены аналогично предыдущим с той только разницей, что размер атомов – заместителей водорода в углеводородах играет существенную роль в упаковке молекул особенно с галогенами. Другим фактором, который влияет на структуру веществ, является электроотрицательность. Если в состав соединений входят вода, гидроксоионы и наиболее электроотрицательные элементы фтор, кислород и азот, в их структурах обязательно возникает система водородных связей, которые существенно влияют на их физико-химические свойства.

Учитывая общий подход к большинству органических соединений как к плотноупакованным молекулам, А.И. Китайгородским были установлены возможные пространственные группы, в которых они должны кристаллизоваться. Таких групп насчитывается 12 (табл. 49).

Таблица 49

Возможные ПГС для кристаллов органических соединений

Собственная симметрия молекулы	Симметрия молекулы в кристалле	Пространственная группа и кратность n-позиции молекулы						
		ПГ	P $\bar{1}$	P $2_1$	P $2_1/c$	Pca,	Pna	P $2_12_12_1$
1, 2m, mm, 222	1	п	2,4	2,4	4	4	4	4
		ПГ	P $\bar{1}$	P $2_1/c$	C2/c	Pbca		
$\bar{1}$ , 2/m, mmm	$\bar{1}$	п	1,2	2,4	4	4		
		ПГ	C2/c	P $2_12_12_1$	Pbnc			
mm	2	п	4	2,4	4			
		ПГ	Pmc	Cmc	Pnma			
	m	п	4	4	4			
		ПГ	C2/c	P $2_12_12_1$	Pbcn			
222	2	п	4	2, 4	4			
		ПГ	C2/c	P $2_12_12_1$	Pbcn			

### 5. Жидкие кристаллы

Заканчивая краткий обзор органических веществ, нельзя не упомянуть такого важного класса материалов как жидкие кристаллы (ЖК), которые за последние 10-20 лет приобрели значение весьма распространенной и тео-



ретически важной формы конденсированного состояния вещества. ЖК были открыты в 1888 году, когда австрийский ботаник Рейнитцер, изучая впервые синтезированные им кристаллы холестерилбензоата, обнаружил, что после плавления при  $145^{\circ}\text{C}$  жидкость до  $179^{\circ}\text{C}$  обладала двупреломлением, т.е. фаза реагировала на поляризацию света — типично кристаллический эффект! Такое новое фазовое состояние вещества Леман назвал жидкокристаллическим. Оно является *мезофазным* — промежуточным между кристаллом и жидкостью. В первые же годы исследования ЖК было выявлено много интересных свойств. Например, оптическая активность ЖК в тысячи раз превышала на наиболее активные кристаллы и к тому же обладала инверсией знака активности в зависимости от длины волны. ЖК проявили очень резкую температурную зависимость оптических характеристик, чувствительность к внешним электромагнитным полям и пр.

Таким образом, **ЖК это мезоморфные вещества с одноосным дальним порядком** (в отличие от твердых кристаллов с трехмерным дальним порядком). Они классифицируются в 4 группы: **нематики, смектики, холестерики и дискотики**. Первые три представителя — это жидкости со стержнеподобной формой мезогенных молекул. Такие ЖК называют **каламитическими** (рис.229). Последняя группа — имеет молекулы, форма которых приближается к дисковой (рис.230). Температура фазового превращения кристалла в мезоморфную фазу (плавление) обозначается  $t_{\text{жк}}$ , а жидкого кристалла в изотропную жидкость —  $t_p$ . Молекулы мезофаз имеют сильно выраженную удлинненную форму, они, как правило, низкосимметричны или асимметричны (рис.231). Основным структурным признаком мезофазы является параллельная укладка молекул при нестабильности контактов между ними во времени и пространстве. Участок, на котором сохраняется преимущественная ориентация молекул, называется доменом.

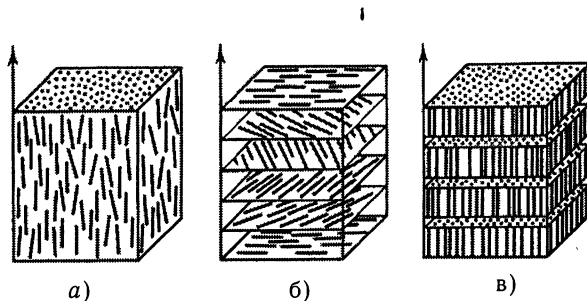


Рис.229. Расположение молекул в каламитических мезофазах:  
а — нематическая, б — холестерическая, в — смектическая

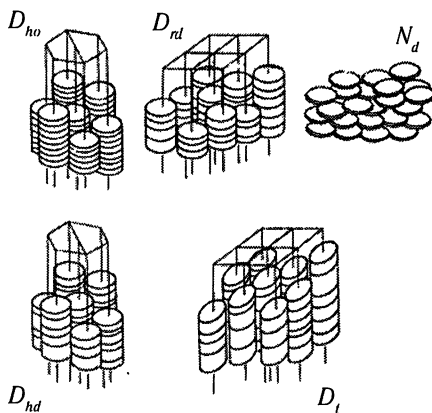


Рис. 230. Типы структур дискотических мезофаз ( $N_D$ -дискотический нематик)

Нематики (по-гречески “нема”- нить) — это жидкости преимущественно одинаково ориентированных палочкоподобных молекул. В точке фазового перехода в обычную жидкость ориентационная упорядоченность утрачивается, и ориентация молекул становится полностью хаотической. Температурный интервал  $t_{жж} \div t_p$  обычно несколько десятков градусов.

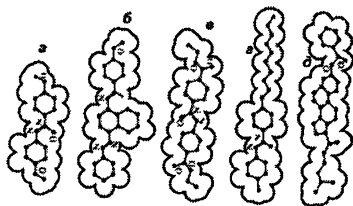


Рис. 231. Молекулы: а — параазоксианизол; б —  $\alpha$ -бензолазо(анизол- $\alpha'$ -нафтил) амин; в — этиловый эфир параазоксибензойной кислоты; г — п-п'-ноноксипбензальтолуидин; д - холестерилбензоат

Холестерический ЖК имеет такую же самую локальную структуру, как и нематик. Но в масштабах, превышающих размеры слоя, такой объект обладает холестерической спиралью, вдоль оси которой все молекулы периодически вращаются (рис.229, б). Для одних соединений холестерическая мезофаза возникает непосредственно при плавлении вещества, а для других ей предшествует смектическое состояние. С повышением температуры холестериче-

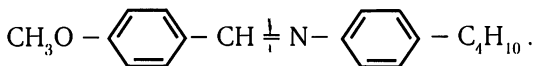
ческая спираль мезофазы закручивается, уменьшая шаг, максимальный при  $t_{кр}$ . Типичным значением шага такой спирали является порядок длины волны видимого диапазона.

*Смектики* — разновидность ЖК с упорядоченностью молекул, превышающей нематик. Параллельно с ориентационной упорядоченностью молекул частично упорядочены и их центры тяжести, потому что молекулы организованы в слои с фиксированными расстояниями между собой. В пределах одного слоя центры тяжести молекул неупорядоченны. Благодаря этому смектики *систематизируются по типам А — Н*. К типу А принадлежат фазы с антипараллельной ориентацией молекул в слоях. Тип В содержит молекулы высокой степени молекулярной упорядоченности, когда молекулы в слоях располагаются осями параллельно, удовлетворяя закону гексагональной упаковки. В смектиках типа С оси молекул не совпадают с нормальными к плоскостям наслоения. Имеют место разнообразные наклоны, переменные наклоны или наклоны «елочкой» через слой, спиралеобразные изменения наклона молекул от слоя к слою (это т. наз. *хиральные* пьезо — или сегнетоактивные *смектики*, свойства которых идеально похожи на свойства магнетиков). При достижении молекулами наклона в  $90^\circ$  такая смектика трансформируется в холестерический ЖК. Смектики типа D являются оптически изотропными кубическими (ПГ Ia3) ЖК, такими как 3'-нитро-4'-п-гексадецилокси-бифенил-4-карбоновая кислота с параметром решетки  $a = 105\text{\AA}$  и числом молекул в ячейке 1150. Но благодаря пластичности и некоторой разупорядоченности они остаются жидкостями. Трехмерно упорядоченными являются также смектика Е с ромбической структурой, F и G.

Общим для всех смектик есть слабое взаимодействие между слоями. Поэтому они скользят друг по другу («смега» по - гречески — мыло). Большинство смектик при повышении температуры выше  $t_{кр}$  обладают еще одним промежуточным переходом - в нематическую фазу.

Молекулы сплюснутой формы в виде миниатюрных дисков лежат в основе строения *дискотиков* (рис.230). Впервые они были получены Чандра-секаром в Индии в 1977 г. Центральными ядрами молекул дискотических ЖК обычно являются бензол и его производные - трифенилен, труксен, антрахинон, пиримиденпиран, гексациклен, фталоцианин и др.. Дискотики отличаются от каламитических ЖК значительной теплотой фазового превращения в жидкость и большей вязкостью.

Классическим примером ЖК является нематик п-метоксibenзилиден-п'-бутиланилин



Его температура плавления  $= t_{кр} = 21^{\circ}\text{C}$ ; до  $41^{\circ}\text{C}$  ( $t_{кр}$ ) он пребывает в мезофазе, после чего переходит в изотропную жидкость. Температура  $t_{кр}$  называется *температурой просветления*.

Разновидности жидких вишеохарактеризованных кристаллов называются **термотропными** в отличие от **лиотропных** ЖК, в которых фазовые превращения проходят при изменении концентрации вещества *мезогена* (длинные молекулы жирных кислот, липидов и других органических веществ) в растворителе. Для каждого мезогена и растворителя существуют свои собственные полностью определенные интервалы концентраций. В биологии примером систем, подобных лиотропным ЖК, являются т. наз. *клеточные мембраны*. Следует отметить, что вода не является лучшим растворителем для получения лиотропных ЖК благодаря своей относительно высокой электропроводности. Лучшими растворителями являются низкопроводящие разнообразные масла вместе с водой.

Вещества, в состав которых входят хиральные молекулы, дают т. наз. **голубые фазы**, получившие название благодаря своему цвету. Такие фазы существуют в чрезвычайно узком температурном интервале порядка  $1^{\circ}$  между холестерической и изотропной жидкими фазами. Голубые фазы оптически изотропны, имеют кубическую пространственную структуру и обладают оптической активностью. Размер элементарной ячейки обычно несколько превышает шаг холестерической спирали.

## 6. Изоморфизм, полиморфизм и политипизм в кристаллах

### *Твердые растворы и их типы. Морфотропия. Полиморфные превращения I и II рода*

В 1819 году Е. Митчерлих установил, что соединения KDP ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), KDA ( $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ ) и ADP ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) кристаллизуются в близких формах. Он назвал их равноформными или **“изоморфными”**. Таким образом, **изоморфными называют сходные по составу вещества, которые имеют близкие по форме кристаллы**.

Таблица 50

## Некоторые соединения СТ кальцита и арагонита

СТ кальцита				СТ арагонита	
Соединение	Радиус катиона, Å	Соединение	Радиус катиона, Å	Соединение	Радиус катиона, Å
LiNO <sub>3</sub>	0.60	ScBO <sub>3</sub>	0.81	CaCO <sub>3</sub>	0.99
MgCO <sub>3</sub>	0.65	InBO <sub>3</sub>	0.81	SrCO <sub>3</sub>	1.13
CoCO <sub>3</sub>	0.72	YBO <sub>3</sub>	0.93	LaBO <sub>3</sub>	1.15
ZnCO <sub>3</sub>	0.74	NaNO <sub>3</sub>	0.95	PbCO <sub>3</sub>	1.21
MnCO <sub>3</sub>	0.80	CdCO <sub>3</sub>	0.97	KNO <sub>3</sub>	1.33
FeCO <sub>3</sub>	0.80	CaCO <sub>3</sub>	0.99	BaCO <sub>3</sub>	1.35

В Табл.50 приведены примеры карбонатов СТ кальцита, которые дают кристаллы в виде ромбоэдров с близкими углами  $\alpha$  от  $103.5^\circ$  (ZnCO<sub>3</sub>) до  $101.9^\circ$  (CaCO<sub>3</sub>). Такие вещества, способные образовывать друг с другом соединения переменного состава, названы Вант-Гоффом (1890) *твердыми растворами* (рис.232-234).

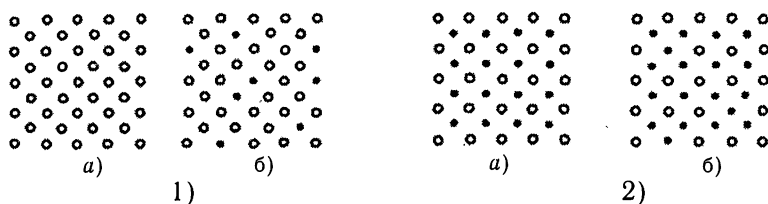


Рис. 232. Твердые растворы замещения (1б, 2б) в простом веществе (1а) и в бинарном соединении (2а)

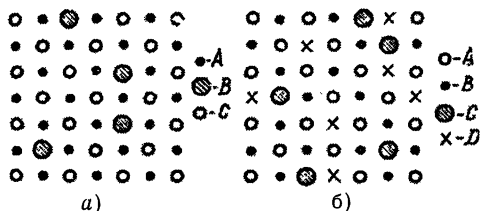


Рис. 233. Твердый раствор замещения компонента С примесью В в соединении АС (а); твердый раствор замещения компонента А примесью С и компонента В примесью D в соединении АВ (б)

Если далеко не все близкие по форме кристаллов вещества дают твердые растворы (ТР), то причиной этого является принадлежность их к совершенно различным по составу веществам ( $Mg$  и  $ZnO$ ), в то время как они могут быть даже изотипными. Если атомы разных элементов замещают друг друга в полном концентрационном интервале между компонентами, например, бинарной системы, то эти вещества образуют *непрерывные ряды твердых растворов (НРТР)*. Иногда такой вид изоморфизма называют *совершенным* (рис.234,б) в отличие от *несовершенного*, когда растворимость одного компонента в другом ограничена (рис. 234, в). На рис. 234, а показана диаграмма состояния бинарной системы АВ эвтектического типа, где твердые растворы на основе компонентов отсутствуют.

Параметры решетки обоих компонентов в двухфазной области диаграммы под эвтектической температурой неизменны. На рис.234,в показаны ограниченные твердые растворы на основе обоих компонентов системы. Параметры решетки образцов в однофазных областях твердых растворов под кривой солидуса непрерывно изменяются, но в двухфазной области остаются постоянными. На рис.234,б показана диаграмма состояния системы с НРТР.

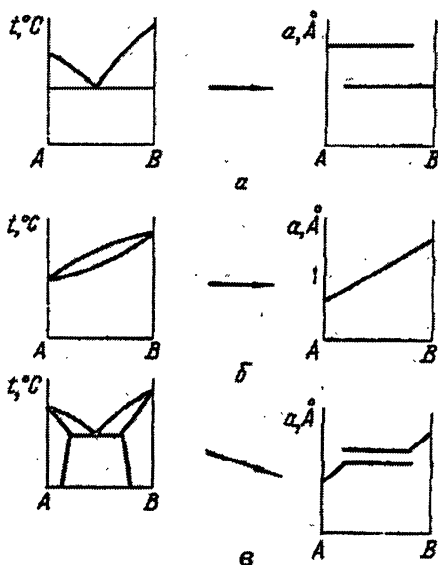


Рис. 234.а) ТР отсутствуют; б) НРТР; в) ограниченные ТР

Если изменение прямолинейно (б,в), утверждается, что ТР удовлетворяют *закону Вегарда*, что дает возможность соответствующего расчета периодов решетки любого состава по данным исходных составов. В большинстве случаев с повышением температуры взаимная растворимость веществ возрастает. Если NaCl и KCl дают НРТР лишь при высоких температурах, то KCl и RbCl существуют в виде НРТР и при комнатной. Обычно изотипные вещества изоморфны, если разница в размерах структурных единиц небольшая. Гольдшмидт эмпирическим путем показал, что для реализации ТР изоморфных веществ разница в величинах радиусов структурных единиц их компонентов не должна превышать 15% от меньшего.

Существуют три вида твердых растворов: *замещения* (рис.232-233), *внедрения* (включения) и *вычитания* (рис.235). Например в ТР замещения системы АХ-ВХ атомы одного компонента А замещают атомы компонента—растворителя В в его подрешетке *неупорядоченным способом, т.е. статистически*.

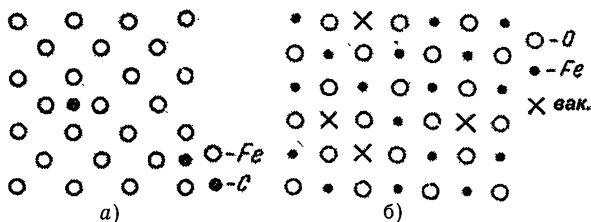


Рис. 235. Твердые растворы внедрения углерода в железе (аустенит,а) и вычитания железа из оксида железа (вустит,б)

Главным физико-химическим условием, которое определяет возможность изоморфной смесимости компонентов является их химическая индифферентность. Наличие сил химического взаимодействия между атомами различных компонентов препятствует их изоморфной смесимости. Как известно, определенной характеристикой стремления элементов к взаимодействию является *электроотрицательность*, т.е. относительное усилие, с которым элемент удерживает собственные электроны. Обычно электроотрицательность рассчитывается как полусумма энергии ионизации и сродства к электрону. В практике пользуются не самими значениями электроотрицательностей  $\chi$ , а их разностями у двух компонентов  $\Delta\chi$ . Чем больше  $\Delta\chi$ , тем более ионный характер имеет химическая связь между компонентами соединения. И, наоборот, чем меньше эта величина, тем более они химически индифферентны.

Необходимым но недостаточным условием возникновения изоморфизма является близость размеров взаимозамещаемых структурных единиц, то есть

т. наз. *геометрический фактор*. LiCl и NaCl не дают ТР, потому что разница ионных радиусов  $\text{Li}^{1+}$  и  $\text{Na}^{1+}$   $0.3\text{\AA}$  сильно влияет на размеры элементарных ячеек этих изотипных веществ:  $a = 5.13$  (LiCl) и  $5.63\text{\AA}$  (NaCl). Однако, более сложные соединения  $\text{LiMnPO}_4$  и  $\text{NaMnPO}_4$  изоморфны, потому что влияние размеров ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$  на размер ячейки уменьшается. Таким образом, размеры и форма ячеек структур - одни из важных факторов возникновения изоморфизма. Менее важной является симметрия ячеек: например, вещество с ГЦК решеткой может быть изоморфно ромбоэдрическому веществу с углом ромбоэдра  $\alpha \approx 60^\circ$ , если размеры этого ромбоэдра и примитивного ромбоэдра ГЦК ячейки будут близкими. Индий с тетрагональной структурой, где  $c/a = 1.08$ , что близко к 1, дает НРТР с кубическим таллием (СТ меди) вследствие размерной и симметричной аналогии их ячеек (см. рис. 187).

Не менее важной чем геометрический фактор является *однотипность химической связи изоморфных веществ*. Не смотря на то, что ионы  $\text{Na}^{1+}$  и  $\text{Cu}^{1+}$  одинаковы по размеру ( $0.98\text{\AA}$ ), натрий и медь нерастворимы друг в друге (ОЦК и ГЦК структуры) подобно их солям, имеющим существенно ионный или ковалентный тип связи с соответствующей разницей в координации атомов.

Если разница в размерах структурных единиц становится значительной, изоморфизма не возникает:  $\text{BaZrO}_3$  кристаллизуется в типе перовскита ( $\text{CaTiO}_3$ ), и, если соединения  $\text{BaSnO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrZrO}_3$  и  $\text{CaZrO}_3$  могут быть изоморфными с  $\text{BaZrO}_3$  ( $\text{Zr}^{4+} = 0.82$ ,  $\text{Sn}^{4+} = 0.67$ ,  $\text{Ti}^{4+} = 0.64$ ,  $\text{Ba}^{2+} = 1.38$ ,  $\text{Sr}^{2+} = 1.20$ ,  $\text{Ca}^{2+} = 1.04\text{\AA}$ ), то при замещении  $\text{Ca}^{2+}$  на  $\text{Mg}^{2+}$  ( $0.74\text{\AA}$ ) разница в размерах ионов становится настолько значительной, что структура перестраивается. *Изменение структуры в зависимости от изменения химического состава компонентов называется морфотропией*. Таким образом, переход Са-содержащих перовскитов к Mg-содержащим со сменой типа структуры называется морфотропным. Аналогичный переход имеем у карбонатов от СТ кальцита к СТ арагонита (Табл. 50). Между прочим, кальцит заменой части атомов кальция на магний трансформируется в доломит. Но при этом пинакоидальные катионные слои кальцита вынуждены изгибаться, и при определенном соотношении Са и Mg кристаллы рассыпаются в доломитовую муку. Т.е. из-за неоднородности пространства роста в растущем кристалле возникают напряжения, которые он снимает или дислокационным механизмом, или заменой кальция магнием, реализуя потребность кальцита в изоморфизме (Р.В. Галиулин, 1995).

Изоморфизм с заменой компонентов соединений одной валентности (Zn и Fe в сульфатах, Р и As в KDP и KDA, Ba и Sr или Ti и Sn в перовскитах и пр.) называется *изовалентным*. Однако, во многих случаях реализуется *гетеровалентный изоморфизм*, например:  $\text{FeCO}_3 - \text{ScBO}_3$  ( $\text{Fe}^{2+} + \text{C}^{4+} = \text{Sc}^{3+} + \text{B}^{3+}$ ). Более того, компенсация зарядов не всегда обязательна:  $\text{CaTiO}_3 - \text{KMgF}_3$ ,



$\text{BaSO}_4 - \text{KBF}_4$ . Геометрический фактор является главным для возникновения гетеровалентного изоморфизма. Такой изоморфизм играет важнейшую роль в геохимии, потому что редкие и рассеянные элементы широко распространены в виде изоморфных примесей в минералах. Казалось бы, вследствие изоструктурности большинства элементов вдоль групп между ними должен наблюдаться соответствующий изоморфизм ( $\text{Na}-\text{K}$ ,  $\text{Si}-\text{Ti}$ ). Однако, в природе широко распространены полевые шпаты отдельно натриевые и отдельно калиевые, тогда как общеизвестны НТР между альбитом и анортитом — другими типами полевых шпатов, которые составляют более половины земной коры ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \Rightarrow \text{Na}^{1+} + \text{Si}^{4+} = \text{Ca}^{2+} + \text{Al}^{3+}$ ), т.е. это плагиоклазы натрия и кальция, которые находятся в периодической системе по диагонали. Основная кристаллохимическая характеристика — ионный радиус возрастает вдоль групп от одного элемента к другому на 10–15%, — в той же степени, в которой он уменьшается вдоль рядов. Поэтому напрашивается вывод о сравнительной однородности элементов-соседей по диагонали. Изоморфная диагональ  $\text{Na}-\text{Ca}-\text{Y}-\text{TR}$  иттриевой подгруппы объясняет их совместное существование как в природе, так и в аналитической химии. Бериллий в минералах встречается совместно с алюминием, литий — с магнием, где концентрируется также и скандий. В аналитике достаточно тяжело отделить тантал и ниобий от титана. После открытия  $\text{Re}$  его бросились искать в марганцевых минералах, в то время как он концентрируется в отходах молибденового производства как его диагональный сосед. Таким образом, понятно, что наиболее распространенным видом изоморфизма в природе является гетеровалентный: средний по диагонали элемент замещается соседями —  $2\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{Na}^{1+} + \text{Y}^{3+}$ . Изменение заряда в катионной подрешетке компенсируется соответствующим изменением анионного радикала:  $\text{ZrSiO}_4 - \text{YPO}_4 - \text{CaSO}_4$ ;  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . Под влиянием лантанидного сжатия (радиусы ионов 15 элементов в клетке лантана уменьшаются на 20–25%, на которые возрастают радиусы по вертикали в подгруппе от 1.07 до 0.85 Å) во всех природных проявлениях совместно существуют  $\text{Zr}$  и  $\text{Hf}$ ,  $\text{Nb}$  и  $\text{Ta}$ ,  $\text{Mo}$  и  $\text{W}$ , а  $\text{Ru}$ ,  $\text{Rh}$  и  $\text{Pd}$  тесно связаны с  $\text{Os}$ ,  $\text{Ir}$  и  $\text{Pt}$ , но не с  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$  и  $\text{Ni}$ . Общеизвестна также близость  $\text{Au}$  к  $\text{Ag}$ , но не к  $\text{Cu}$ .

Для сравнительно редких случаев катионной укладки в структурах возможен *изоморфизм с заполнением пространства*:  $\text{CaF}_2 - \text{YF}_3$  ( $\text{Ca}^{2+} = 1.04$ ,  $\text{Y}^{3+} = 0.97$ ,  $\text{F}^{1-} = 1.33 \text{ Å}$ ). В структуре  $\text{CaF}_2$  анионы  $\text{F}^{1-}$  размещаются по всем тетраэдрическим пустотам при всех вакантных октаэдрических. При замещении  $\text{Ca}^{2+}$  на  $\text{Y}^{3+}$  треть анионов  $\text{F}^{1-}$  разместится еще и по свободным октаэдрическим пустотам структуры  $\text{CaF}_2$ . Аналогичные комбинированные ТР образуются в системе  $\text{PbF}_2 - \text{BiF}_3$ :  $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). Тогда со стороны  $\text{Pb}$  реализуется замещение  $\text{Pb}^{2+} \leftrightarrow \text{Bi}^{3+}$  с параллельным включением  $\text{F}^{1-}$  в октаэдрические пустоты, а со стороны  $\text{Bi}$  — замещение  $\text{Bi}^{3+} \leftrightarrow \text{Pb}^{2+}$  с вычитанием

$F^{1-}$  из октаэдрических пустот. Аналогично в системе  $LiCl - MgCl_2$  реализуется замещение  $2Li^{1+} \leftrightarrow Mg^{2+} + V_k$  (катионная вакансия).

В отличие от *твердых растворов замещения (I рода)* существуют *твердые растворы внедрения или вычитания (II рода)* (рис.235). В случае внедрения пустоты в структурах растворителя статистически заполняются атомами растворенного вещества. Здесь большая разница в размерах атомов компонентов совершенно естественна. Такие ТР весьма характерны для гидридов, карбидов и нитридов металлов. Интересным примером ТР внедрения-вычитания являются Na-W бронзы, о которых упоминалось в описании СТ перовскита. Бертоллидные соединения, как известно, обладают переменным составом, поэтому их структуры преимущественно дефектны. Они представляют примеры ТР вычитания ( $Ni_2In$ ,  $FeS$ ,  $Cu_2S$ ). В их структурах некоторые СЭП (ПСТ) не полностью заняты атомами, демонстрируя дефицит одного из компонентов. Например, в структуре пирротина ( $FeS$ ) серы всегда больше чем железа, и состав соединения описывается формулой  $Fe_{1-x}S$ . Дефицит железа по октаэдрическим пустотам структуры компенсируется переходом его части из двухвалентного в трехвалентное состояние. В этом смысле интересным является ряд соединений СТ  $NiAs$  с производными — избыточным  $Ni_2In$  и дефицитным  $CdI_2$  в системах с одним переменным компонентом от  $In$  до  $Te$  по периоду. Так, в системе  $Ni - In$  соединение  $Ni_2In$  существует только при стехиометрическом составе и на участке дефицитных по  $Ni$  ТР. В системе  $Ni - Sn$  соединение  $Ni_2Sn$  существует только вне пределов своей стехиометрии на участке ТР внедрения  $Ni$  по отношению к СТ  $NiAs$ , или ТР вычитания  $Ni$  по отношению к СТ  $Ni_2In$ . В системе  $Ni-Sb$  никельарсенидная фаза является двусторонней по отношению к стехиометрии с реализацией обоих типов ТР. Наконец, в системе  $Ni-Te$  фаза переменного состава  $NiTe-NiTe_2$  может интерпретироваться как ТР включения никеля в  $NiTe_2$  или как ТР вычитания  $Ni$  из  $NiTe$ . Здесь реализуется НРТР между соединениями  $NiTe$  структурного типа  $NiAs$  и  $NiTe_2$  типа  $CdI_2$  (рис.236).

Многие вещества кристаллизуются только в состоянии дефектных структур. Так, модификация  $\gamma-Al_2O_3$  относится к СТ шпинели  $MgAl_2O_4$ , который обладает 8 формульными единицами в ячейке, т.е. 32 атомами кислорода. Модификация  $\gamma$ -корунда также имеет 32 атома кислорода в ячейке, но только 21.3 вместо 24 атомов алюминия, которые статистически размещаются по позициям магния и алюминия шпинели. Этим обуславливается НРТР между шпинелью и  $\gamma-Al_2O_3$ . Аналогично, магнетит  $Fe_3O_4$  также изоструктурен шпинели, а  $\gamma-Fe_2O_3$  (гематит) обладает дефектной структурой типа  $\gamma$ -корунда. К такому же типу дефектных структур принадлежат сульфиды  $Ce$  и многих актинидов ( $Ac$ ,  $Pu$ ,  $Am$ ), когда  $Ce_2S_3$  дефектно по отношению к  $Ce_3S_4$  а  $Ce_{10.67}S_{16}$  — к  $Ce_{12}S_{16}$ .

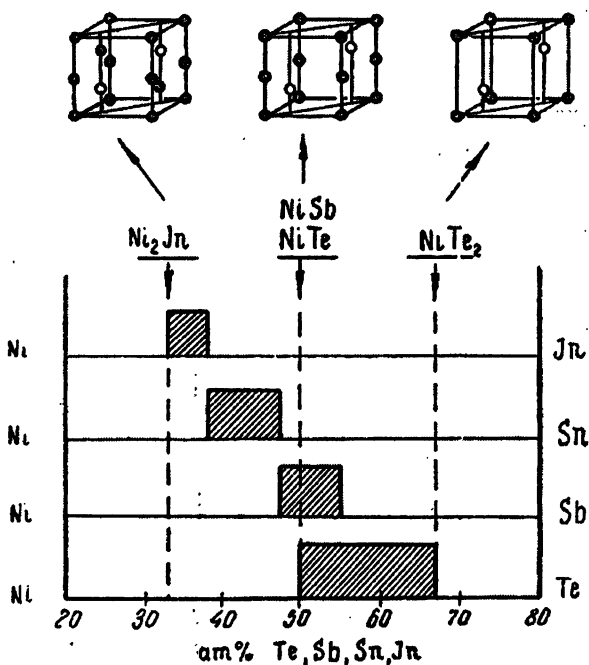


Рис.236. Характер ТР в соединениях систем Ni – (In, Sn, Sb, Te)

Довольно часто атомы двух компонентов в сложных двухкатионных соединениях занимают одни и те же СЭП в структурах статистически. Это относится, например, к соединениям  $LiFeO_2$ ,  $LiAsSe_2$ ,  $NaSbSe_2$ ,  $KBiS_2$ ,  $AgBiS_2$  и т.д.. При этом часть узлов СЭП может оставаться свободной:  $Ag_2HgI_2$  имеет упаковку из атомов иода, четверть октаэдрических пустот которой свободна, а оставшиеся три четверти статистически заняты атомами серебра и ртути. В структуре  $(Hg_{0.75}P_{0.25})_4S_3 = Hg_3PS_3$  в упаковке из атомов серы треть тетраэдрических пустот свободна, а оставшиеся две трети статистически заняты атомами фосфора и ртути. В соединении  $MgGa_2O_4$  типа шпинели половина атомов галлия и атомы магния статистически распределены в половине октаэдрических пустот кислородной упаковки, а вторая половина атомов галлия находится в одной восьмой части тетраэдрических пустот структуры. Перечисленные примеры дефектных структур называют *внутренними ТР* или *автоизоморфными веществами*.

В бинарных и псевдобинарных системах с НРТР иногда при уменьшении температуры некоторые составы дают т. наз. *упорядоченные ТР*, которые можно интерпретировать как обычные соединения, где компоненты вместо статистического размещения по соответствующим СЭП распределяются закономерно (упорядоченно) только по некоторым из них. Так, в системе Au - Cu при температурах выше 400°C имеем НРТР, а при охлаждении ниже этой температуры реализуются упорядоченные фазы CuAu и Cu<sub>3</sub>Au (рис. 237). Их еще называют сверхструктурами или фазами Курнакова. Такие фазы должны быть обязательно переменного состава, т.е. они имеют области гомогенности в определенных концентрационных пределах, которые с уменьшением температуры увеличиваются.

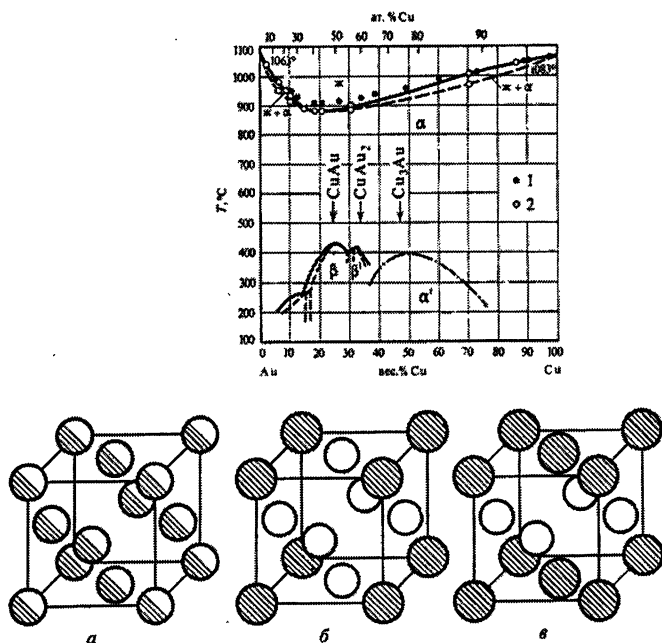


Рис.237. Система Cu — Au с НРТР (а- структура промежуточных составов) и структуры упорядоченных фаз: б — Cu<sub>3</sub>Au, в — CuAu

Для органических веществ вследствие значительно большей палитры соединений используются некоторые эмпирические правила, которые определяют возможность реализации ТР в их определенных группах. Некоторые из них:

1. При достаточно больших по размерам молекулах алифатических соединений ТР возникают в случае замещения метиловой группы  $-\text{CH}_2-$  большим количеством групп, которые содержат ее гомологические разновидности (лауриновая — пальмитиновая кислоты, гексадекан — гептадекан, гексадекан — октадекан и пр.);
2. Циклические соединения больше склонны к образованию ТР, чем цепочечные;
3. Циклические соединения с одинаковым числом колец склонны к образованию ТР (бензол — тиофен, нафталин — кумарон);
4. Галогенопроизводные кислот дают ТР (бромбензойная и хлорбензойная кислоты);
5. ТР возникают при замещении водорода фтором или группами  $\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CH}_3$  (нафталин —  $\beta$ -нафтол, толуол — фтор-толуол).

Необходимо отметить, что порядок обозначения элементов — изоморфных примесей в матрице главного компонента систем является последовательным. Это означает, что формулой, например  $(\text{Zn}, \text{Fe}, \text{Mg})\text{S}$ , описывается природный сфалерит с изоморфными примесями железа и магния. На первом месте в перечне изоморфных компонентов всегда ставится тот элемент, которого больше в соединении. В минералогии общепринятыми являются формулы типа магнетита  $(\text{Fe}^{3+}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+}) (\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al}, \text{Mg}, \text{Ti}, \text{Cr})_{2-x} \text{O}_4$  или роговой обманки  $(\text{Ca}, \text{Na})_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})_5(\text{OH}, \text{F})_2[\text{Si}_8\text{O}_{22}]$ .

Твердые растворы изоморфных аналогов играют очень важную роль в науке и технике, потому что дают возможность получать материалы с заранее заданными свойствами. Боковые компоненты систем могут иметь существенно различные физические свойства, но ТР между ними имеют, как правило, свойства аддитивные. Например, в системе  $\text{ADP} - \text{KDP}$  существует  $\text{HPTP}$ , которые характеризуются изменением структурных параметров, как показано на рис.238.

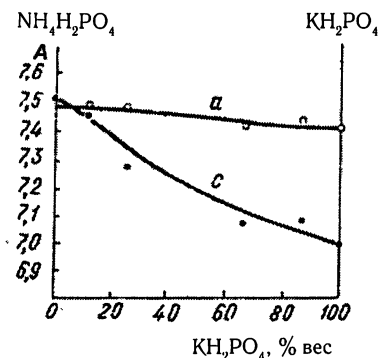


Рис. 238. Изменение периодов  $a$  и  $c$  решетки ТР системы  $\text{ADP} - \text{KDP}$

Видно, что для разных составов растворов структуры будут отличными, оставаясь только в рамках тетрагональной сингонии. Если ADP имеет значение  $c/a$  несколько больше единицы, то ячейка KDP намного более сплюснута, и оптические свойства этих двух соединений существенно отличаются. Можно, однако, найти такой состав TR, который будет иметь ячейку, где  $c/a = 1$ , т.е. структура будет псевдоизотропной с соответствующими оптическими свойствами. Этот состав определится перпендикуляром из точки пересечения кривых концентрационного изменения периодов решетки на ось составов.

В 1798 г. Клапрот обратил внимание на то, что ромбоздрический кальцит и ромбический арагонит имеют одинаковый химический состав  $\text{CaCO}_3$  (Табл.50). В 1922 году это впервые установленное явление классическими работами Митчерлиха получило квалификацию **полиморфизма**. **Полиморфными** называются вещества, способные, пребывая в разных термодинамических условиях, кристаллизоваться в разных структурах. Соответственно **явление трансформации структуры вещества под действием изменения термодинамических условий называется полиморфизмом**. Для простых веществ явление формулируется как **аллотропия**. В Табл.51 собран перечень некоторых наиболее распространенных веществ, которые имеют полиморфные модификации. Вследствие аналогии химического состава химические свойства полиморфных веществ близки, чего никак нельзя сказать об их структурно-чувствительных физических свойствах.

Таблица 51

**Полиморфные модификации некоторых распространенных веществ**

№ п/п	Состав	Полиморфные модификации ( $d$ , г/см <sup>3</sup> )		
1	CsCl	Кубическая (типа CsCl), $d = 3.64$	Кубическая (типа NaCl), $d = 3.54$	
2	$\text{CaCO}_3$	Кальцит	Арагонит	
3	C	Алмаз	Графит	
4	Fe	$\alpha$ - (ОЦК)	$\gamma$ - (ГЦК)	$\delta$ - (ОЦК)
5	$\text{HgI}_2$	Красная (тетрагональная)	Желтая (ромбическая)	
6	$\text{P}_4$	Белый, $d = 1.8$	Фиолетовый, $d = 2.35$	Красный – TR белого в фиолетовом
7	$\text{SiO}_2$ (все имеют $\alpha$ - и $\beta$ -формы)	Кварц, $d = 2.655$	Кристаллит, $d = 2.30$	Тридимит, $d = 2.27$

8	S	$\alpha$ -ромбическая, $d = 2.05$	$\beta$ -моноклинная, $d = 1.93$	
9	Sn	Белое тетрагональное	Серое кубическое	Ромбическое
10	ZnS	Вюртцит гексагональный	Сфалерит кубический	

Леман (1877) установил два типа полиморфных переходов: энантиотропные  $A \leftrightarrow B$  ( $HgI_2$ , S, Sn) и монотропные  $A \rightarrow B$  ( $CaCO_3$ , P). Монотропные переходы реализуются только в одном направлении при любой температуре из неустойчивой формы в устойчивую. Однако, температура монотропного превращения может оказаться в области высоких давлений, и тогда во всем интервале давлений и температур вещество будет энантиотропным. Поэтому монотропные превращения считаются частными случаями энантиотропных.

При медленном повышении температуры проходят энантиотропные превращения модификаций кремнезема (см. СТ кварца).

При нормальных температурах CsCl обладает кубической структурой с примитивной решеткой, но при  $445^\circ\text{C}$  он переходит в  $\beta$ -форму с ГЦК ячейкой типа NaCl. Для бромида и иодида цезия этого не наблюдается.

Кубический сфалерит и гексагональный вюртцит энантиотропно трансформируются один в другой при  $1024^\circ\text{C}$ .

Интересны полиморфные переходы модификаций железа, где  $\alpha$ -Fe (ОЦК) при  $860^\circ\text{C}$  переходит в  $\gamma$ -Fe (ГЦК), которое при  $1410^\circ\text{C}$  снова трансформируется как-бы назад в ОЦК  $\delta$ -Fe, но при этом изменяется его спиновое состояние.

Таким образом, **полиморфизмом можно назвать свойство веществ приспосабливать свою структуру путем ее видоизменения к термодинамическим условиям среды**. Это явление очевидно является всеобщим. Если полиморфные модификации неизвестны, это еще не значит что они невозможны в иных условиях среды. По крайней мере для подавляющего большинства простых веществ известны аллотропные модификации (Рис.184).

Високотемпературные модификации почти всегда более высокосимметричны чем низкотемпературные. Если полиморфизм проходит с ростом давления, то согласно принципу Ле-Шателье реализуется модификация с относительно меньшим объемом ячейки. Уменьшение объема ведет к росту к.ч. (у графита к.ч.3, а у алмаза — 4; кальцит имеет к.ч. 6, а арагонит — 9). Давление пара устойчивой при данных условиях фазы всегда меньше давления пара неустойчивой. Поскольку явление полиморфизма вызывает изменение кристаллической структуры, очевидно, разные модификации имеют различную внутреннюю энергию. Свободная энергия Гиббса для равновесного состояния системы должна быть минимальной:

$$G = E - TS + PV, \text{ где}$$

$G$  — свободная энергия Гиббса,  $E$  — внутренняя энергия системы,  $T$  — абсолютная температура,  $S$  — энтропия,  $P$  — давление,  $V$  — объем. Относительная устойчивость полиморфных модификаций зависит от соотношения их свободных энергий. Модификация с наименьшим ее значением для данных условий будет наиболее устойчивой. Если две фазы находятся в термодинамическом равновесии, их свободные энергии равны, т.е.  $G_1 - G_2 = 0 = (E - TS + PV)_1 - (E - TS + PV)_2$ . Небольшим изменением энергии за счет объема и давления можно пренебречь. Тогда  $(E - TS)_1 = (E - TS)_2$  или  $F_1 = F_2$ , где  $F$  — свободная энергия Гельмгольца. При абсолютном нуле температуры  $F = E$ .

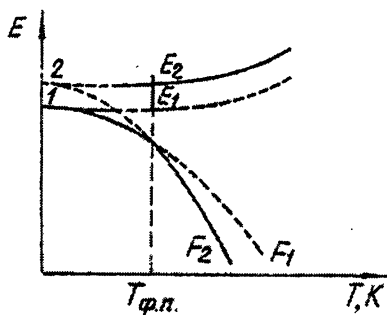


Рис. 239. Внутренняя энергия  $E$  и свободная энергия  $F$  в функции температуры для двух полиморфных модификаций с фазовым превращением при  $T_{ф.п.}$

На рис.239, где показано изменение обоих видов энергии в зависимости от температуры, благодаря этому кривые  $F$  и  $E$  выходят из одной точки на оси энергий. Таким образом, при абсолютном нуле наиболее стойкой будет модификация с наименьшей внутренней энергией  $E$ . С повышением температуры внутренняя энергия постепенно возрастает, а свободная — уменьшается. Условие минимума свободной энергии может быть достигнуто как путем уменьшения внутренней энергии, так и с увеличением энтропии. При фазовом полиморфном превращении значения свободных энергий равны между собой, а внутренние энергии разнятся на  $E_2 - E_1 = \Delta E$ . Как видим из рисунка, не смотря на то, что при  $T = 0\text{ K}$  модификация 1 была более устойчивой, чем 2, после фазового превращения при  $T > T_{ф.п.}$  более стойкой становится модификация 2. Полиморфные превращения требуют скачкообразного возрастания внутренней энергии с соответствующим поглощением тепла. *Переходы, при которых энергия системы изменяется скачкообразно, квалифицируются превращениями I рода.* Они сопровождаются резким изменением всех физических свойств. Удельная теплоемкость  $dE/dT$  вследствие этого в точке превращения становится неопределенной. Для железа кривые температурной зависимости свободной энергии пересекаются дважды, обуславливая реверсивный переход  $ОЦК \rightarrow ГЦК \rightarrow ОЦК$ .



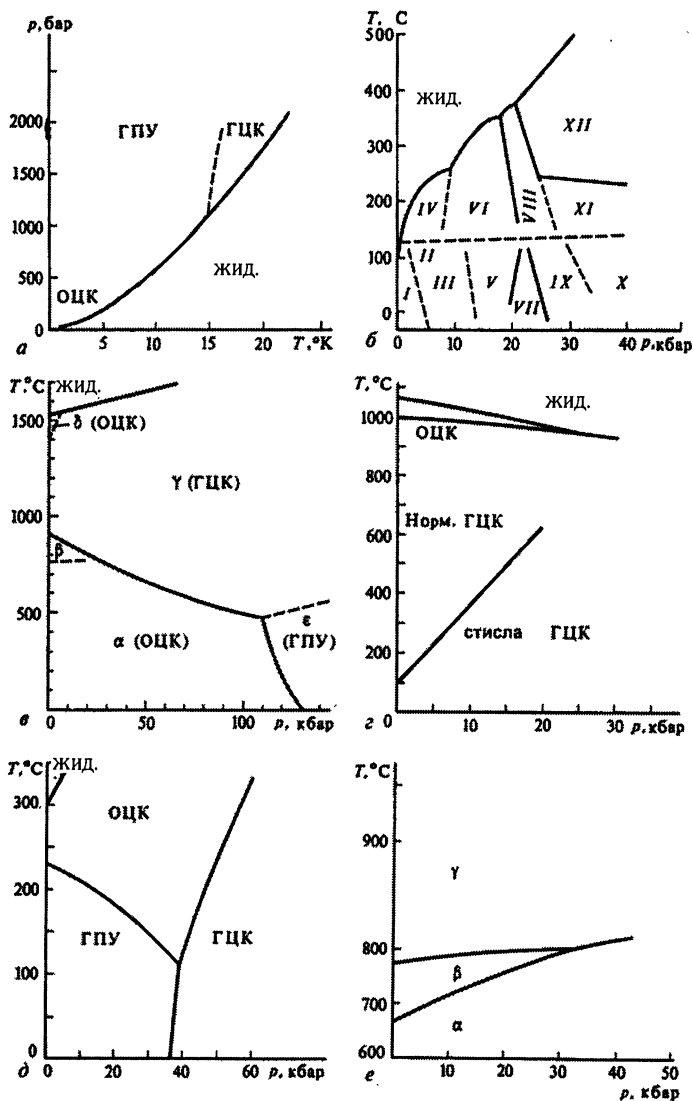


Рис.240.  $P$  -  $T$  диаграммы состояния с полиморфными превращениями для некоторых простых веществ (а - He, б - S, в - Fe, г - Se, д - Tl, е - U)

На рис.240 показаны Р – Т диаграммы состояния для некоторых простых веществ с полиморфными превращениями. Хорошо видно, что полиморфные модификации сменяют друг друга как при изменении давления, так и при изменении температуры, а некоторые из них существуют только в определенных их пределах. Интересен пример Се с двумя полиморфными модификациями (рис.240,з), когда одна ПУ структура заменяется другой такой же симметрии, но несколько более сжатой благодаря перебросу при определенных давлениях и температурах одного 4f- электрона на 5d -уровень. Так, при 12.3 кбар ячейка сжимается от  $a=5.14$  до  $4.84\text{\AA}$ .

Если полиморфные превращения не сопровождаются резкой сменой структуры, они квалифицируются как превращения II рода и характеризуются постепенным изменением энергии, но скачкообразным изменением удельной теплоемкости. Зависимость изменения удельной теплоемкости от температуры имеет  $\lambda$ -подобный характер. Иными словами, превращения II рода осуществляются в некоторых температурных пределах с постоянно возрастающей скоростью вплоть до определенной температуры  $T_c$ , когда переход прекращается. Такие модификации с температурой все быстрее разупорядочиваются до определенного граничного статистического беспорядка при  $T=T_c$  (рис.241).

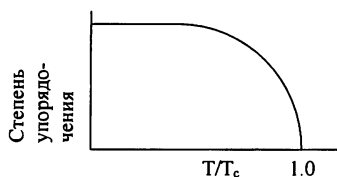


Рис. 241. Изменение степени упорядочения при ФП II рода

Полиморфные превращения достаточно условно можно систематизировать по скорости и степени трансформации структуры (табл.52)

Таблица 52

**Классификация полиморфных превращений**

№ п/п	Характеристика	Скорость
1	Превращения с изменением первой координационной сферы	
	а — деформационные (с растяжением)	быстрые
	б — реконструктивные (с перестройкой)	медленные

2	Превращения со сменой второй координационной сферы	
	а — реконструктивные (с перестройкой)	медленные
	б — со смещением	быстрые
3	Превращения с разупорядочением	
	а — с вращением	быстрые
	б — с замещением	медленные
4	Превращения с изменением типа связи	медленные

Примером деформационного превращения с растяжением является трансформация кубической ячейки СТ  $\text{CsCl}$  (к.ч.=8) при ее растяжении вдоль оси  $z$  до превращения в ромбоэдр с углом  $60^\circ$ . В результате реализуется СТ  $\text{NaCl}$  (к.ч.=6). К реконструктивному превращению с перестройкой структуры и изменением первой координационной сферы относится полиморфизм ромбоэдрического СТ  $\text{CaCO}_3$  (кальцит, к.ч.=6) в ромбический СТ арагонита (к.ч.=9). Здесь происходит разрушение старой структуры с разрывом химических связей в группировках  $[\text{CaO}_6]$  и организация новой.

Реконструктивными превращениями с изменением второй координационной сферы (при сохранении первой) являются переходы сфалерит — вюрцит, пирит-марказит, кварц-тридимит-кristобалит, когда к. ч. сохраняются, но структура некоторым образом расчленяется с последующей реконструкцией. С другой стороны  $\alpha$ - $\beta$  превращения оксидов кремния принадлежат к превращениям со смещением. Здесь превращения во второй координационной сфере реализуются без разрыва связей в первой. Атомы в структурах смещаются так, что их координация остается той же самой, но вторая координационная сфера резко изменяется.

С повышением температуры возрастает энтропия, и структура разупорядочивается по принципу II рода. Такое разупорядочение приближается к полиморфизму со смещением. Разделяют быстрые разупорядочения с вращением (например групп  $\text{NO}_3$  в нитратах, или  $\text{CO}_3$  в кальците при  $970^\circ\text{C}$  и т.п.) и медленные — с замещением атомов одного сорта в определенных узлах ячейки атомами другого сорта, что наблюдается в алюмосиликатах калия.

Переход алмаза (с типично ковалентной связью) в графит (металлическая связь), превращения серого (полупроводник) и белого (металл) олова, красного (диэлектрик) и черного (металл) фосфора — примеры IV группы классификации.

Достаточно часто для *слоистых плотноупакованных гексагональных структур* свойственна способность кристаллизоваться в таких модификациях, которые отличаются друг от друга пара-

*метром ячейки с при одним и том же параметре  $a$ .* Причем, для всех модификаций одного химического состава *разные параметры с кратны одной общей величине.* Такие модификации называются **политипными**, а явление их реализации — **политипизмом**.

Карбид кремния дает более 40 политипных модификаций, где  $a = 3.08\text{Å}$ ,  $c = 2.518n$ . Двуслойная модификация имеет  $c=5.036\text{Å}$ , а у 594-слойной  $c=1500\text{Å}$ . Причем, плотность всех модификаций остается одинаковой, а показатель преломления отличается в 3 знаке после запятой. Политипизм характерен только для слоистых структур, например  $\text{ZnS}$  имеет 10 политипов,  $\text{PbI}_2$  — 5,  $\text{CdBr}_2$  — 5, а  $\text{CdI}_2$  — 68 и т.п. Его называют *одномерным полиморфизмом*. Если полиморфные модификации можно считать разными фазами одного и того же химического состава, взаимопереходы между которыми регламентируются правилом фаз Гиббса, то наличие двух или более политипов в одном монокристалле противоречит этому правилу, т.е. их нельзя считать отдельными фазами. Политипы не переходят друг в друга ни при каких изменениях давления и температуры. Практическое отсутствие энергетической разницы между политипами делает их аналогами партнеров с переходами II рода типа порядок — беспорядок.

## 7. Факторы, определяющие кристаллическую структуру

В 1926 году **В.М. Гольдшмидт** сформулировал правило, фигурирующее как *основной закон кристаллохимии*, где утверждалась структура кристалла как функция числа структурных единиц, их размеров и поляризационных свойств. В 1934 г. **А.Ф. Капустинский** предложил т.наз. *второй принцип кристаллохимии*: энергия кристалла и зависящие от нее свойства определяются числом структурных единиц, их размерами, валентностями, а в ряде случаев и поляризационными свойствами атомов. **В.С. Урусов** в “Теоретической кристаллохимии” (1987), учитывая эти определения, предложил *новую форму основного закона кристаллохимии*: структура и физические свойства кристалла определяются энергией взаимодействия структурных единиц, зависящей от их числа, размеров и электронного строения валентных оболочек атомов.

С наиболее общих позиций строение и свойства кристаллов мотивируются основными принципами термодинамики. При данных температуре, давлении и элементарном составе стабильной является твердая фаза определенной кристаллической организации, которая характеризуется наименьшей свободной энергией Гиббса

$$G = H - TS.$$

Отсюда: факторы, определяющие кристаллическую структуру этой фазы, обуславливаются или энтальпийным, или энтропийным членом формулы свободной энергии. Первый член зависит от размерных соотношений структурных единиц, химической связи и электронного строения атомов компонентов. Химическая связь вносит основной вклад в энтальпию. Второй — зависит от окружающих условий среды.

## Геометрические факторы

### Коэффициент упаковки. Принципы заполнения пространства, симметрии и структурного объединения

Для соединений с ненаправленной химической связью (существенно ионные соединения и интерметаллиды) доминирующим принципом, обуславливающим структуру кристаллов, является максимальное заполнение пространства структурными единицами (СЕ), т.е. стремление СЕ сблизиться до такой степени, чтобы число максимально допустимых контактов между ними было максимальным. Этот принцип называется *принципом максимально плотного заполнения пространства или принципом максимума коэффициента упаковки*. Такую модель использовали Лавес и Партэ для обоснования структурных типов металлов и интерметаллидов. Она базируется на представлении атомов как несжимаемых сфер (хотя, как известно, для атомов металлов характерна существенная сжимаемость, и эта модель более пригодна для иллюстрации ионных кристаллов). Большинство структур металлов и полупроводников выводятся именно из плотных упаковок, где к. ч. = 12, т. е. решающим в их структурной организации является *принцип наилучшего заполнения пространства*.

Если сравнить количество структур ПУ металлов (которых большинство) с металлами других структур, то на втором месте по количеству оказываются структуры с ОЦК ячейками, т.е. с к. ч. = 8. В то же время это противоречит первому принципу, потому что очередными к.ч. после 12 должны быть 11, 10 и 9. Дело в том, что их КМ — это, в основном, многошапочные тригональные призмы (к.ч. от 11 до 6), или двухшапочные тетрагональные антипризмы (к.ч. 10-8). Те и другие укладываются в *менее симметричные*, чем ОЦК структуры. Таким образом, очевидно, что вторым определяющим принципом является *принцип симметрии*.

Координационные фигуры в структурах называются *структурными объединениями (СО)*. Иными словами это — сочленения кратчайшим

образом объединенных структурных единиц или просто атомов. Структурные объединения по размерности распределяются на:

одномерные — *цепочки* (Se, Te)

двумерные — *сетки* (графит)

трехмерные — *каркасы* (алмаз);

по протяженности — на *островные* (йод) и *решетчатые* (алмаз);

по типу взаимодействующих единиц на — *гомогенные* (алмаз,  $I_2$ ) и *гетерогенные* (NaCl).

Структурные объединения обозначаются большими (для гомогенных объединений) или маленькими (для гетерогенных объединений) буквами латинского алфавита:

Островные — i (I) (“Island”)

Цепочечные — c (C) (“Chain”)

Сетчатые — n (N) (“Net”)

Решетчатые — l (L) (“Lattice”).

Таким образом, структурные объединения, например, в простых веществах обозначаются так: C (алмаз) = 4L, графит = 3N,  $I_2$  = 1I, Se = 2C; в бинарных соединениях: NaI = 4I4; CsCl = 8I8; NaCl = 6I6;  $AlB_2$  = 12I6;  $MgCu_2$  = 12I6 и т.п.. Цифры возле букв показывают координацию компонентов. Отметим, что **СТ NaI** - производный от СТ  $Li_3Bi$ , где треть атомов лития (в тетраэдрических пустотах ГЦК ячейки) замещена на Bi.

Оказывается, что **в большинстве структур веществ реализуются структурные объединения высокой мерности**, т.е. решетчатые (l или L). Это - *третий геометрический принцип*, обуславливающий структуру после плотного заполнения пространства и высшей симметрии.

Вышеизложенные факторы обуславливают организацию структуры преимущественно с ненаправленными и ненасыщенными связями. Для существенно ковалентных кристаллов принцип плотного заполнения пространства не соответствует принципу минимума энергии, что сужает пределы его использования.

## Размерный фактор

Соотношения межатомных расстояний.

Влияние поляризации на структуру кристаллов

В зависимости от химической природы партнеров размеры атомов компонентов могут существенно изменяться. Однако, существование большинства соединений определяется главным образом тем, что размерные соотношения атомов отвечают требованиям их организации именно в той структуре, которая удовлетворяет основным геометрическим принципам (пространственному, симметрии и CO). Как объяснить существование, например, в системе Na —

К соединения именно  $\text{KNa}_2$ , а не  $\text{KNa}$  или  $\text{KNa}_7$  или других составов? — Потому что для реализации структуры типа фаз Лавеса ( $\text{MgCu}_2$ ,  $\text{MgZn}_2$ ,  $\text{MgNi}_2$ ) соотношения атомных радиусов должны быть близки к 1.225, а соотношения таких радиусов  $r_{\text{K}}/r_{\text{Na}} = 1/229$ ! И действительно — соединение  $\text{KNa}_2$  принадлежит к СТ  $\text{MgZn}_2$ . Здесь удовлетворяется пространственный принцип (к.ч. = 12), принцип симметрии (гексагональная ячейка) и принцип СО высокой мерности (решетчатое объединение).

Обозначив межатомные расстояния между одноименными атомами соединения АВ как  $d_{\text{A}}$  или  $d_{\text{B}}$ , а между разноименными — как  $d_{\text{AB}}$ , запишем соотношение

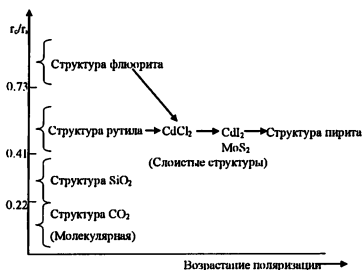
$$Q = (d_{\text{A}} + d_{\text{B}}) / 2d_{\text{AB}}$$

Таблица 53

**Значения Q для некоторых соединений с разными к.ч.**

СТ $\text{AB}_2$	к.ч.	Q	СТ AB	к.ч.	Q
$\text{SiO}_2$	4, 2	1.82	$\text{ZnS}$	4, 4	1.63
$\text{TiO}_2$	6, 3	1.47	$\text{NaCl}$	6, 6	1.41
$\text{CaF}_2$	8, 4	1.39	$\text{NiAs}$	6, 6	1.19
$\text{MoSi}_2$	10, 5	1.11	$\text{CsCl}$	8, 8	1.16
$\text{CuAl}_2$	8, 4	1.06	$\text{NaI}$	4+4, 4+4	1.00
$\text{ThSi}_2$	12, 6	1.04			
$\text{AlB}_2$	12, 6	1.01			
$\text{MgCu}_2$	12, 6	0.96			

Значение Q зависит от типа структуры и четко указывает на тот или иной характер связи. *Чем меньше значение Q, тем менее полярный характер имеет химическая связь в структуре.* Для интерметаллидов и соединений с большой металлической составляющей связи и высокими координационными числами значения Q — минимальны (Табл. 53). И наоборот — возрастание поляризации вызывает переход от типичных ионных координационных структур к слоистым, цепочечным и молекулярным и уменьшение к.ч. (рис. 242).



**Рис. 242. Влияние поляризации на структуру кристаллов**

## Электрохимический фактор

Валентная электронная концентрация. Электронные соединения. Фазы Цинтля. Электроотрицательность и степень ионности. Среднее главное квантовое число

Существует большое число веществ, особенно металлического и полупроводникового характера, *структура которых обуславливается валентной электронной концентрацией (ВЭК)* — т.е. соотношением суммарного количества валентных электронов атомов-партнеров к числу атомов в формульной единице соединения. Самыми характерными представителями таких соединений являются т. наз. *электронные соединения, фазы Цинтля и тетраэдрические полупроводники*.

*Электронные соединения Юм-Розери* образуются из двух компонентов, один из которых является одновалентным (Cu, Ag, Au, Li, Na) или переходным (Mn, Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Pt) металлом, а другой — металлом или полупроводником (Be, Mg, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, As, Sb). Состав таких соединений мотивируется определенными значениями ВЭК:  $3/2$ ,  $21/13$  и  $7/4$  (Табл. 54), причем элементы 8 группы считаются нульвалентными, а атомы компонентов не сильно отличаются размерами.

*Фазами Цинтля* называются соединения, компоненты которых размещены справа и слева от границы Цинтля (между IIIв и IVв подгруппами). Фазы Цинтля имеют высокие значения показателя Q, что свидетельствует в пользу высокой полярности связей в них.

Таблица 54

Состав и структура некоторых электронных соединений Юм-Розери

Соединение	Число вал. электронов	Число ат. в форм. единице	ВЭК	СТ
CuZn	1 + 2	2	$3/2 = 21/14$	β-фаза ОЦК
AgMg	1 + 2	2		
Cu <sub>3</sub> Al	3 + 3	4		
InNi	3 + 0	2		
Cu <sub>5</sub> Zn <sub>8</sub>	5 + 16	13	$21/13$	γ-фаза СТ “красной латуни”
Cu <sub>9</sub> Al <sub>4</sub>	9 + 12	13		
Cu <sub>31</sub> Sn <sub>8</sub>	31 + 32	39		
Au <sub>5</sub> Zn <sub>8</sub>	5 + 16	13		
Co <sub>5</sub> Zn <sub>21</sub>	0 + 42	26		



AgCd <sub>3</sub>	1 + 6	4	7/4=21/12	ε-фаза ГПУ
CuZn <sub>3</sub>	1 + 6	4		
Ag <sub>5</sub> Al <sub>3</sub>	5 + 9	8		
Cu <sub>3</sub> Sn	3 + 4	4		

Таблица 55

## Морфотропные ряды фаз Цинтля

Соедине- ние	a,Å	Позиционные координаты атомов				СТ	Свойс- тва
		000	¼¼¼	¾¾¾	½½½		
Li <sub>2</sub> O	4.61	O	Li	Li	-	анти -CaF <sub>2</sub>	Диэл-к
Li <sub>2</sub> S	5.71	S	Li	Li	-		Полу- провод- ники
Li <sub>2</sub> Se	6.01	Se	Li	Li	-		
Li <sub>2</sub> Te	6.50	Te	Li	Li	-		
MgLiAs	6.21	As	Mg	Li	-	MgLiSb	
MgLiSb	6.61	Sb	Mg	Li	-		
MgLiBi	6.75	Bi	Mg	Li	-		
Mg <sub>2</sub> Sn	6.75	Sn	Mg	Mg	-	анти -CaF <sub>2</sub>	
MgCuSb	6.15	Sb	Cu	-	Mg	MgCuSb	
MgCuBi	6.26	Bi	Cu	-	Mg		
MgCuSn	6.22	Sn	Cu	-	Mg		
MgNiSb	6.04	Sb	Ni	-	Mg		
MgLi <sub>2</sub> Sn	6.75	Sn	Mg, Li	Mg, Li	Mg, Li	собств.	Метал- лы
MgNi <sub>2</sub> Sn	6.05	Sn	Ni	Ni	Mg	Cu <sub>2</sub> MnAl- фазы Гейслера	
Cu <sub>2</sub> MnAl	5.90	Al	Cu	Cu	Mn		
Cu <sub>3</sub> Sb	6.00	Sb	Cu	Cu	Cu	собств.	
Cu <sub>3</sub> Al	5.84	Al	Cu	Cu	Cu		
Fe <sub>3</sub> Al	5.78	Al	Fe	Fe	Fe		
Fe	5.72	Fe	Fe	Fe	Fe		

В Табл.55 собраны бинарные и тройные соединения типа антифлюорита или производных, которые составляют определенные морфотропные ряды. Структурное содержание этих рядов понятно из факта заполнения партерами соответствующих СЭП. Если Li<sub>2</sub>O является типичным диэлектриком с полярными связями, то по мере замены в фазах Цинтля существенно электроположительных щелочных и щелочноземельных металлов менее электроположительными Cu, Ni и Mn в ряду соединений возрастает металлическая

составляющая. При этом соединения проявляют полупроводниковый характер проводимости, обусловленный наличием незанятых позиций в ячейках. Позднее, при использовании всех возможных позиций в структуре атомами (работает принцип плотного заполнения пространства, возрастают к.ч.), соединения приобретают металлический характер проводимости. Ряд завершается чистым металлом  $\gamma$ -железом.

Большинство полупроводниковых соединений, как нормальных, так и дефицитных, кристаллизуются в тетраэдрических фазах благодаря определенной ВЭК $\geq 4$ , т.е. за счет электрохимического фактора. Но практически все соединения характеризуются смешанной связью с определенным перевесом ковалентной, ионной или металлической составляющей. Показателем степени направленности связей между атомами по Ю.Делингеру (1955) может служить главное квантовое число  $n$  внешней электронной оболочки. С повышением  $n$  увеличивается делокализация орбиталей между атомами, они становятся менее направленными. Используя эти представления, в 1959 г. Е.Музер и У.Пирсон ввели понятие среднего главного квантового числа соединения как степени металличности его связей:

$$\bar{n} = \sum a_i n_i / \sum a_i,$$

где  $a_i$  — число атомов соответствующего сорта в формульной единице. Чем больше значение этой величины (более "тяжелые" компоненты), тем менее направленной и насыщенной становится химическая связь в структуре, т.е. возрастает металлизация связей. С другой стороны, показателем ионности связей по Полингу является величина

$$i = 1 - \exp(-0.18\Delta X^2),$$

где  $\Delta X$  — разность электроотрицательностей взаимодействующих атомов (рис.243).

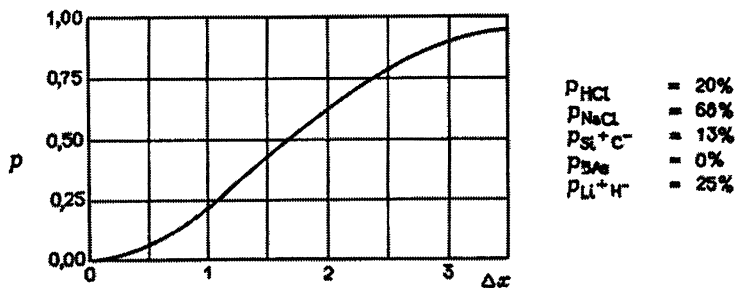


Рис. 243. Зависимость степени ионности связи ( $\rho$ ) от разности электроотрицательностей двух компонентов ( $\Delta X$ )

Значения т. наз. "кристаллических" электроотрицательностей (по С. С. Бачанову) собраны в Табл.56.

У. Пирсон с целью анализа больших массивов соединений предложил одновременное использование среднего главного квантового числа  $\bar{n}$ , как показателя металличности связей, и разности электроотрицательностей

$$\Delta X = |\bar{x}_A - \bar{x}_B|,$$

(где  $\bar{x}_A$  и  $\bar{x}_B$  — среднеарифметическое значение электроотрицательностей катионов и анионов соответственно, рис.244), как показателя степени их ионности. Как видно из рисунка, соединения на диаграмме четко разделились на 2 группы: в верхней части сгруппировались соединения CT NaCl, т.е. — октаэдрические, в нижней — CT ZnS, т.е. тетраэдрические. Исключения составили ZnO, CuCl, GaN, InN и CuF, для которых соотношения ковалентных радиусов  $r_A/r_B$  значительно превышают единицу, вследствие чего их ионность меньше, чем рассчитанная по  $\Delta X$ .

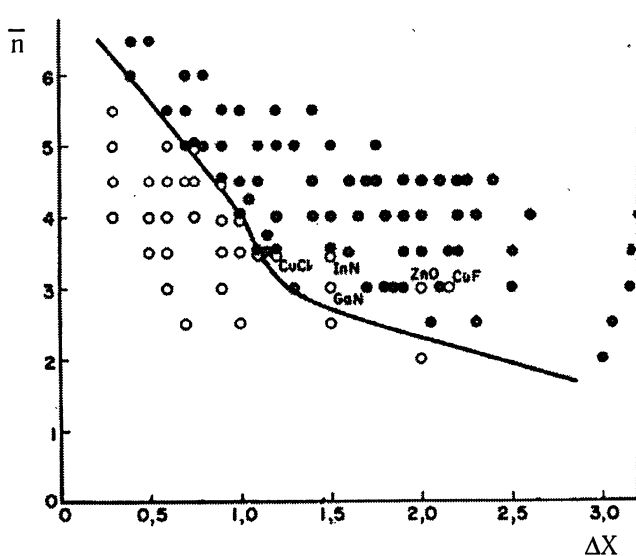


Рис. 244. Соединения типа галита (сверху) и сфалерита (вюртцита) (снизу) на диаграмме  $\bar{n}$ - $\Delta X$



# ЧАСТЬ IV:

## СИММЕТРИЯ И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

### 1. Предельные группы симметрии.

**Воздействие (влияние) на кристалл и его отклик (явление).**

**Полярные и неполярные направления в кристаллах.**

*Принципы симметрии и суперпозиции Кюри.*

*Принцип Неймана - основной закон кристаллофизики*

Как и любой природный объект кристалл находится под постоянным влиянием внешних воздействий. Если влияние не является направленным, его отклик может не ощущаться. Но под действием активного направленного влияния отклик кристалла настолько ощутим, что проявляется в форме явлений, которые зависят от свойств как кристалла, так и влияния. Поскольку строение всех кристаллов анизотропно, *направления внутри кристалла (или действия на него) с точки зрения его структуры могут быть полярными или неполярными* (рис.245).

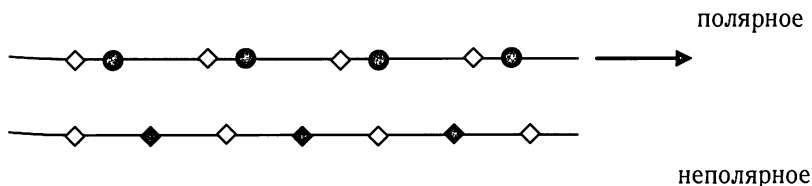






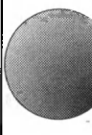


Рис. 245. Полярные и неполярные направления в кристалле

Таблица 57

Точечные (ТГС) и предельные (ПГС) группы симметрии

1	2	$\bar{1}$ m	m			
2	222	2/m	mm2	mmm	23	m3
3	32	$\bar{3}$ 3/m	3m	3/mmm	$\bar{3}m$	m3m
4	422	$\bar{4}$ 4/m	4mm	4/mmm	$\bar{4}2m$	$\bar{4}3m$
5	52	$\bar{5}$ 5/m	5m	5/mmm	$\bar{5}m$	m5m

	$\infty$	$\infty^2$	$\infty/m$	$\infty m$	$\infty/mm$	$\infty\infty$	$\infty\infty m$
							
П Г С	(Сим-метрия среды с особенным полярным направлением)	(Сим-метрия опти-чески актив-ной анизотропной среды)	(Сим-метрия поля постоянного магнита или маг-нитного поля пря-моли-нейного тока)	(Сим-метрия одно-родного элек-три-ческого поля)	(Сим-метрия одно-осного механи-ческого усилия сжатия или рас-тяже-ния)	(Сим-метрия опти-чески актив-ной изот-ропной среды)	(Сим-метрия ска-лярных воздей-ствий типа гидро-стати-ческого сжатия или од-нород-ного нагрее-вания)

Например, если направление в кристалле проходит через центр симметрии или перпендикулярно к плоскости симметрии или к оси четного порядка, оно называется *неполярным*, потому что оба конца направления под действием этих элементов симметрии самосовмещаются. *Полярным* называется направление, противоположные концы которого не могут быть совмещены друг с другом никакими элементами симметрии кристалла.

В кристаллофизике еще используется термин *особенное полярное направление* — которое в данном кристалле не имеет себе равных. В то же время таких направлений, особенных но разных по содержанию, в нем может быть несколько, как, например, любое направление в кристалле класса 1, или любые направления в плоскости симметрии кристалла класса m. Направление оси 6 в кристалле класса 6mm - особенное, и других особенных направлений в таком кристалле больше нет. *Полярных же но равных по содержанию направлений*, в кристаллах может быть множество. Очевидно, симметрия всех параллельных направлений кристалла (как однородной среды) одинакова. Вообще всего физически разных направлений в кристаллах существует 31. Их симметрия описывается всеми 27 группами средней и низшей категорий.

В Табл.57 собраны группы симметрии некоторых геометрических фигур, в том числе и кристаллов, по возрастанию порядка осей от 2 до  $\infty$ . Понятно, что последними группами в каждом столбце будут т.наз. **предельные группы симметрии (ПГС)**, которые характеризуются наличием осей симметрии  $\infty$  порядка. Это означает, что при повороте объекта вокруг такой оси на бесконечно малый угол объект уже самосовмещается. Все 7 таких ПГС, впервые введенных в кристаллофизику П.Кюри, можно изобразить соответствующей геометрической фигурой, а именно: неподвижными конусом и цилиндром, конусом и цилиндром, которые вращаются вокруг оси  $\infty$ , скрученным цилиндром с противоположными торцами, которые вращаются в противоположные стороны, и двумя сферами, -одной обычной, а другой такой, у которой все диаметры закручены по винту. Соответственно под рисунком каждой ПГС указан пример симметрии такой среды или какого-нибудь влияния. Стандартные обозначения ПГС включены в соответствующие клетки таблицы.

Предельная группа  $\infty$  симметрии вращающегося конуса обладает одним элементом симметрии — осью  $\infty$ , потому что бесконечное количество плоскостей симметрии, которые пересекаются вдоль нее, запрещаются вращательным движением конуса. Группа скрученного цилиндра  $\infty 2$  имеет ось  $\infty$  вдоль оси цилиндра и бесчисленное множество двойных осей, ей перпендикулярных. Группа  $\infty/m$  вращающегося цилиндра обладает только осью  $\infty$ , перпендикулярной к ней плоскостью симметрии и центром симметрии. Плоскости симметрии, которые пересекаются вдоль оси  $\infty$ , запрещаются вращением цилиндра. Группа  $\infty m$  неподвижного конуса имеет ось  $\infty$  и бесконечное число плоскостей симметрии, пересекающихся вдоль нее. Группа  $\infty/m m$  неподвижного цилиндра обладает осью  $\infty$ , бесчисленным числом плоскостей симметрии, которые в ней пересекаются, перпендикулярной ей плоскостью симметрии, и бесконечным количеством двойных осей вдоль пересечений горизонтальной и одной из бесконечности вертикальных плоскостей симметрии, а также центром симметрии. Группа  $\infty \infty$  “оптически активной сферы” имеет бесконечное число

осей бесконечности  $\infty$  вдоль любого ее диаметра, причем все диаметры непрерывно вращаются в одну сторону. Поэтому плоскости симметрии в этой группе вообще невозможны. Наконец, группа  $\infty m$  “изотропной сферы” обладает бесконечным количеством осей  $\infty$  и плоскостей симметрии, а также центром симметрии.

Все группы одного типа с собственными элементами симметрии принадлежат своей предельной группе, являясь ее *подгруппами*. Так, каждая размещенная выше группа является подгруппой одной из более симметричных. Например, подгруппами группы 422 будут ТГ 1, 2, 222 и 4. ПГС также взаимно подчинены одна другой. Самая низшая из них, т.е. подгруппа всех ПГС является группа  $\infty$ , потому что ось бесконечности имеется во всех из них. Далее группы  $\infty 2$ ,  $\infty m$  и  $\infty/m$  являются надгруппами группы  $\infty$ , но в свою очередь они являются подгруппами групп  $\infty \infty$  и  $\infty/m m$ . Наивысшей из ПГС является группа  $\infty \infty m$ .

Теперь уместно заметить, что кроме *полярных* направлений группы симметрии конуса( $\infty$ ), различают *аксиальные* направления группы вращающегося цилиндра ( $\infty/m$ ) и *крутильные* группы скрученного цилиндра ( $\infty 2$ ).

По физическим свойствам классы симметрии кристаллов объединяются в три группы:

1. Классы с особыми полярными направлениями (10): 1, 2, 3, 4, 6, m, mm2, 3m, 4mm, 6mm
2. Классы с полярно-нейтральными направлениями (11): 222, 32,  $\bar{4}$ , 422,  $\bar{4}2m$ ,  $\bar{6}$ , 622,  $\bar{6}m2$ , 23, 432,  $\bar{4}3m$
3. Классы centrosymmetricheskikh кристаллов (11):  $\bar{1}$ , 2/m, mmm,  $\bar{3}$ ,  $\bar{3}m$ , 4/m, 4/mmm, 6/m, 6/mmm, m3, m3m.

Отметим, что часть (11) примитивных и аксиальных ацентричных классов 1, 2, 222, 3, 32, 4, 422, 6, 622, 23, 432 описывают симметрию *энантиоморфных* кристаллов, имеющих только зеркально - симметричных аналогов.

Вместе с воздействием, которому подвергается кристалл, он демонстрирует сложную систему, потому что любое воздействие или влияние на него тоже обладает своей собственной симметрией. *Максимальную симметрию, совместимую с существованием физического явления, Кюри определил как характеристическую симметрию этого явления.* Например, конус в покое может символизировать силу, скорость, поле всемирного тяготения, электрическое поле, электрический ток, диэлектрическую поляризацию и т.п.. Равномерное температурное поле или гидростатическое давление имеют симметрию изотропной сферы, а магнитное поле — симметрию вращающегося цилиндра.

Кристалл может быть подвержен какому-нибудь влиянию. Тогда:

**Кристалл (свойство) x воздействие (влияние) = явление.**



Все три категории обладают некоторой симметрией. Т.о., зная симметрию кристалла и симметрию воздействия, всегда можно прогнозировать симметрию явления с целью его использования.

Впервые эти понятия увязал *В.Вивелл* формулировкой *правила точного соответствия оптической и геометрической симметрии*. Он имел в виду соответствие кубических кристаллов оптической изотропии, а низко- и среднесимметричных кристаллов — оптической анизотропии.

Влияние симметрии на все физические явления определяется *общим принципом симметрии П.Кюри*: *если некоторые причины вызывают соответствующие следствия, то элементы симметрии причин проявляются в вызванных ими следствиях. Если в каких-нибудь явлениях проявляется определенная дисимметрия (отсутствие элементов симметрии), то та же самая дисимметрия должна проявляться и в породивших их причинах.*

Несколько раньше *Ф.Нейман* сформулировал общий принцип связи симметрии кристаллов с их физическими свойствами: *материал в отношении физических свойств проявляет симметрию того же самого рода, что и его кристаллографическая форма*. Этот принцип называют *основным законом кристаллофизики*. Суть его в более доступной форме заключается в следующем: *группа симметрии явления в кристалле должна включать точечную группу симметрии кристалла*. Другими словами — *симметрия кристалла не может быть выше симметрии какого-нибудь физического явления*. Важность закона заключается в том, что, если известна точечная симметрия кристалла, можно заранее предсказать, какие физические эффекты известной симметрии могут иметь в нем место. Тем не менее, симметричные условия основного закона кристаллофизики необходимы, но не достаточны для возникновения физического явления в кристалле известной симметрии, потому что *группа симметрии кристалла является подгруппой симметрии всех возможных в этом кристалле физических явлений*. Следующий постулат был сформулирован *В.Миннигероде* в 1884г. и уточнен *П.Кюри* и позднее *А.В. Шубниковым*, поэтому носит их имя как закон: *морфологическая симметрия кристалла (симметрия его внешней формы) является общей подгруппой групп симметрии, описывающих все его физические свойства при заданном размещении элементов симметрии этих групп*. На рис.246 показана схематическая иллюстрация этого закона: три разнообразных свойства (1-3) кристалла (как взаимодействие совокупностей элементов симметрии) в результате их пересечения (черная точка на рисунке) дадут морфологическую симметрию кристалла.

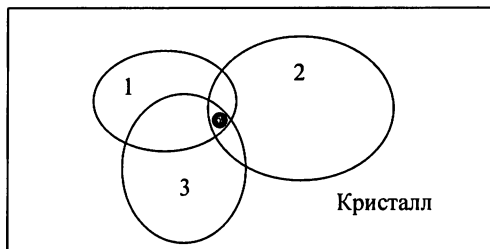


Рис.246. Совокупность симметрий кристалла и его свойств (1-3)

Физические свойства кристалла под влиянием внешнего воздействия определяются **принципом суперпозиции Кюри**: *когда различные внешние влияния или явления накладываются друг на друга, образуя одну систему, их дисимметрии складываются, и в результате остаются только общие элементы симметрии. Иными словами – кристалл под внешним воздействием будет обладать теми элементами симметрии, которые являются общими для кристалла при отсутствии воздействия и для воздействия при отсутствии кристалла.*

Пример: имеем кристалл симметрии  $m\bar{3}m$  в форме куба и подвергаем его механическому растяжению, которое имеет симметрию неподвижного цилиндра  $\infty/m$ . Результирующая симметрия явления будет различной в зависимости от ориентации кристалла по отношению к направлению воздействия. Если воздействовать вдоль оси 4 кристалла, получим  $\infty/m \times 4 = 4/m\bar{2}m$  (кристалл под действием растяжения в этом направлении приобретет форму тетрагональной призмы), т.е. сохранятся только те элементы симметрии куба, которые имеет и неподвижный цилиндр. Под воздействием вдоль оси 3 - телесной диагонали куба – кристалл очевидно примет симметрию ромбоэдра  $\bar{3}m$ . Действуя на кристалл вдоль оси 2, т.е. в направлении  $[110]$ , получим уже ромбическую призму симметрии  $mmm$ . Наконец, соответствующее косое усилие, приложенное к противоположным граням куба, трансформирует кристалл до моноклинной симметрии  $2/m$ .

Если же мы теперь тот же самый кристалл в форме куба поместим в электрическое поле симметрии  $\infty m$  (симметрия неподвижного конуса), то он изменит свою симметрию в зависимости от направления поля в кристалле соответственно на  $4mm$ ,  $3m$ ,  $mm2$  и  $m$ , т.е. станет относиться к классам симметрии с особыми направлениями без поперечных плоскостей симметрии, потому что неподвижный конус таких поперечных плоскостей не имеет.

## 2. Скалярные, векторные и тензорные свойства кристаллов

### *Преобразования векторов при изменении системы координат. Характеристики тензорных преобразований. Матричные обозначения тензоров, правило «девятки». Характеристические и указательные поверхности значений свойств*

Для характеристики физических объектов и явлений используются скалярные, векторные и тензорные величины (рис.247). *Скалярами* характеризуются физические величины, не зависящие от направления, например, масса тела, плотность, температура, теплоемкость, энтропия. Они задаются просто числом и нечувствительны к перемене знака системы координат, но могут сопровождаться собственным знаком “–” (гидростатическое сжатие) или “+” (гидростатическое расширение). Обозначаются маленькими буквами  $a, b, c, \dots$  Но существуют и скалярные величины, которые меняют свой знак при изменении знака системы координат (правые “+” или левые “–”), например, оптическая активность жидкости. Они называются *псевдоскалярами* и обозначаются большими буквами  $A, B, C, \dots$



Рис. 247. Обозначения геометрических образов физических объектов и явлений:  $a$  – скаляр,  $b$  – псевдоскаляр,  $в$  – полярный вектор,  $г$  – аксиальный вектор,  $д$  – положительный и отрицательный полярные тензоры второго ранга,  $е$  – “правый” и “левый” аксиальные тензоры второго ранга

Простые направленные величины – *векторы* (в них различаются противоположные направления). *Полярные* (простые) векторы обозначаются стрелкой, *аксиальные* (осевые) – чертой с закрученной стрелкой (рис.247). Противоположные концы полярных векторов характеризуются скалярами, равными по абсолютной величине, но противоположными по знаку (+ и –) –

например, обозначения напряженности электрического поля. Аксиальные векторы характеризуются псевдоскалярами противоположных знаков (правые и левые) – например, напряженность магнитного поля.

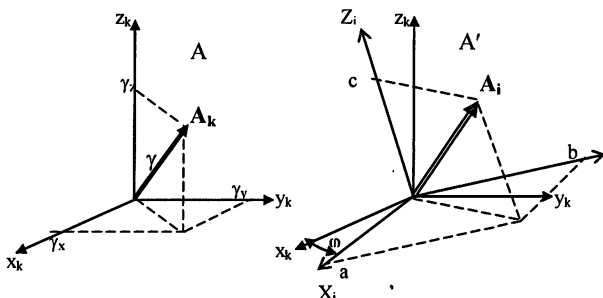


Рис. 248. Трансформация вектора  $A_k$  в  $A_i$  при изменении системы координат

Вектор  $A_k$  определяется своей длиной  $\gamma$  и направлением, но не отдельно сам по себе, а в определенном пространстве, поэтому является полностью определенным тремя его компонентами  $\gamma_x, \gamma_y, \gamma_z$  вдоль соответствующих осей координат. Чаще используется правая система координат, где движение от оси X к оси Y осуществляется против часовой стрелки (рис.248). Повернем систему координат A на угол  $\varphi$  и в результате получим систему A'. При этом обозначения направляющих косинусов будут следующими:

$\cos\varphi = \cos X_i X_k = \cos_{ik} = c_{ik}$ , где  $i, k = 1, 2, 3$  ( $i$  – свободный индекс,  $k$  – индекс суммирования).

Тогда вектор  $A_k$  преобразуется в вектор  $A_i = a \cos(Xx) + b \cos(Xy) + c \cos(Xz) = c_{i1} A_1 + c_{i2} A_2 + c_{i3} A_3$ .

Сокращенно новый вектор обозначается  $A'_i = \sum_{n=1}^3 c_{in} A_n$ ,

где произведение под знаком суммы обозначает сумму трех слагаемых. Обычно это выражение в общем виде записывается без знака суммы:  $a'_i = a_{ij} a_j$ .

Следующими по сложности направленными величинами после векторов являются *тензоры* различных рангов. Явление в кристалле это его реакция на воздействие. Вследствие анизотропии свойств кристаллов явления в них, как их отклик на влияние (воздействие), не совпадают с направлением влияния (воздействия).

Проанализируем формулу “воздействие x свойство = явление” следующим образом:

1. Скаляр (изотропное воздействие)  $\times$  скаляр (масса) = скаляр (тензор нулевого ранга, где  $3^0 = 1$  компонента).
2. Скаляр  $\times$  вектор (пирозвойство) = вектор (тензор 1 ранга, где  $3^1 = 3$  компоненты) — пирозлектрическая поляризация  $\Delta P_i$
3. Вектор  $\times$  вектор = тензор (второго ранга, где  $3^2 = 9$  компонент) — диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_{ij}$
4. Вектор  $\times$  тензор = тензор (третьего ранга, где  $3^3 = 27$  компонент) — пьезоэффект  $d_{ijk}$
5. Вектор  $\times$  тензор(3) = тензор (2)  $\times$  тензор (2) = тензор (четвертого ранга, где  $3^4 = 81$  компонента) — электрооптический эффект  $\gamma_{ijkl}$ .

Таким образом, **тензором называется оператор преобразования свойств кристалла при реализации в нем явления**. Соответствующие характеристики преобразований собраны в Табл.58.

Таблица 58

**Характеристики тензорных преобразований**

Свойство после воздействия	Ранг тензора (г)	Число компонент тензора = $3^g$	Свойство до воздействия	Формула тензорного преобразования
Скаляр	0	1	скаляр	-
$A'_i$	1	3	вектор	$A'_i = c_{ik} A_k$
$T_{ij}$	2	9	тензор	$T_{ij} = c_{ik} c_{jl} T_{kl}$
$T_{пор}$	3	27	тензор	$T_{пор} = c_{ni} c_{ok} c_{pl} T_{ikl}$
$T_{ijkl}$	4	81	тензор	и т.п.

Математически вектор **a** является полностью определенным, если задана его длина и направление, или компоненты в некоторой системе координат, т.е. проекции на координатные оси:  $|a| = (a_1^2 + a_2^2 + a_3^2)^{1/2}$ .

Если свойство кристалла до воздействия определено вектором **a**, а после него — вектором **b**, то компоненты второго вектора суть линейные функции компонентов первого:

$$b_1 = T_{11}a_1 + T_{12}a_2 + T_{13}a_3$$

$$b_2 = T_{21}a_1 + T_{22}a_2 + T_{23}a_3$$

$$b_3 = T_{31}a_1 + T_{32}a_2 + T_{33}a_3,$$

что сокращенно записывается в виде таблицы как тензор второго ранга:

$$T_{ij} = \begin{vmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{21} & T_{22} & T_{23} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} \end{vmatrix}$$

Каждая из 9 компонент тензора имеет определенный физический и геометрический смысл. Диагональные компоненты  $T_{11}$ ,  $T_{22}$ ,  $T_{33}$  называются *продольными* (связывают параллельные компоненты векторов), остальные — называются *поперечными* (связывают взаимно перпендикулярные компоненты векторов). Тройка вышеприведенных уравнений в компактном виде записывается:

$$b_i = T_{ij} a_j.$$

Если в какой-то системе координат два вектора связаны таким выражением, то  $T_{ij}$  выполняет значение тензора 2 ранга, законом преобразования которого при изменении системы координат является

$$T_{ij} = \alpha_{ik} \alpha_{jl} T_{kl}.$$

Обратное преобразование, выражающее старые компоненты тензора через новые, имеет аналогичный вид, но матрица  $|\alpha|$  транспонирована, поэтому порядок индексов обратный:

$$T_{kl} = \alpha_{ik} \alpha_{jl} T_{ij}.$$

Тензор  $n$ -го ранга имеет  $n$  индексов, каждый из которых в трехмерном пространстве может принимать значения от 1 до 3, поэтому тензор  $n$ -го ранга имеет  $3^n$  компонент. Если тензор  $n$ -го ранга передает связь между тензорами рангов  $l$  и  $m$ , то  $n = l + m$ . Поскольку наряду с тензорами существуют т. наз. псевдотензоры (аксиальные тензоры), то обычные тензоры называют еще полярными. Если компоненты тензора не изменяются при перестановке двух или более индексов, тензор называют *симметричным* относительно этих индексов, например:  $T_{ij} = T_{ji}$ , или  $T_{ijk} = T_{ikj}$  (тензор, симметричный относительно двух последних индексов),  $T_{ijkl} = T_{klij}$  (тензор, симметричный относительно перестановки пар индексов). Соответственно, для симметричных тензоров уменьшается число его независимых компонент. Например, симметричный тензор 2 ранга среди 9 компонент имеет только 6 независимых:

$$\begin{vmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{21} & T_{22} & T_{23} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{12} & T_{22} & T_{23} \\ T_{13} & T_{23} & T_{33} \end{vmatrix}.$$

Симметричность тензора  $n$  ранга по паре индексов уменьшает число его независимых компонент до  $2 \cdot 3^{n-1}$ , по двум парам — до  $4 \cdot 3^{n-2}$  и т.п. Если

компоненты тензора остаются неизменными при четном числе перестановок индексов и изменяют свой знак при нечетном их числе, тензор называется *антисимметричным* относительно этих индексов:  $T_{ij} = -T_{ji}$ . Отсюда для антисимметричного тензора 2 ранга благодаря тому, что  $T_{ii} = -T_{ii} = 0$  вместо 9

имеем только 3 независимых компоненты:

$$\begin{vmatrix} 0 & -T_{12} & T_{13} \\ T_{12} & 0 & -T_{23} \\ -T_{13} & T_{23} & 0 \end{vmatrix}.$$

Для симметричных тензоров вследствие уменьшения числа их независимых компонент удобнее использовать более короткие *матричные обозначения*, связь которых с тензорными индексами поперечных компонент регламентируется *правилом «девятки»*. Пара индексов симметричного тензора заменяется одним индексом — таким, чтобы для продольных компонент они были равны, а для поперечных — сумма трех из них равнялась бы 9: тензорные индексы  $\rightarrow 11 \ 22 \ 33 \ 23 = 32 \ 31 = 13 \ 12 = 21$

матричные индексы  $\rightarrow 1 \ 2 \ 3 \ 4 \ 5 \ 6$ .

Тогда тензор в матричной форме будет иметь вид:

$$\begin{vmatrix} T_1 & T_6 & T_5 \\ T_6 & T_2 & T_4 \\ T_5 & T_4 & T_3 \end{vmatrix}.$$

В характеристиках физических свойств чаще всего используются полярные тензоры 2 ранга. *Характеристической поверхностью* для симметричного тензора 2 ранга является центральная поверхность второго порядка с центром в начале координат, обладающая тремя взаимно перпендикулярными главными осями. Уравнение этой поверхности благодаря тому, что ее главные оси направлены вдоль осей координат, имеет упрощенный вид

$$T_1 x_1^2 + T_2 x_2^2 + T_3 x_3^2 = 1.$$

Тогда и симметричный тензор 2 ранга сводится к главным осям (к диагональному виду):

$$T_{ij} = \begin{vmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{12} & T_{22} & T_{23} \\ T_{13} & T_{23} & T_{33} \end{vmatrix} \text{ и принимает вид } \begin{vmatrix} T_1 & 0 & 0 \\ 0 & T_2 & 0 \\ 0 & 0 & T_3 \end{vmatrix}.$$

Число  $T$  независимых компонент, сведено к трем. Они называются главными значениями компонент тензора  $T_{ij}$ . Если такой тензор, который связывает два вектора уравнением

$$a_i = T_{ij} b_j,$$

является симметричным, оно упрощается:  $a_i = T_{ij}b_j = T_{ji}b_j$ , т.е.  $a_1 = T_{11}b_1$ ,  $a_2 = T_{22}b_2$ ,  $a_3 = T_{33}b_3$ .

Длина и знак вектора описывают значения соответствующего свойства кристалла в заданном направлении. Если  $\mathbf{r}$  — радиус-вектор характеристической поверхности симметричного тензора 2 ранга, то  $T = 1/r^2$  и  $\mathbf{r} = 1/\sqrt{T}$ . Длина свободно ориентированного радиуса-вектора характеристической поверхности симметричного тензора 2 ранга  $T_{ij}$  численно равна обратному значению корня квадратного из значения  $T$ , характеризующего данное тензорное свойство в направлении радиуса-вектора. Т.е. длины полуосей характеристической поверхности равны  $1/\sqrt{T_1}$ ,  $1/\sqrt{T_2}$  и  $1/\sqrt{T_3}$  (рис.249).

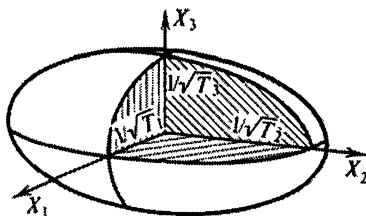


Рис. 249. Эллипсоид характеристической поверхности симметричного тензора 2 ранга

Если  $a_i = T_{ij}b_j$ , т.е. векторы явления  $\mathbf{a}$  и воздействия  $\mathbf{b}$  связаны симметричным тензором 2 ранга  $T_{ij}$ , и радиус-вектор  $\mathbf{r}$  характеристической поверхности тензора проведен параллельно вектору  $\mathbf{b}$ , то направление вектора  $\mathbf{a}$  совпадает с нормалью к плоскости, касательной к характеристической поверхности в точке выхода вектора  $\mathbf{r}$  (рис.250). Если имеем  $T_i < 0$ , тогда  $\mathbf{r} = 1/\sqrt{-T}$  и  $T = -1/r^2$ . В этом случае удобнее пользоваться указательной поверхностью тензора 2 ранга, описываемой уравнением

$$x_1^2/T_1^2 + x_2^2/T_2^2 + x_3^2/T_3^2 = 1.$$

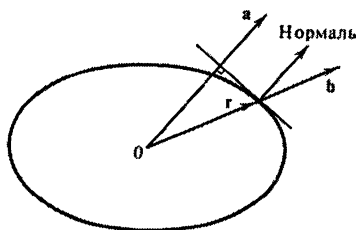


Рис. 250. Соотношения векторов воздействия  $\mathbf{b}$  и явления  $\mathbf{a}$



Такая поверхность при любых знаках главных компонент тензора будет эллипсоидом с полуосями  $|T_1|$ ,  $|T_2|$ ,  $|T_3|$ . Соотношение указательной и характеристической поверхностей в центральном сечении показано на рис.251.

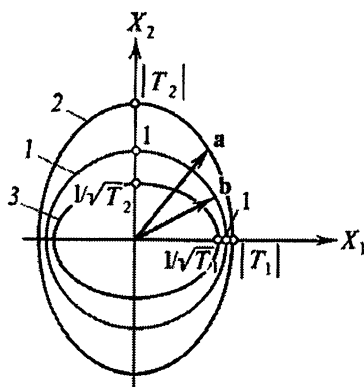


Рис. 251. Центральное сечение сферы (1), которая описывается вектором **b**, эллипсоида симметричного тензора (2) и характеристической поверхности этого тензора (3)

В то время как вектор **b**, вращаясь в телесном угле  $360^\circ$ , своим концом описывает шар 1, конец вектора **a** описывает эллипсоид 2 указательной поверхности свойства. Главные оси эллипсоида характеристической поверхности равны  $1/\sqrt{T}$ .

Тензоры в зависимости от их отношения к кристаллу бывают двух типов: *материальные* (характеризуют свойства кристалла) и *полевые* (характеризуют воздействие на кристалл и его отклик). Симметрия материальных тензоров по принципу Неймана должна согласовываться с симметрией кристалла. Элементы симметрии этих тензоров и их характеристических и указательных поверхностей должны совпадать с соответствующими элементами симметрии кристалла. Но симметрия полевых тензоров не обуславливается симметрией кристалла, поэтому такие тензоры могут быть не ориентированы по отношению к элементам симметрии кристалла. Однако, отклик кристалла на воздействие всегда зависит от его симметрии. В различных случаях один и тот же физический тензор может быть или материальным, или полевым. Так, обычно полевой тензор деформации становится материальным, если описывает спонтанную деформацию сегнетоэластика. Изотропные и анизотропные среды по отношению к полевым тензорам неразличимы.

### 3. Основные физические свойства кристаллов

Свойства кристаллов определяются природой элементов состава, взаимным расположением структурных единиц и характером химической связи между ними. В первую очередь кратко рассмотрим т. наз. *диагностические* свойства кристаллов, благодаря которым при отсутствии лабораторий (полевые условия) обычно диагностируются минералы.

#### Плотность

— простейшее свойство кристаллов, характеризующее *массу в единице объема*. Она описывается обычной скалярной величиной  $\rho$  в г/см<sup>3</sup> и является функцией атомных масс, ионных радиусов (для существенно ионных кристаллов), координационных чисел, валентности партнеров соединения и коэффициента плотности упаковки ( $\kappa$  у). Так,  $\rho$  NaCl (2.17) >  $\rho$  KCl (1.98), потому что  $\kappa$  у NaCl = 0.64, а  $\kappa$  у KCl = 0.56, не смотря на большую атомную массу калия относительно натрия. Аналогично  $\rho$  AgBr (5.9) >  $\rho$  AgI (5.6), потому что к. ч. бромидов = 6 (СТ галита), а йодидов = 4 (СТ сфалерита), тогда как атомная масса брома на треть меньше, чем у йода. То же самое можно проиллюстрировать на примерах сульфидов железа (4.79) с к. ч. = 6 и цинка (4.08) с к. ч. = 4. Сравнивая плотности MgO (3.65), где в упаковке заняты катионами все октаэдрические пустоты, и MgF<sub>2</sub> (3.17), где занята половина октаэдрических пустот, решающей является степень заполнения пустот катионами. Добавочные анионы или молекулы воды в структуре плотность обычно уменьшают: CaCO<sub>3</sub> (2.94) — CaCO<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (1.77). Минералы по плотности делятся на легкие ( $\rho$  до 4.0), средние ( $\rho$  до 7.0) и тяжелые ( $\rho$  до 10.0). Очень легкие ( $\rho$  < 1.0) и очень тяжелые ( $\rho$  > 10.0) минералы — весьма редки.

#### Спайность

— *способность кристаллов раскалываться по параллельным плоскостям*. Обычно ее классифицируют на *весьма совершенную и совершенную* — особенно для слоистых (графит, молибденит) и цепочечных (SbSI) структур, *среднюю и несовершенную* (кварц), где она практически отсутствует. Характер спайности всегда обуславливается характером структурной организации соединения и типом химической связи (см. выше сравнение спайностей сфалерита и алмаза, стр. 209). Здесь уместно отметить еще одно свойство кристаллов — *излом*, т.е. характер поверхности его раскола, который произошел не по спайности. Различают излом раковистый (кварц), ступеньчатый (полевые шпаты), занозистый (асбест), ровный или неровный.

## Твердость

— способность кристалла к разрушению под внешним механическим воздействием. Сопротивление кристалла внешнему воздействию называется *когезией*. В минералогии используют относительную шкалу австрийского минералога Фридриха Мооса от 1 до 10, где кристалл минерала с более высокой твердостью царапает грань кристалла минерала меньшей твердости: тальк  $\text{Mg}_3(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$  — 1, гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  — 2, кальцит  $\text{CaCO}_3$  — 3, флюорит  $\text{CaF}_2$  — 4, апатит  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$  — 5, ортоклаз  $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$  — 6, кварц  $\text{SiO}_2$  — 7, топаз  $\text{Al}_2(\text{F}, \text{OH})_2[\text{SiO}_4]$  — 8, корунд  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 9, алмаз C — 10. Для более точных измерений твердости кристаллов пользуются специальными приборами — микротвердомерами типа ПМТ, действие которых основано на измерении на грани кристалла диагонали отпечатка алмазной пирамидки определенного сечения, которая вдавливается в кристалл под известной нагрузкой. Диагональ отпечатка в мм пересчитывается в микротвердость в  $\text{кг/мм}^2$ , которая, например, у талька — порядка 2, у кальцита — 100, у флюорита — около 200, у апатита — около 500, у кварца — 1100, корунда — около 2000 и у алмаза — 10000. Номер шкалы Мооса  $M \cong 0.7 \sqrt[3]{H}$ , где  $H$  — микротвердость. Твердость кристаллов обуславливается плотностью, характером упаковки структурных единиц, координационным числом, валентностью катионов, с ростом которой она увеличивается, и их ионными радиусами, с увеличением которых она наоборот уменьшается. Твердость максимальна на гранях кристаллов с максимальной ретикулярной плотностью.

## Электропроводность

Влияние симметрии кристалла на свойства, которые описываются тензором 2 ранга. Тензоры проводимости и удельного сопротивления

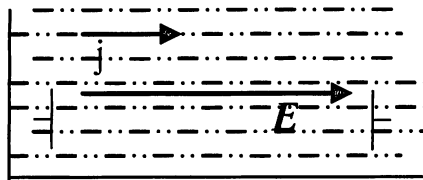


Рис.252. Электрический ток в жидкой среде

Представим электрический ток в жидкой среде (рис.252), что изображается вектором напряженности электрического поля  $E$ . Плотность тока  $j$  также величина векторная. Тогда

$$j = \sigma E,$$

где  $\sigma$  — *удельная электропроводность*. В изотропной среде оба вектора коллинеарны (однонаправленны). В координатном пространстве  $X, Y, Z$  их составляющими будут  $E_1, E_2, E_3$  и  $j_1, j_2, j_3$ . При этом *коэффициент удельной электропроводности*  $\sigma = \text{const.}$ , и  $j_1 = \sigma E_1, j_2 = \sigma E_2, j_3 = \sigma E_3$ . Но в анизотропной среде (кристалл) направление индуцированного явления (ток соответствующей плотности) не совпадает с направлением воздействия (электрическое поле заданной напряженности), и явление описывается системой трех уравнений:

$$\begin{aligned} j_1 &= \sigma_{11} E_1 + \sigma_{12} E_2 + \sigma_{13} E_3 \\ j_2 &= \sigma_{21} E_1 + \sigma_{22} E_2 + \sigma_{23} E_3 \\ j_3 &= \sigma_{31} E_1 + \sigma_{32} E_2 + \sigma_{33} E_3. \end{aligned}$$

Физическим смыслом коэффициента, например,  $\sigma_{32}$  будет составляющая электропроводности в направлении оси 3 ( $Z$ ), если поле направлено вдоль оси 2 ( $Y$ ). Этой системе уравнений соответствует таблица коэффициентов, которая и является *тензором электропроводности* (это тензор 2 ранга с числом компонент  $3^2 = 9$ ):

$$\begin{array}{c} E_1 \quad E_2 \quad E_3 \\ \begin{array}{c} j_1 \\ j_2 \\ j_3 \end{array} \left| \begin{array}{ccc} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{array} \right| . \end{array}$$

Поскольку этот тензор симметричен (все свойства кристаллов, которые характеризуются тензорами 2 ранга за исключением термоэлектричества, являются центросимметричными), число его компонент сокращается до 6:

$$\left| \begin{array}{ccc} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ & \sigma_2 & \sigma_4 \\ & & \sigma_3 \end{array} \right| .$$

Формой характеристической поверхности тензора 2 ранга для кубических кристаллов является сфера (тензор обладает лишь одной компонентой), для среднесимметричных — эллипсоид вращения вокруг главной оси (две компоненты), для низкосимметричных — трехосный эллипсоид.

Таблица 59

Влияние симметрии кристалла на свойства, описываемые тензором  
2 ранга

Категория	Сингония	Число независимых компонент	Симметричный тензор 2 ранга	Стандартные изображения	Характеристическая повер-хность
Вы-сшая	Кубичес-кая	1	$\begin{vmatrix} a_{11} & 0 & 0 \\ & a_{11} & 0 \\ & & a_{11} \end{vmatrix}$		Сфера
Сред-няя	Триго-нальная, тетраго-нальная, гексаго-нальная	2	$\begin{vmatrix} a_{11} & 0 & 0 \\ & a_{11} & 0 \\ & & a_{33} \end{vmatrix}$		Эллипсоид вращения вокруг оси Z
Низ-шая	Ромби-ческая	3	$\begin{vmatrix} a_{11} & 0 & 0 \\ & a_{22} & 0 \\ & & a_{33} \end{vmatrix}$		Трехосный эллипсоид с осями, параллельными кристаллографическим
	Моно-клинная	4	$\begin{vmatrix} a_{11} & 0 & a_{13} \\ & a_{22} & 0 \\ & & a_{33} \end{vmatrix}$		Трехосный эллипсоид, одна ось которого (обычно Y) совпадает с кристаллографической
	Триклин-ная	6	$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ & a_{22} & a_{23} \\ & & a_{33} \end{vmatrix}$		Неориентированный относи-тельно кристал-ла трехосный эллипсоид

- — нулевая компонента
- — ненулевая компонента
- — равные компоненты

Обратный тензор  $[\sigma]^{-1}$  определяет *тензор удельного электрического сопротивления*  $[\rho_{ik}]$ :

$$E_i = \rho_{ik} j_k.$$

Соответствующие характеристические поверхности - эллипсоиды электропроводности, уравнения которых:  $\sigma_1 X^2 + \sigma_2 Y^2 + \sigma_3 Z^2 = 1$  и  $\rho_1 X^2 + \rho_2 Y^2 + \rho_3 Z^2 = 1$ .

Если сопротивление в двух противоположных направлениях будет разным, кристалл называют *униполярным*. Например, кристалл  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  вдоль и навстречу оси 2 (особенное полярное направление) изменяет сопротивление на 10%.

## Диэлектрическая проницаемость

Кристаллы во внешнем электрическом поле поляризуются. В общем случае состояние диэлектрика описывается векторами **E** (напряженность электрического поля), **P** (дипольный момент или поляризация диэлектрика) и **D** (электрическая индукция). Индуцирующее поле **D** определяется свободными зарядами, внешними по отношению к кристаллу, а поляризация — связанными зарядами его структурных единиц. Разница между свободными и связанными зарядами определяет напряженность **E** электрического поля. Между этими тремя векторами имеется определенная связь:

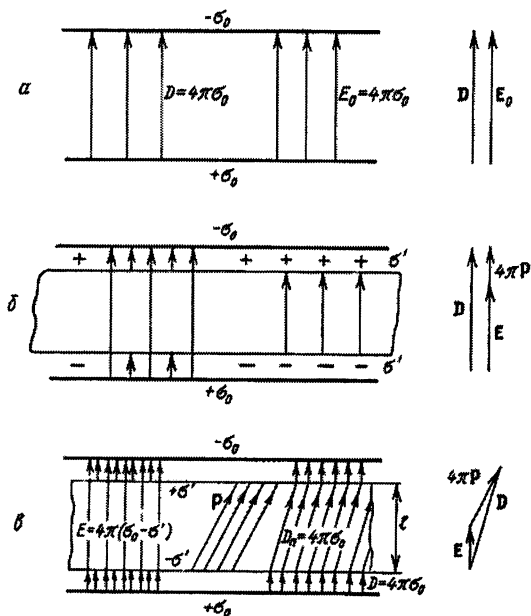


Рис.253. Поля, описываемые векторами **D**, **E** и  $4\pi\mathbf{P}$  в вакууме (а), изотропном диэлектрике (б) и анизотропном диэлектрике (в). Плоский конденсатор со свободными зарядами  $+\sigma_0$  и  $-\sigma_0$  на пластинах

$\mathbf{P} = \sigma' = \alpha \mathbf{E}$ , где  $\sigma'$  - плотность связанных зарядов,  $\alpha$  - поляризуемость диэлектрика;

$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}$ , где  $\epsilon$  - способность диэлектрика поляризоваться под действием поля или диэлектрическая проницаемость;  $\epsilon = 1 + 4\pi\alpha$ ;

$$\mathbf{D} = (1 + 4\pi\alpha)\mathbf{E} = \mathbf{E} + 4\pi\alpha\mathbf{E} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}.$$

В изотропном диэлектрике два вектора ( $\mathbf{P}$  и  $\mathbf{E}$ ) суммируются как коллинеарные. В анизотропном — эти векторы не коллинеарны, и величины  $\epsilon$  и  $\alpha$  являются тензорами 2 ранга, связывающими полярные векторы: тензор  $|\epsilon|$  описывает связь между векторами  $\mathbf{D}$  и  $\mathbf{E}$ , а тензор  $|\alpha|$  — между векторами  $\mathbf{P}$  и  $\mathbf{E}$ . Как видим из рис.254, все три вектора  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{P}$  и  $\mathbf{D}$  совпадают только вдоль главных осей т. наз. *диэлектрического эллипсоида*. В этих направлениях поляризация характеризуется главными поляризуемостями  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  или главными диэлектрическими проницаемостями  $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$ . Обычно используют значения  $\epsilon_{ij}$ , чтобы не смешивать поляризуемости с тепловым расширением  $\epsilon^T$ . В общем виде тензорная связь вектора индуцирующего поля  $\mathbf{D}$  с вектором смещения зарядов  $\mathbf{E}$  (рис.255) имеет вид  $D_i = \epsilon_{ij} E_j$ .

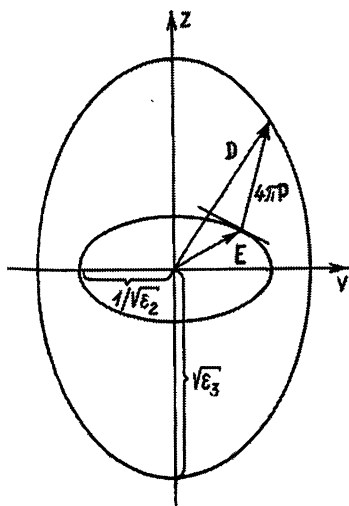


Рис.254. Векторы  $\mathbf{D}$ ,  $\mathbf{P}$  и  $\mathbf{E}$  в анизотропном диэлектрике

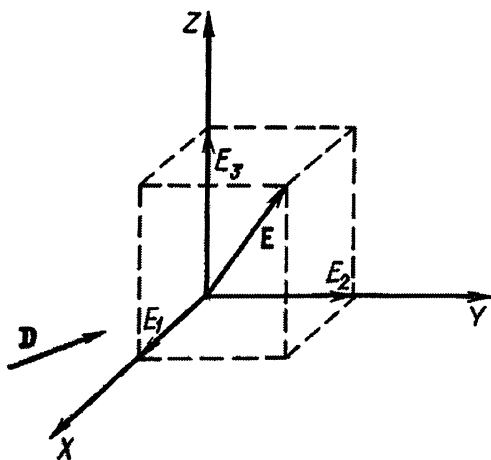


Рис. 255. Смещение заряда в анизотропном диэлектрике под действием индуцирующего поля  $\mathbf{D}$  (отрезки  $E_1, E_2, E_3$  пропорциональны значениям  $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$ )

## Пироэлектрический и электрокалорический эффекты

Эффект возникновения электрических зарядов противоположного знака на противолежащих гранях кристалла при изменении его температуры был открыт на кристаллах турмалина  $\text{Na(Fe,Mg)}_3\text{Al}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}](\text{BO}_3)_3(\text{F,OH})_4$  петербургским академиком Ф. Эпинусом (1759). В 1824 г. Брюстер назвал это явление **пироэлектричеством**. Если каждая элементарная ячейка кристалла представляет собой электрический диполь  $p$  (центры тяжести положительных  $+q$  и отрицательных  $-q$  зарядов не совпадают, а разнесены на  $l$  мм), то считается, что в нем наличествует т. наз. *спонтанная поляризация*. Элементарные диполи, которые цепочками пронизывают пространство кристалла, создают поляризацию всего его объема. Количественной мерой такой спонтанной поляризации служит дипольный момент  $M$ , отнесенный к объему кристалла:  $P_s = M/V = ql/V$  Кл.см<sup>-2</sup> (поверхностная плотность зарядов  $\sigma'$  на противоположных гранях),  $P_s = \frac{1}{V} \sum_v p = QS^{-1}$  Кл.см<sup>-2</sup> (поверхностный заряд/поперечное сечение кристалла). Такие полярные диэлектрики называются пироэлектриками, потому что значение их поляризации зависит от температуры, и подразделяются на линейные пироэлектрики и нелинейные “мягкие” пироэлектрики - сегнетоэлектрики. В линейных пироэлектриках все диполи по всему объему кристалла ориентированы одинаково, и, воздействуя полем, эту ориентацию невозможно изменить. В сегнетоэлектриках ориентация диполей различна и может быть изменена внешним полем.

Зависимость спонтанной поляризации полярных диэлектриков от температуры показана на рис.256.

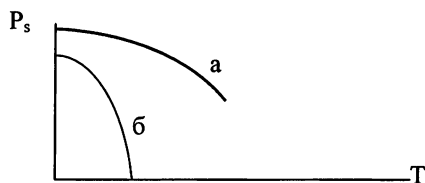


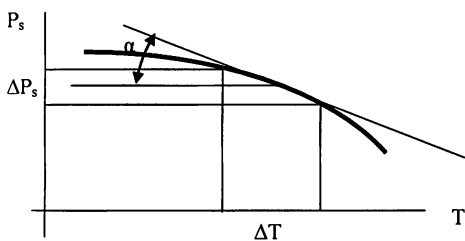
Рис. 256.  $P_s = f(T)$ : а-пироэлектрик; б-сегнетоэлектрик

Заряды на поверхности кристалла в условиях постоянной температуры компенсируются ионами воздуха или примесными ионами (свободными зарядами), и пироэлектрик является нейтральным. Но при изменении температуры равновесие нарушается, и возникают заряды. Обычно при единичных (см) размерах кристалла  $P_s \sim 10^{-5}$  Кл/см<sup>2</sup>, что дает выходное напряжение на уровне  $U = 10^6$  В. В классическом пироэлектрике триглицинсульфате (ТГС)



$(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  при  $300\text{К}$  и  $\Delta T = 1\text{К}$  изменение  $\Delta P_s = 3 \cdot 10^{-8} \text{Кл/см}^2$ , и для единичной геометрии кристалла ( $1\text{см}^3$ )  $U = 1.5 \text{кВ}$ . В этом случае энергия электрического сигнала  $= 10^{-5} \text{Дж}$ . Пироэлектрические приемники очень высокочувствительны: пластинка турмалина толщиной  $0.1\text{см}$  при нагревании на  $10\text{К}$  приобретает заряд  $5 \cdot 10^{-9} \text{Кл/см}^2$ , и тогда  $\Delta U$  на ее поверхности достигает  $1200\text{В}$ . Это дает возможность регистрировать  $\Delta T = 10^{-9}\text{К}$ !

Реакция кристалла на изменение температуры возрастает с увеличением  $\Delta P_s$ . Поэтому мерой его пироактивности является пироэлектрический коэффициент  $\gamma = \Delta P_s / \Delta T$ , который определяется тангенсом угла  $\alpha$  наклона касательной к кривой  $\Delta P_s = f(T)$ :  $\gamma = \text{tg} \alpha$ . Чем круче кривая, тем большим является значение пирокоэффициента  $\gamma$  (рис. 257).


 Рис. 257. Пирокоэффициент  $\gamma$ 

Пироэффект реализуется только в 10 полярных классах кристаллов с особенной полярной осью, параллельной  $P_s$ . Поскольку  $\Delta P_s$  величина векторная, а  $\Delta T$  — скалярная, то  $\gamma$  — величина тоже векторная (вектор  $\gamma$  х скаляр  $\Delta T =$  вектор  $\Delta P_s$ ). Указательная поверхность пироэффекта с симметрией  $\infty/m$  показана на рис. 258. Плотность зарядов в зависимости от направления изменяется по закону  $\sigma = \sigma_0 \sin \alpha$ .

Напряженность поля  $E_{12} = -E_{21} = \Delta P_s / \epsilon$ , где  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость (для ТГС  $\epsilon = 2 \cdot 10^{-11} \text{Ф.см}^{-1}$ ). Отсюда  $\Delta E = \gamma \Delta T / \epsilon$ .

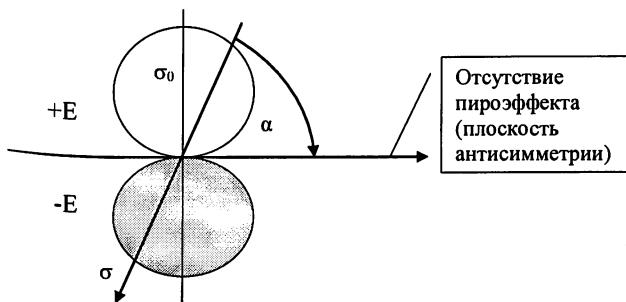


Рис. 258. Указательная поверхность пироэффекта

Напомним, что  $\epsilon$  -диэлектрическая проницаемость это величина, характеризующая поляризуемость ( $\alpha$ ) диэлектрика под действием поля. Для большинства веществ  $\epsilon = 2-8$ . Для  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$   $\epsilon = 1$ , для  $NaCl - 5.6$ ,  $CaF_2 - 8.4$ ,  $TiO_2 - 86-170$  и т.п.

Заметим, что  $\gamma(T) \sim C_p(T)$ , где  $C_p$  — удельная теплоемкость.

*Эффект, обратный пирозлектричеству, называется электрокалорическим: изменение температуры кристалла при приложении к нему разности потенциалов.* Он описывается формулой  $\Delta T = q\Delta E$ ; тогда  $q = \Delta T / \Delta E$ .

Очевидно, коэффициенты обоих эффектов пропорциональны и противоположны по знаку:

$$q = -k\gamma.$$

При размещении кристалла главным направлением спонтанной поляризации  $P_s$  вдоль поля он будет нагреваться, против поля — охлаждаться. Так, пластинка турмалина толщиной 1мм в поле 300В изменит температуру на  $5 \cdot 10^{-5}K$ .

Основные направления применения пирозлектриков:

- 1) пирозлектрические преобразователи тепловой энергии в электрическую и электростатические холодильники;
- 2) преобразователи излучения, дозиметры нейтронов,  $\gamma$ , рентеновского, УФ и ИК (кроме ближнего)-излучения, индикаторы тепловых потоков, теплоемкости, температуры;
- 3) преобразователи изображений-пировидиконы (визуализаторы ИК-излучения).

Приемники на ТГС используются для фиксации ИК-излучения в диапазоне 5-25 мкм при 10-40°C (спектрометры, устройства авиационного и космического зондирования атмосферы, для измерения температуры океанов, морей и на суше). Приемники на керамике и танталатах или ниобатах лития работают в более жестких условиях  $-60 \div +80^\circ C$  (иногда до 400°C) в диапазоне 2-3 мкм, используются для бесконтактного дистанционного измерения температур. Вообще бесконтактные пирозлектрические термометры измеряют температуру  $-50 \div 2000^\circ C$  за 1-5 с. Человек по его теплоизлучению может быть обнаружен за 200 м. Использование в тепловизорных камерах (в промышленности с сильными потоками тепловой энергии), в энергетике, коммунальном хозяйстве, на ж/д транспорте, в сверхскоростной фотографии (1 импульс 10нс при  $\lambda=10.6\mu m$ ), в охранных устройствах. Заметим, что полярная среда является универсальной среди сенсорных рецепторов живых организмов (клетка состоит из биополимеров с цепочечными или пирамидальными молекулами, тогда как молекула воды также дипольна), чувствительных ко всем видам воздействий — механических, тепловых, электрических, радио,

магнитных, ВЧ и т.п. В Таблице 60 приведены пироккоэффициенты некоторых традиционных материалов.

Таблица 60.

**Пироэлектрические коэффициенты некоторых материалов (293K)**

Вещество	$\gamma$ , Клм <sup>-2</sup> К <sup>-1</sup>
Турмалин	$1.3 \cdot 10^{-5}$
ТГС	$3.5 \cdot 10^{-4}$
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$3 \cdot 10^{-4}$
LiNbO <sub>3</sub>	$0.6 \cdot 10^{-4}$
Sn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	$0.9 \cdot 10^{-4}$
BaTiO <sub>3</sub>	$10^{-3}$
Pb (Zr,Ti) O <sub>3</sub> - керамика	$5 \cdot 10^{-5}$

### Сегнетоэлектрики

Сегнетоэлектрические фазовые переходы (СФП).

Несобственные сегнетоэлектрики. Антисегнетоэлектрики.

Несоразмерные фазы. Факторы, которые определяют температуру Кюри

В 1672 г. Пьер де ля Сегнет (Франция) изобрел хорошее слабительное средство KNaC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O, которое было названо сегнетовой солью. Для этих кристаллов Андерсон (1919) определил, что  $E \neq cU$ , и в 1920 г. Валашек установил на них гистерезис плотности зарядов (рис.259).

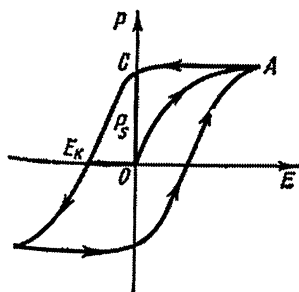


Рис. 259.  $P = f(E)$  сегнетоэлектрика (гистерезис)

Спонтанная поляризация (СП) сегнетоэлектрика нелинейно зависит от напряженности электрического поля. Сначала с ростом напряженности поля поляризация увеличивается до уровня насыщения (участок ОА рис.259). В процессе постепенного снятия напряжения поляризация уменьшается медленнее (участок АС). При нулевом значении напряженности поля в кристалле сохраняется некоторая *остаточная поляризация*  $P_s$ , чтобы уменьшить которую до нуля необходимо приложить поле обратного знака, которое называется *коэрцитивной силой* вещества (участок ОЕ<sub>к</sub>). Дальнейшее увеличение напряженности вызовет рост поляризации противоположного знака снова до положения насыщения и т.д., завершая гистерезис.

В 1921г. Валашек установил в сегнетовой соли фазовые превращения при +20 и – 20°C, а А. Иоффе и И. Курчатов в 1929 г. зафиксировали в ней спонтанно-поляризованное состояние в температурном промежутке между +24 и –20°C (рис.260).

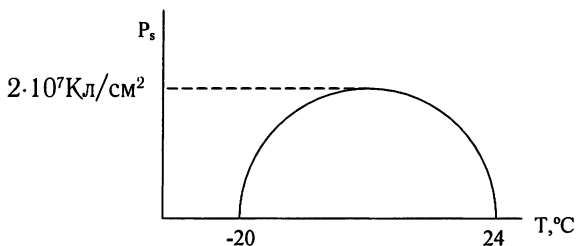


Рис. 260. Температурная зависимость спонтанной поляризации сегнетовой соли

Спонтанно-поляризованные участки в кристаллах сегнетоэлектриков называются *доменами*. Поляризация соседних доменов в отсутствие поля компенсирована, и такое состояние называется полидоменным ( $P_s=0$ ). В поле поляризация доменов изменяет ориентацию, домены переполаризовываются, и состояние кристалла трансформируется в монодоменное.

Сегнетоэлектрики — это отдельный вид пьезоэлектриков, в которых спонтанная поляризация имеет место в температурном интервале в границах фазовых превращений. Обычно кристалл из высокотемпературной *параэлектрической фазы* при снижении температуры до т. наз. *точки Кюри* ( $T_c$ ) трансформируется в *сегнетоэлектрическую фазу*. Иными словами при температуре Кюри кристалл испытывает сегнетоэлектрический фазовый переход (СФП). Подчеркнем, что в парафазе кристалл может быть центросимметричным или ацентричным, но в сегнетофазе он всегда принадлежит к ацентричной ТГ. В *пьезоэлектриках*, которые имеют только одно особенное полярное направление, *фазовые переходы вообще не реализуются*.

СФП делятся на два типа: *типа смещения*, когда некоторый атом в процессе превращения смещается со своего координатного места в структуре парафазы на несколько десятых долей ангстрема ( $\text{BaTiO}_3$ ), и *типа порядок — беспорядок*, когда, например, упорядочивается система водородных связей в структуре ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ).

Если известны ТГ симметрии парафазы и направление СП в кристалле, то по принципу симметрии Кюри можно определить симметрию сегнетофазы. И наоборот, при известных симметриях пара- и сегнетофаз можно установить направление СП. Например, если кубический кристалл симметрии  $m\bar{3}m$  испытывает фазовое превращение в сегнетоэлектрическое состояние, то при направлении СП вдоль оси 4, 3 или 2 по принципу суперпозиции сегнетофаза будет обладать симметрией  $4mm$ ,  $3m$  или  $m\bar{m}2$  соответственно. При этом электрическое поле симметрии  $\infty m$  накладывается на симметрию кристалла  $m\bar{3}m$  вдоль осей 4, 3 и 2, в результате чего общими остаются элементы симметрии указанных ТГ. Так, кристалл  $\text{BaTiO}_3$  имеет следующую последовательность трех фазовых превращений:

$$m\bar{3}m < 120^\circ\text{C} < 4mm < 5^\circ\text{C} < m\bar{m}2 < -80^\circ\text{C} < 3m.$$

пара            с            е            г            н            е            т            о

С понижением температуры при  $120^\circ\text{C}$  ион Ti в структуре типа перовскита смещается из центра кислородного октаэдра вдоль оси 4 на  $0.06\text{\AA}$ . При этом кристалл приобретает тетрагональную симметрию. Поскольку в кубическом кристалле имеется 6 направлений вдоль оси 4 (три оси четвертого порядка с встречными направлениями), в сегнетоэлектрической фазе может возникать такое же количество направлений СП, и поэтому домены могут быть как с  $90^\circ$  — так и со  $180^\circ$ -градусной ориентацией диполей. Доменная структура кристалла сегнетоэлектрика хорошо просматривается под микроскопом в поляризованном свете. Классическими примерами фазовых переходов из пара- в сегнетоэлектрическое состояние являются титанат бария; сегнетова соль —  $222 \rightarrow 2$  ( $24^\circ\text{C}$ );  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  —  $\bar{4}2m \rightarrow m\bar{m}2$  ( $-151^\circ\text{C}$ ); ТГС —  $2/m \rightarrow 2$  ( $49^\circ\text{C}$ );  $\text{KNO}_3$  —  $\bar{3}m \rightarrow 3m$  ( $120^\circ\text{C}$ ) и др. Некоторые сегнетоэлектрики существуют только в сегнетофазе, разрушаясь выше определенных температур: ГАС (гуанидиналияминийсульфат) —  $\text{C}(\text{NH}_2)_3 \cdot \text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $3m$  до  $200^\circ\text{C}$ );  $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$  ( $m$  до  $110^\circ\text{C}$ ).

Обычно изменение симметрии при сегнетоэлектрических фазовых переходах определяется возникновением спонтанной поляризации (СП). Ее в этом случае называют *параметром перехода*. При этом симметрия сегнетомодификации является наивысшей подгруппой групп симметрии кристалла и полярного вектора. В связи с этим *собственными* называются сегнетоэлектрики, в которых изменение симметрии при фазовых переходах может быть описано только как результат суперпозиции симметрии кристалла и симметрии СП. Сегнетоэлектрики, при фазовых переходах в которых СП не является пара-

метром перехода, называются *несобственными*. Собственные сегнетоэлектрики могут иметь симметрию  $6mm$ ,  $4mm$  и  $3m$  после фазового превращения из парафаз симметрии  $m3m$ ,  $6/mmm$ ,  $4/mmm$ ,  $\bar{6}m2$  и  $\bar{3}m$ . *Несобственный сегнетоэлектрик испытывает фазовый переход из полярной группы в полярную* ( $mm2 \rightarrow 2$ ;  $4 \rightarrow 2$  и т.п.). Для несобственных сегнетоэлектриков  $P_s \approx (T_c - T)$ , тогда как у собственных  $P_s \approx (T_c - T)^{0.5}$ . Диэлектрическая восприимчивость  $\chi$  при температуре перехода изменяется скачком;  $\epsilon = 1 + 4\pi\chi$ .

Фазовые переходы в сегнетоэлектриках реализуются под действием тепла (скалярное воздействие) и, казалось бы, они не должны изменять симметрию, поэтому кристалл при ФП доменизируется, но старается сохранить свою целостность. Более того: при спонтанной поляризации по неполярным направлениям кристалл имеет два физически и кристаллографически одинаковых направления, в которых с равной вероятностью ориентируется СП (180-градусная ориентация доменов). В сегнетовой соли отдельные домены обладают симметрией  $2$ , и только их организация в двойники в состоянии восстановить симметрию  $222$  парафазы (рис.261, а). Аналогичная картина в кристаллах КДП: домены симметрии  $mm2$  в результате двойникового приводят кристалл к общей симметрии  $\bar{4}2m$  (рис.261, б). Таким образом, доменное строение определяется симметрией парамодификации и направлением СП.

Если монокристалл поляризовать, он приобретает свое собственное деполяризующее поле, стремящееся минимизироваться за счет полидоменизации. Энергия деполяризующего поля, пропорциональная объему кристалла, старается разрушить поляризацию и доменизирует кристалл. Эта энергия не бесконечна, поскольку возрастают энергетические затраты на строительство доменных стенок. При размерах доменов  $10^{-4} - 10^{-1}$  см достигается энергетический баланс.

С нагреванием кристалла его диэлектрическая проницаемость при  $T_c$  приобретает резкий максимум по закону Кюри-Вейса:

$$\epsilon = \epsilon_0 + C/(T - \theta),$$

где  $C$  — константа Кюри,  $\theta$  — температура Кюри-Вейса (рис.262), а значение СП при этом уменьшается до нуля (рис.263). Для сегнетоэлектриков с СФП 2 рода температуры Кюри и Кюри-Вейса практически совпадают, с переходом 1 рода — разные.

В некоторых кристаллах при  $T_c$  ионы одного типа смещаются параллельно друг другу, но в противоположные стороны. Соседние элементарные ячейки имеют антипараллельную ориентацию диполей и суммарная СП будет нулевой. Это т.наз. *антисегнетоэлектрики (АСЭ)*.

Например, ниже  $230^\circ\text{C}$  ( $T_c$ ) кристалл парамодификации  $\text{PbZrO}_3$  переходит из кубической в ромбическую модификацию со сверхструктурной ячейкой, где  $a_r = a_c\sqrt{2}$ ,  $b_r = 2a_c\sqrt{2}$ ,  $c_r = 2a_c$  и пространственная группа  $Pbam$ ,  $Z=8$ , т.е. произош-

ла *мультипликация* (произведение) кубической ячейки. В парафазе диэлектрическая проницаемость удовлетворяет закону Кюри-Вейса с соответствующей температурой  $190^{\circ}\text{C}$ , поэтому скачек проницаемости при фазовом переходе очень мощный (рис.264). При небольших полях зависимость поляризации АСЭ от величины поля линейна, но возрастание поля до критического значения трансформирует кристалл в сегнетоэлектрик (рис.264,в). При соответствующем уменьшении поля кристалл опять переходит в антисегнетоэлектрическое состояние. С приближением температуры кристалла к  $T_c$   $E_{\text{крит.}}$  уменьшается (рис.264,б).

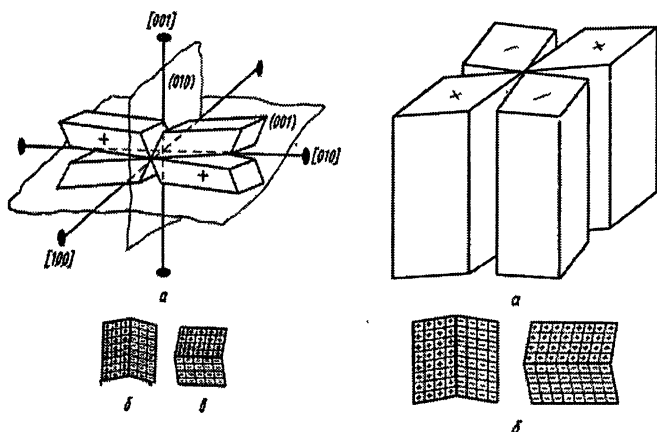


Рис. 261. Сдвойникованные домены (а) в сегетовой соли (222) и КДП(42m);  
б, в — размещение диполей в доменах

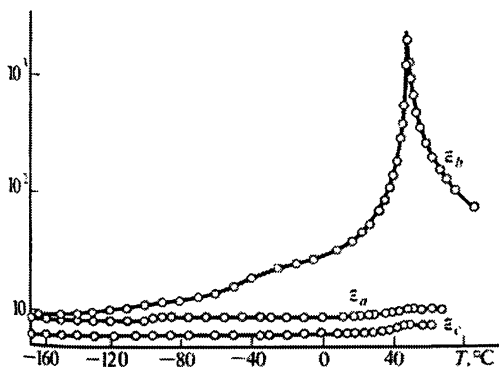


Рис. 262. Зависимость диэлектрической проницаемости ТГС от температуры

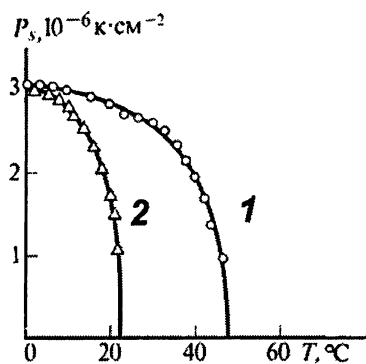


Рис. 263. Зависимость СП триглицинсульфата (1) и триглицинселената (2) от температуры

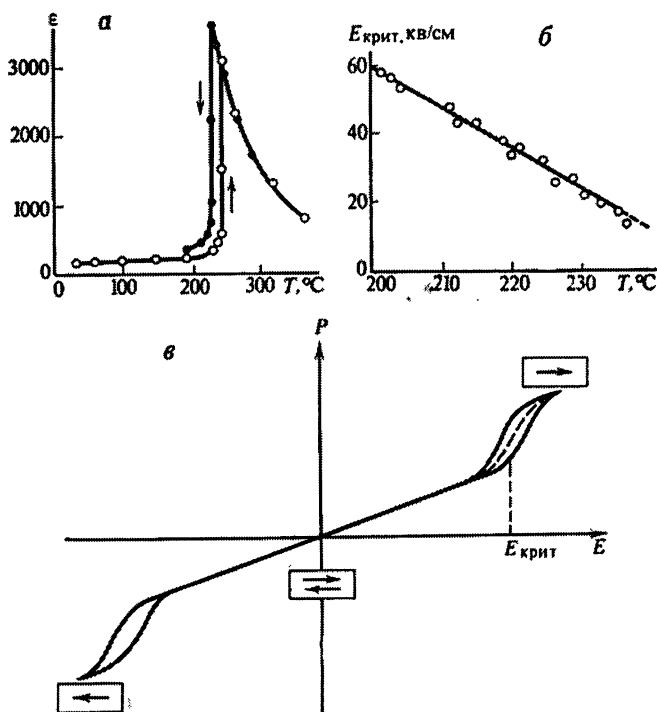


Рис. 264. Цирконат свинца: зависимость диэлектрической проницаемости (а) и критического поля (б) от температуры; в — двойные петли гистерезиса



При фазовых переходах 2 рода особенный интерес привлекают переходы, при которых реализуется т. наз. *несоразмерная фаза*. Это такое состояние, когда в одном из кристаллографических направлений кристаллу невозможно приписать определенной трансляционной симметрии. Период решетки в этом направлении не кратен периоду исходной парафазы и изменяется при изменении температуры и давления. При таком фазовом превращении возникает несоразмерная фаза с пространственно-модулированной структурой полярной фазы. При дальнейшем уменьшении температуры реализуется уже ФП 1 рода с переходом в полярную сегнетоэлектрическую фазу (рис.265). Макроскопическая СП в несоразмерных фазах отсутствует, как и аномалия диэлектрической проницаемости. Однако, при пропускании луча вдоль направления модуляции структуры имеется мощный сигнал второй гармоники.

Сегнетоэлектрики классифицируются по нескольким признакам:

А (кристаллохимическая классификация)

- кристаллы с водородными связями типа КДП, сегнетовой соли, ТГС и т.п.;
- кристаллы двойных оксидов типа  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{PbTa}_2\text{O}_6$ ;

Б - по числу направлений СП — одноосные (сегнетова соль, КДП,  $\text{PbTa}_2\text{O}_6$ ) и многоосные ( $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ );

В - по наличию ( $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ , ТГС), или отсутствию (сегнетова соль, КДП) центра симметрии в парафазе;

Г - по типу фазового перехода:

- типа порядок- беспорядок (ТГС, КДП);
- типа смещения ( $\text{BaTiO}_3$  и другие двойные оксиды).

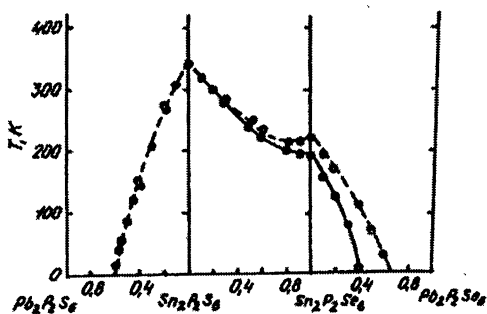


Рис.265. Концентрационная зависимость температур фазовых превращений второго (штриховая линия) и первого (сплошная линия) рода в твердых растворах селеногипофосфатов олова-свинца (между этими линиями несоразмерная фаза)

Фундаментальной характеристикой сегнетоэлектрика является  $T_c$ , потому что она свидетельствует о благоприятных условиях возникновения СП в конкретном кристалле (Табл.61).

Таблица 61

**Температура Кюри некоторых классических сегнетоэлектриков**

Вещество	$T_c, ^\circ\text{C}$	$P$ мкк/см <sup>2</sup>	Пара	Сегнето
$\text{LiNbO}_3$	1210	50	$\bar{3}m$	3m
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	675	-	4/mmm	m
$\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$	159	0.18	$\bar{4}2m$	2
$\text{BaTiO}_3$	133	25	m3m	4mm
$\text{TGC} - (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	49	2.8	2/m	2
КДП- $\text{KH}_2\text{PO}_4$	-150	5.1	$\bar{4}2m$	2

Например, для сегнетоэлектриков –перовскитов факторы, определяющие температуру Кюри, следующие:

$$T_c \sim 1/V, f_i, \alpha_i, e_i, N_{\text{ин}}, N_{\text{Я-Т}}$$

где  $V$  – объем ячейки в парафазе

$f_i$  – геометрическая рыхлость полиэдров  $\text{AO}_{12}$  или  $\text{BO}_6$  в структуре

$\alpha_i$  – электронная поляризуемость катиона А

$e_i$  – заряд катиона В

$N_{\text{ин}}$  – число катионов с неподеленной парой электронов ( $\text{Tl}^{1+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ )

$N_{\text{Я-Т}}$  – число Ян-Теллеровских катионов с незаполненными d-оболочками ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ) при снятии электронного вырождения с расщеплением уровней в эффекте Зеемана и трансформации с понижением симметрии октаэдрического КМ в тетрагонально-бипирамидальный.

В Табл.62 сведены средние расстояния катион-неподеленная электронная пара, где диагональ слева вверх направо характеризует стереохимическую активность (Вг) в противоположность стереохимической инертности (Тl) во встречном направлении. Самая стереохимически активная неподеленная электронная пара максимально искажает кислородные октаэдры в структуре. Поэтому все Bi- или Pb-содержащие соединения со структурой перовскита являются сегнето- или антисегнетоэлектриками.

Таблица 62

## Средние расстояния катион – НП (Å)

Ga <sup>1+</sup> 0.95	Ge <sup>2+</sup> 1.05	As <sup>3+</sup> 1.26	Se <sup>4+</sup> 1.22	Br <sup>5+</sup> 1.47	
In <sup>1+</sup> 0.86	Sn <sup>2+</sup> 0.95	Sb <sup>3+</sup> 1.06	Te <sup>4+</sup> 1.25	I <sup>5+</sup> 1.23	Xe <sup>6+</sup> 1.49
Tl <sup>1+</sup> 0.69	Pb <sup>2+</sup> 0.86	Bi <sup>3+</sup> 0.98	Po <sup>4+</sup> 1.06		

Таким образом, учитывая влияние соответствующих факторов на  $T_c$ , по кристаллохимическим критериям возникновение у перовскитов СФП тем вероятнее, чем:

- 1 – меньше объем имеет элементарная ячейка и большей является геометрическая рыхлость полиэдров  $\text{BO}_6$  и  $\text{AO}_{12}$  в кубической модификации
- 2 – выше эффективный заряд и электронная поляризуемость катионов В рыхлых октаэдров  $\text{BO}_6$  или катионов А рыхлых кубооктаэдров  $\text{AO}_{12}$
- 3 – больше содержание катионов с неподеленной парой электронов в положении А и больше Ян-Теллеровских катионов в положении В.

Сегнетоэлектрики очень широко применяются в технике, в основном, для изготовления разного рода емкостных элементов управления электрическим полем для СВЧ-техники и высоковольтных конденсаторов, в низкочастотных устройствах типа микрофонов, гидрофонов, звукоприемников, ВЧ-преобразователях, генераторах колебаний, бесконтактных реле, системах теплового контроля, ограничителях тока, реле времени, модуляторах излучения, УЗ линиях задержки, в логических элементах и запоминающих устройствах, туннельных микроскопах, охранных системах и т.п.

### Пьезоэлектрический эффект

Напряжения и деформации в кристаллах и их обозначения.

Тензоры напряжений и деформаций. Нормальные и сдвиговые деформации. Типы пьезоэлектрических эффектов. Физический смысл пьезомодулей

*Явление поляризации кристалла под действием механических напряжений или деформаций называется прямым пьезоэлектрическим эффектом (открыт в 1880 г. Пьером и Жаком Кюри).*

С точки зрения **напряжений** в кристалле все силы, действующие на элемент в форме кубика, разлагаются на компоненты, действующие на его грани (рис.266). *Компонента силы, которая действует в направлении оси  $i$  на площадку, перпендикулярную оси  $j$ , обозначается  $T_{ij}$* . Буквы  $i$  и  $j$  перебирают значения 1, 2, 3, что соответствует кристаллографическим направлениям X, Y, Z.  $T_{12}$  — компонента силы, которая действует в направлении оси X на площадку, перпендикулярную оси Y;  $T_{11}$  — *продольная (нормальная)* компонента напряжения;  $T_{21}$  — *поперечная* (перпендикулярно оси сдвига) компонента напряжения. Таким образом, имеем тройку нормальных растягивающих (+) или сжимающих (–) компонент  $T_{11}$ ,  $T_{22}$ ,  $T_{33}$ , и 6 сдвиговых компонент  $T_{12}$ ,  $T_{21}$ ,  $T_{23}$ ,  $T_{32}$ ,  $T_{13}$ ,  $T_{31}$ . Учитывая положительное и отрицательное направление в пространстве, всего существует 18 значений компонент тензора 2 ранга

механических напряжений:  $\begin{vmatrix} 1 & 6 & 5 \\ 6 & 2 & 4 \\ 5 & 4 & 3 \end{vmatrix}$  (в матричной форме).

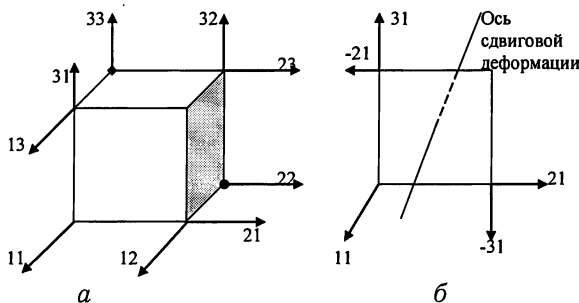


Рис. 266. Индексация компонентов тензоров механических напряжений: а) для трех площадок гексаэдра; б) по отношению к оси сдвиговой деформации

Поскольку  $T_{12}$  уравнивается  $T_{21}$ , тензор симметричен, и, приведя его

к нормальному виду, получим  $\begin{vmatrix} T_1 & & \\ & T_2 & \\ & & T_3 \end{vmatrix}$ .

Таким образом, например, линейно напряженное состояние описывается тен-

зором  $\begin{vmatrix} T_1 & & \\ & 0 & \\ & & 0 \end{vmatrix}$  (одноосное напряжение), плоско напряженное состояние

(двухосное напряжение) — тензором  $\begin{vmatrix} T_1 & & \\ & T_2 & \\ & & 0 \end{vmatrix}$ , а объемно-напряженное состояние (гидростатическое сжатие) — тензором  $\begin{vmatrix} -T_1 & & \\ & -T_2 & \\ & & -T_3 \end{vmatrix}$ .

*Тензор напряжений* не зависит от симметрии кристалла и не описывает его свойств, а зависит только от внешней силы, и его характеристическая поверхность задается ее направлением, поэтому он квалифицируется как *полевой тензор (тензор воздействия)*.

Под действием силовых напряжений кристалл деформируется. Считая, что одна точка кристалла при его деформации остается неподвижной, и приняв ее за начало координат  $O$ , можно проанализировать деформации кристалла, как смещения точек тела относительно друг друга. Если точка  $A$  ( $x, y, z$ ) при однородной деформации сместилась в положение  $A'(x'y'z')$ , то связь между компонентами векторов  $OA$  и  $OA'$  описывается линейным соотношением

$$x'_i = a_{ij}x_j,$$

где  $a_{ij}$  — симметричный тензор 2 ранга (рис.267). С другой стороны, точка  $A$  сместилась в точку  $A'$ , т. е. испытала перемещение вдоль вектора  $AA' = \vec{u}$ . Тогда, учитывая, что  $OA' = OA + AA' = OA + \vec{u}$ , аналогично предыдущему получим:

$$\vec{u}_i = g_{ij}x_j,$$

где  $g_{ij}$  — симметричный тензор 2 ранга (*тензор деформации* — растяжения, сжатия или сдвига):

$$\begin{matrix} & x & y & z \\ \begin{matrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \end{matrix} & \begin{vmatrix} r_{11} & r_{12} & r_{13} \\ r_{21} & r_{22} & r_{23} \\ r_{31} & r_{32} & r_{33} \end{vmatrix} \end{matrix}$$

Отсюда  $u_1 = g_{11}x$ ;  $u_2 = g_{21}x$ ;  $u_3 = g_{31}x$  и  $g_{11} = u_1/x$ ;  $g_{21} = u_2/x$ ;  $g_{31} = u_3/x$ .

Первая компонента  $g_{11} = u_1/x$  тензора характеризует удлинение единицы длины кристалла при деформации вдоль оси  $X$  (рис. 268).

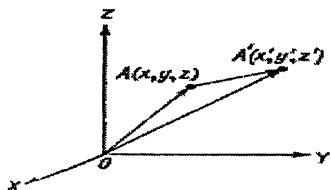


Рис. 267. Однородная деформация тела с переводом точки  $A$  в  $A'$

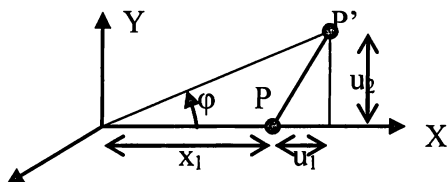


Рис. 268. К выводу компоненты сдвиговой деформации

Как показано на рис.268, точка Р оказывается в положении точки Р' благодаря деформации удлинения вдоль оси Х и за счет сдвига при вращении вокруг нее. При этом  $r_{21} = u_2/x = \operatorname{tg}\varphi$ . Однако, при малых углах  $\varphi$  вращения  $\operatorname{tg}\varphi = \varphi$  радиан. Таким образом,  $r_{21}$  — сдвиговая компонента тензора, которая равняется углу сдвига, или вращения оси Х в сторону оси Y на угол  $\varphi$  (соответственно  $r_{31} = u_3/x$  — вращения оси Х в сторону оси Z). Чтобы отделить деформацию тела от вращения его частей, тензор  $r_{ij}$  делится на две части — симметричную и антисимметричную. Симметричная характеризует деформацию:  $r_{ij} = \frac{1}{2}(r_{ij} + r_{ji}) = r_{ji}$ , а антисимметричная — вращение тела:  $r_{ij} = \frac{1}{2}(r_{ij} - r_{ji}) = -r_{ji}$ . При этом отметим, что антисимметричным называется тензор, диагональные члены которого равны нулю, а компоненты знакопеременны  $a_{ij} = -a_{ji}$ .

В общем случае тензор смещений  $r_{ij}$  представляется суммой симметричного

и антисимметричного тензоров: 
$$\begin{pmatrix} r_{11} & 2r_{12} & 2r_{13} \\ 2r_{21} & r_{22} & 2r_{23} \\ 2r_{31} & 2r_{32} & r_{33} \end{pmatrix}, \text{ где } r_{ii} (r_{jj}) -$$

компоненты сжатия или растяжения вдоль координатных осей, а  $2r_{ij}$  — компоненты сдвиговых деформаций. Сумма диагональных компонент этого тензора дает относительное изменение объема тела:

$$\Delta V/V = r_{ii} = r_{11} + r_{22} + r_{33}.$$

Сдвиговые деформации считаются положительными, если угол XOY в процессе деформации уменьшается (рис.269). Деформации удлинения считаются положительными, сжатия — отрицательными.

Механические и электрические величины прямого пьезоэлектрического эффекта линейно связаны следующим образом:

Компоненты вектора электрической поляризации или напряженности поля

$$\left\{ \begin{array}{l} P_i = d_{ijk} t_{jk} \\ P_i = e_{ijk} r_{jk} \\ E_i = -g_{ijk} t_{jk} \\ E_i = -h_{ijk} r_{jk} \end{array} \right\}$$

Компоненты тензора механических напряжений ( $t$ ) или деформаций ( $r$ );  $d, e, g, h$  — пьезокоэффициенты тензоров 3 ранга

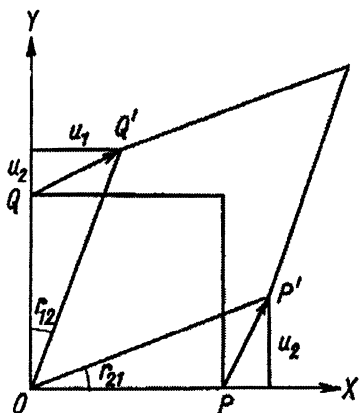


Рис. 269. Деформация удлинения квадрата в ромб

Основная формула  $\mathbf{P} = \mathbf{d}\mathbf{t}$ , где  $d$  — т. наз. пьезомодули. Поскольку  $t_{kj}$  и  $r_{kj}$  — симметричные тензоры, тензор  $d_{ijk}$  также симметричен относительно перестановок последних индексов, в связи с чем число его компонент уменьшается с 27 до 18. Таким образом, матричная запись уравнения пьезоэффекта

$$P_i = d_{ij} t_j.$$

Для пьезомодулей  $d_{ijk} = d_{ijn}$ :  $n = 1, 2, 3$ ;  $i = 1, 2, 3$ ; для  $2d_{ijk} = d_{ijn}$ :  $n = 4, 5, 6$ ;  $i = 1, 2, 3$ , и их матрица принимает следующий вид:

$$\begin{array}{c} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{array} \begin{vmatrix} t_1 & t_2 & t_3 & t_4 & t_5 & t_6 \\ d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{vmatrix}$$

нормальная часть
сдвиговая часть

Физический смысл элементов матрицы следующий:

$$\begin{vmatrix} L & T & T \\ T & L & T \\ T & T & L \end{vmatrix}$$

где  $L$  — символизируют продольную деформацию,  $T$  — поперечную деформацию.

Четыре типа пьезомодулей (рис.270) собраны в Табл.63.

Для примера: физический смысл пьезомодуля  $d_{14} = d_{123} + d_{132}$  [ $P_1 = (d_{123} + d_{132})t_{23}$ ] заключается в том, что под действием сдвигового напряжения  $t_{23}$  в направлении  $Y$  к площадке, нормальной к оси  $Z$  (или в направлении  $Z$  к площадке, нормальной к оси  $Y$ ), возникает электрическая поляризация, которая характеризуется составляющей вектора  $P_1$  вдоль оси  $X$ .

Таблица 63

Четыре типа пьезомодулей

Поляри- зация	Компоненты тензора напряжений в матричном виде					
	$T_1$	$T_2$	$T_3$	$T_4$	$T_5$	$T_6$
$P_1$	$L_n$	$T_n$	$T_n$	$L_s$	$T_s$	$T_s$
$P_2$	$T_n$	$L_n$	$T_n$	$T_s$	$L_s$	$T_s$
$P_3$	$T_n$	$T_n$	$L_n$	$T_s$	$T_s$	$L_s$

$n$  — нормальные (растяжения - сжатия) пьезомодули;  $s$  — сдвиговые пьезомодули

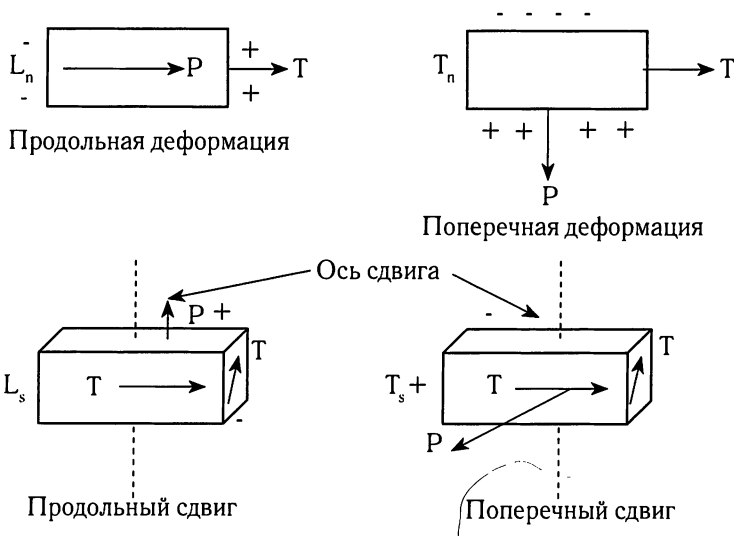


Рис. 270. Четыре типа пьезоэлектрических эффектов



Эффекты  $L_s$  продольного сдвига ( $d_{14}$ ,  $d_{25}$ ,  $d_{36}$ ) вызывают поляризацию вдоль оси сдвига, а эффекты  $T_s$  поперечного сдвига ( $d_{15}$ ,  $d_{16}$ ,  $d_{26}$ ) - поляризацию перпендикулярно оси сдвига (рис.271).

На общий вид матрицы пьезомодулей накладывает ограничения симметрия кристалла. Например, для кварца (симметрия 32) она имеет вид:

$$\begin{matrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{matrix} \begin{vmatrix} t_{11} & t_{22} & t_{33} & t_{23} & t_{31} & t_{12} \\ d_{111} & -d_{111} & 0 & d_{123} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{123} & -2d_{111} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} d_{11} & -d_{11} & d_{14} \\ -d_{14} & -2d_{11} & \end{vmatrix},$$

Отсюда очевидно, что ни при каких деформациях кристаллов кварца поляризацию вдоль оси 3 вызвать в них нельзя. Для кубических кристаллов сфалерита (симметрия  $\bar{4}3m$ ) имеем лишь один пьезомодуль:

$$\begin{vmatrix} d_{14} \\ d_{14} \\ d_{14} \end{vmatrix}.$$

Для класса 432 кубических кристаллов все пьезомодули равны нулю, т. е., не смотря на то, что такие кристаллы ацентричны, они — пьезопассивны. Таким образом, пьезоэлектрическими свойствами обладают кристаллы 20 ацентричных классов симметрии из 32.

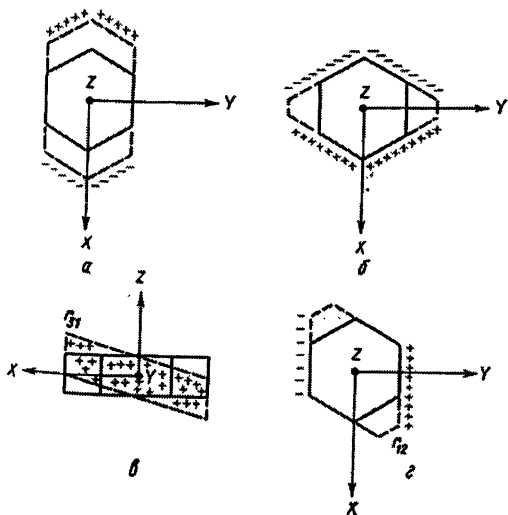


Рис. 271. Прямой пьезоэлектрический эффект на кристаллах кварца: возникновение поляризации вдоль оси X кристалла при деформациях как вдоль оси X, так и вдоль оси Y (а, б); возникновение поляризации вдоль оси Y при сдвиговой деформации в плоскости, нормальной к оси Y (в), или нормальной к оси Z (г)

## Обратный пьезоэффект. Электрострикция

Коэффициент электромеханической связи. Пьезотекстуры

Обратный пьезоэлектрический эффект был предсказан Липманом в 1881 г. как термодинамическое следствие прямого эффекта. Это механическая деформация кристалла под действием электрического поля. Он описывается уравнением

$$r_j = d_{ij} E_i \text{ (или } r_j = g_{ij} P_i).$$

Для прямого и обратного пьезоэффекта пьезомодули равны, но матрица обратного эффекта имеет другой вид:

$$\begin{array}{c|ccc} & E_1(P_1) & E_2(P_2) & E_3(P_3) \\ \hline r_{11} & d_{111} & d_{112} & d_{113} \\ r_{22} & d_{221} & d_{222} & d_{223} \\ r_{33} & d_{331} & d_{332} & d_{333} \\ r_{32} & d_{231} & d_{232} & d_{233} \\ r_{31} & d_{311} & d_{312} & d_{313} \\ r_{12} & d_{121} & d_{122} & d_{123} \end{array}.$$

Матрица пьезомодулей обратного пьезоэффекта для кварца имеет вид:

$$\begin{array}{c|ccc} & E_1(P_1) & E_2(P_2) & E_3(P_3) \\ \hline r_{11} & d_{111} & d_{112} & d_{113} \\ r_{22} & d_{221} & d_{222} & d_{223} \\ r_{33} & d_{331} & d_{332} & d_{333} \\ r_{32} & d_{231} & d_{232} & d_{233} \\ r_{31} & d_{311} & d_{312} & d_{313} \\ r_{12} & d_{121} & d_{122} & d_{123} \end{array}.$$

Отсюда очевидно, что поле, приложенное к кристаллу вдоль оси Z, не даст механических деформаций. Если поле приложено вдоль оси Y ( $r_{31} = -d_{231}E_2$  и  $r_{12} = -2d_{111}E_2$ ), тогда возникает сдвиговая деформация кристалла. Если же поле приложено вдоль оси X ( $r_{11} = d_{111}E_1$ ,  $r_{22} = -d_{111}E_1$ ,  $r_{23} = d_{231}E_1$ ), то кристалл будет сжиматься вдоль оси Y и расширяться вдоль оси X, а также деформироваться сдвигом в плоскости XY.

С обратным линейным пьезоэффектом не следует смешивать **электрострикцию** — квадратичный эффект деформации диэлектрика, пропорциональный квадрату приложенного поля:

$$r = RE^2, \text{ или } r = QP^2, \text{ где } P = \sigma_0 = D/4\pi.$$

Электрострикционные коэффициенты R и Q являются тензорами 4 ранга. Знак электрострикции (сжимается или расширяется кристалл в поле) от направления поля не зависит, тогда как в пьезоэффекте изменение

направления поля меняет знак деформации. В переменном поле кристалл колеблется с удвоенной сравнительно с полем частотой, а в результате пьезовзаимодействия частоты поля и деформации совпадают. Электрострикция, в отличие от пьезоэффекта, имеет место для кристаллов всех симметрий без ограничений. Тензор 4 ранга, описывающий электрострикцию, в общем случае содержит  $3^4 = 81$  независимый коэффициент. Количество их с учетом симметрии кристаллов уменьшается, а некоторые коэффициенты обращаются в нуль. Таким образом, максимальное количество независимых электрострикционных коэффициентов равно 36, а минимальное - 3. Ниже приводятся примеры тензоров электрострикции в матричной форме: первый индекс (1-6) используется для напряжений и деформаций, второй (1-3) — для компонент вектора поля, два последние (11 — 66) — для коэффициентов электрострикции. Напомним, что матричные коэффициенты переводятся в тензорные по правилу девятки.

Для парафазы  $\text{BaTiO}_3$  (3m)

$$\begin{vmatrix}
 R_{11} & R_{12} & R_{12} & & & \\
 R_{12} & R_{11} & R_{12} & & & \\
 R_{12} & R_{12} & R_{11} & & & \\
 & & & R_{44} & & \\
 & & & & R_{44} & \\
 & & & & & R_{44}
 \end{vmatrix}$$

для сегнетовой соли и ТГС в сегнето-модификации (2; 2 параллельно Z)

$$\begin{vmatrix}
 R_{11} & R_{12} & R_{13} & 0 & 0 & R_{16} \\
 R_{21} & R_{22} & R_{23} & 0 & 0 & R_{26} \\
 R_{31} & R_{32} & R_{33} & 0 & 0 & R_{36} \\
 0 & 0 & 0 & R_{14} & R_{15} & 0 \\
 0 & 0 & 0 & R_{54} & R_{55} & 0 \\
 R_{61} & R_{62} & R_{63} & 0 & 0 & R_{66}
 \end{vmatrix}$$

(остальные коэффициенты нулевые).

Примеры электрострикционных коэффициентов:  $R_{11}(\text{NaCl}) = -2.7 \cdot 10^{-12}$  эл.ст.ед.,  $R_{33}(\text{SiO}_2) = 0.3 \cdot 10^{-12}$  эл.ст.ед..

Пластины кристаллов, вырезанные перпендикулярно кристаллографическим осям X, Y, Z, называются соответственно x, y, z — *срезами*, каждый из которых характеризуется своей собственной величиной пьезоэффекта, частотой колебаний и температурным коэффициентом.

Напряжение в 1 кВ, приложенное к x-срезу кварца, вызывает продольную и поперечную деформацию кристалла  $\sim 20\text{\AA}$ , а угол между осями X и Y меняется на  $0.012''$ . В переменном поле вследствие резонанса частоты электрических колебаний с частотой вынужденных колебаний амплитуда резко возрастает, что используется для генерации ультразвука и преобразования электромагнитных колебаний в механические и наоборот (Ланжевэн — 1914). Соотношение между входной и выходной энергиями определяет при этом эффективность преобразования и характеризуется коэффициентом K электро-механической связи (КЭМС):

$K = \sqrt{\frac{W_{\text{мех}}}{W_{\text{эл}}}}$ , где  $W_{\text{мех}}$  — механическая энергия упругих деформаций колеблющегося кристалла,  $W_{\text{эл}}$  — электрическая энергия. Для разных направлений в кристалле значения КЭМС различны. Обычно КЭМС определяется по формуле:

$$K = \frac{d_{ijk}}{\sqrt{(\epsilon_i)_T (s_{ij})_E}}, \text{ где } (\epsilon_i)_T \text{ — диэлектрическая проницаемость при температуре } T,$$

$(s_{ij})_E$  — компонента тензора упругой податливости при постоянном поле. Упрощенно  $K \approx d$ .

Пьезоэлектрические кристаллы, важнейшим из которых всегда был кварц, используются для стабилизации частот 1 кГц ÷ 200 МГц, для генерации и приема УЗ, изготовления резонаторов, фильтров высокой селективности, измерений механических напряжений и т.п..

Пьезополупроводники  $\text{A}^2\text{B}^6$  и  $\text{A}^3\text{B}^5$  являются усилителями УЗ волн, поскольку электроны проводимости увлекаются акустической волной, которая деформирует кристалл, а он в свою очередь усиливает электрическое поле. При этом получают усиления 10-10<sup>4</sup> МГц.

Широко применяются в технике и *пьезоэлектрические текстуры* (поликристаллические агрегаты с одинаково ориентированными микрорекристаллитами), например,  $\text{ZrTiO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Nb}, \text{Zr})\text{O}_3$  и др. Керамика поляризуется в мощных электрических полях до симметрии  $\infty\text{mm}$  и используется для изготовления изделий любой формы, которые не представляется возможным изготовить из монокристаллов. Не смотря на небольшие значения пьезомодулей сравнительно с кристаллами, керамики весьма широко применяются благодаря их влагостойкости, что делает их намного конкурентноспособнее водорастворимых пьезоэлектриков - сегнетовой соли, КДП и т.п.

## Температурное расширение. Теплопроводность

Кристаллы деформируются не только благодаря механическим напряжениям, а и вследствие теплового расширения, но, в отличие от полевого тензора напряжений, тензор теплового расширения является *материальным*:

$$r_{ij} = \alpha_{ij} \Delta T.$$

При однородном изменении температуры на величину  $\Delta T$  кристалл испытывает однородную температурную деформацию. Коэффициент  $\alpha_{ij}$  имеет три главных компоненты, деформация вдоль которых выводится из соотношений:

$$r_1 = \alpha_1 \Delta T$$

$$r_2 = \alpha_2 \Delta T$$

$$r_3 = \alpha_3 \Delta T.$$

Характеристической поверхностью тензора тепловых деформаций в общем виде является трехосный эллипсоид ( $\alpha_1 \neq \alpha_2 \neq \alpha_3$ ), который для среднесимметричных и кубических кристаллов соответственно упрощается до эллипсоида вращения ( $\alpha_1 = \alpha_2 \neq \alpha_3$ ) и сферы ( $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3$ ). Самый важный случай, когда  $\alpha_1 > 0$ , но  $\alpha_2 < 0$  (рис. 272). Тогда в направлении  $TK\alpha = 0$  ( $TK0$  — нулевой температурный коэффициент теплового расширения) кристалл не будет деформироваться ни при каких температурных изменениях, поскольку это направление пересечения эллипсов коэффициентов, т.е. равенства значений  $\alpha_1 = \alpha_2$ . Определение направления  $TK0$  в кристалле имеет особенно важное значение в практике выращивания кристаллов методами направленной кристаллизации из расплавов. В этом случае можно вырезать ориентированную затравку вдоль  $TK0$  с целью недопущения растрескивания ростового контейнера кристалла за счет температурных деформаций в процессе его выращивания. Только на ориентированную затравку можно выращивать важные для потребностей электронной техники тетрагональные монокристаллы  $AgGaS_2$  в кварцевой ампуле, потому что они при охлаждении имеют отрицательный коэффициент расширения вдоль оси  $X$  и положительный — вдоль  $Z$ .

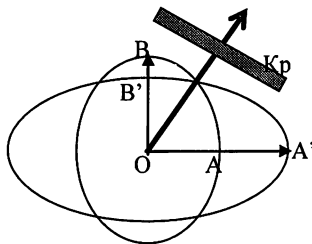


Рис. 272. Пластика кристалла, вырезанная перпендикулярно направлению нулевого температурного коэффициента расширения, не изменяет своей ширины при трансформации эллипсоидов  $OA \Rightarrow OA'$  и  $OB \Rightarrow OB'$

Наиболее распространенными и точными методами экспериментального определения коэффициентов теплового расширения кристаллов являются дилатометрический и рентгеновский. В Табл. 64 даны примеры коэффициентов теплового расширения некоторых кристаллов.

## Коэффициенты теплового расширения кристаллов при комнатной температуре

Сингония	Кристалл	$\alpha, 10^{-6}/\text{K}$ вдоль		
		X	Y	Z
Кубическая	Алмаз	0.87		
	NaCl	36.0		
	Сфалерит	39.2		
Гексагональная	Графит	-1.3		17.2
Тригональная	Кварц	14		9
Тригональная	Кальцит	-5.2		26.6
Гексагональная	AgI	0.65		-3.97
Тетрагональная	AgGaS <sub>2</sub>	14.36		-5.66
Ромбическая	Сегнетова соль	58.3	35.5	42.1
Моноклинная	Гипс	20.81	41.63	1.57

Одним из важных свойств кристаллов является **теплопроводность** — количество теплоты, которое проходит в единицу времени через единицу площади, перпендикулярной направлению теплового потока, при единичном градиенте температуры на единицу длины.

Коэффициент теплопроводности описывается симметричным тензором 2 ранга, влияние симметрии кристалла на который охарактеризовано в Табл. 59:

$$Q_i = -k_{ij} \frac{\partial T}{\partial x_j},$$

где  $Q_i$  — тепловой поток,  $k_{ij}$  — тензор теплопроводности,  $\frac{\partial T}{\partial x_j}$  — градиент температуры.

Максимальные значения коэффициентов теплопроводности в структурах имеют плоскости плотных упаковок, поэтому особая анизотропия теплопроводности характерна для слоистых и цепочечных структур. Обычно коэффициенты теплопроводности вдоль главной оси структуры среднесимметричных кристаллов обозначают  $k_{||}$ , а в перпендикулярном к нему направлении  $k_{\perp}$ , символизируя степень анизотропии как  $k_{||}/k_{\perp}$ . В слоистых кристаллах графита и слюды значения соотношений теплопроводности в слое и поперек него равны 4 и 6 соответственно, а в цепочечных антимонита ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) — вдоль цепи и поперек 2-3. Теплопроводность кристаллов уменьшается с температурой и скачком при фазовых превращениях I рода. Кристаллы обладают повышенной теплопроводностью сравнительно со стеклообразными веществами: плавленый кварц имеет теплопроводность в 6-10 раз меньше, чем кристаллы.

Экспериментально теплопроводность кристаллов можно исследовать визуально на хорошо развитых гранях, покрытых слоем воска, при прикосновении к ним точечного источника тепла (раскаленная проволока) (рис. 273). Фигура плавления будет всегда характеризовать след главного сечения гранью характеристической поверхности тензора теплопроводности и иметь форму круга или эллипса в зависимости от симметрии кристалла.

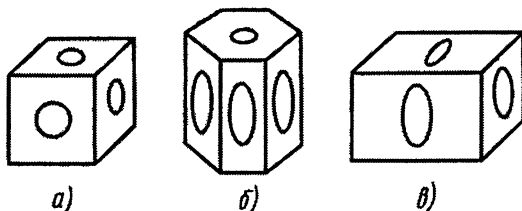


Рис. 273. Фигуры плавления на гранях кубического(а), гексагонального(б) и ромбического(в) кристаллов

## Оптические свойства

Показатель преломления света и двупреломление кристаллов. Законы Снелиуса-Декарта и Брюстера. Волновые поверхности и оптические индикатрисы. Оптически изотропные, одноосные и двуосные кристаллы. Оптический знак кристалла. Угол оптических осей

Фундаментальным параметром оптического поведения кристалла является **показатель преломления** или **соотношение скоростей света в вакууме и в кристалле**. При нормальных термодинамических условиях ( $P=760\text{ мм рт ст}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ) показатель преломления воздуха  $n = 1.0003$ . Показатели преломления двух веществ соотносятся как

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{v_1}{v_2},$$

где  $v$  — скорости распространения световых волн в веществе. Очевидно, что показатель преломления вещества это величина, обратная скорости распространения в нем света. С увеличением плотности кристалла скорость

распространения в нем света в целом уменьшается, а показатель преломления увеличивается. По *правилу Гладстона - Дейла*

$$n = kd + 1,$$

где  $d$  — плотность,  $k$  — константа (удельное преломление).

Таблица 65

**Удельные постоянные светопреломления некоторых оксидов**

Кристалл	к	Кристалл	к
BaO	0.127	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.193
UO <sub>2</sub>	0.134	MgO	0.200
Na <sub>2</sub> O	0.181	SiO <sub>2</sub>	0.207
FeO	0.187	CO <sub>2</sub>	0.217
K <sub>2</sub> O	0.189	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.340
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.190	TiO <sub>2</sub>	0.397

Оптически изотропные кубические кристаллы имеют один показатель преломления на данной длине волны излучения, который не зависит от направления распространения в нем света. Кристаллы других сингоний — анизотропны, обычно для них дается наибольший и наименьший или средний показатель преломления. Среди неорганических прозрачных кристаллов наименьшим показателем преломления обладает Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (1.309), одним из наибольших Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (4.303). Более половины минералов имеют показатели преломления в пределах 1.475 — 1.700. Показатель преломления зависит от радиусов атомов, их валентности, координационных чисел и атомных номеров. С температурой светопреломление уменьшается. Средний показатель преломления обычного стекла 1.5, воды — 1.3. С увеличением размеров анионов в кристалле показатель преломления возрастает: 1.398 (RbF), 1.544 (NaCl), 1.784 (LiBr). Влияние катионов на значения показателей преломления практически не ощутимо. Тем не менее, некоторые ионы всегда увеличивают показатель преломления (Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Zr<sup>4+</sup>), а другие, наоборот, уменьшают (K<sup>1+</sup>, B<sup>3+</sup>, OH<sup>1-</sup>, F<sup>1-</sup>):  $n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2.87$ ;  $n(\text{AlOOH}) = 1.64$ ;  $n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 3.76$ ;  $n(\text{FeOOH}) = 2.20$ .

Соотношение показателей преломления на границе двух изотропных сред регламентируется *законом Снелиуса-Декарта*:

$$n = \frac{\sin i}{\sin r},$$

где  $i$  — угол падения,  $r$  — угол преломления, которые всегда измеряются от нормали к границе двух сред. На рис.274 показан только угол падения. Показаны первичный, отраженный и преломленный лучи. Естественный луч



света - неполяризованный с симметрией  $\infty m$ , но он линейно поляризуется при преломлении или отражении за исключением случая нормального падения на границу раздела двух сред (например, кристалл и воздух). Плоскость колебаний света отраженного луча перпендикулярна к плоскости падения, преломленного луча - совпадает с плоскостью падения (рис.274). Когда отраженный и преломленный лучи составляют между собой прямой угол, достигается полная поляризация лучей (Брюстер, 1815).

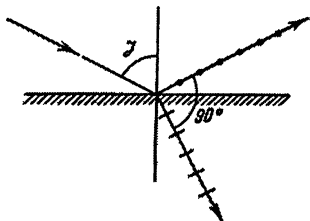


Рис. 274. Закон Брюстера

По этому закону  $n = \tan i$ , угол падения является углом полной поляризации. Симметрия поляризованного луча света, очевидно,  $mm2$ .

Свет обладает электромагнитной природой, поэтому при прохождении через диэлектрик для него справедливы соотношения напряженности  $E$ , индукции  $D$ , поляризации  $P$  и диэлектрической константы среды

$$D = \epsilon E = E + 4\pi P,$$

где  $D, E$  и  $P$  — полярные векторы, а диэлектрическая проницаемость вакуума  $\epsilon$  равна 1.

Также векторы напряженности магнитного поля  $H$  и магнитной индукции  $B$  связаны соотношением

$$B = \mu H,$$

где  $\mu$  — магнитная проницаемость, которая в пустоте и во всех прозрачных диэлектриках также равна 1. Таким образом, для всех прозрачных кристаллов  $B = H$ . Все магнитные векторы являются аксиальными с симметрией  $\infty/m$  в отличие от электрических полярных симметрии  $\infty m$ . Квадрат показателя преломления  $n^2 = \epsilon\mu$ . Отсюда — закон Максвелла:

$$n = \sqrt{\epsilon}$$

который является главным выводом электромагнитной теории света.

Фундаментальной особенностью света является его способность к **двулучепреломлению (двупреломлению)** в анизотропных средах (Э.Бартолин, 1669). Если поместить кристалл оптически прозрачного кальцита (исландского шпата) спайной гранью ромбоэдра ( $10\bar{1}1$ ) на бумаге с изображенной на ней точкой, через кристалл увидим две точки (рис.275). Вращая

кристалл вокруг нормали к этому листу бумаги, будем наблюдать вращение одной точки вокруг другой неподвижной точки. Т.е. из кристалла выходят два параллельных взаимно поляризованных в двух взаимно-перпендикулярных плоскостях луча. Один из них, называемый *обыкновенным*, проходит кристалл без преломления, второй — *необыкновенный* — *преломляется*. В кристаллооптической практике они обозначаются как *о* — обыкновенный и *е* — необыкновенный (*ordinaire, extraordinaire* — франц.), причем  $n_o > n_e$ . Количественно двупреломление обозначается разницей максимального и минимального показателей преломления:  $\Delta n = N_g - N_p = \pm(n_e - n_o)$  (от *g* - grand, *m* - mouen, *p* - petit, как большой, средний и маленький с франц.), где  $n_g > n_m > n_p$ .

В кубических кристаллах действие соседних диполей уравнивается, вследствие чего они являются изотропными. В них скорость распространения светового луча по всем направлениям одинакова, как и показатели преломления в любом направлении. В средне- и низкосимметричных кристаллах в разных направлениях поляризация разная (за исключением одного направления, которое называется *оптической осью, вдоль которого двупреломление отсутствует*). Световая волна в них разлагается на две волны с колебаниями, параллельными максимальной и минимальной поляризации, разность которых определяет силу двупреломления кристаллов. Эти два луча обладают разными скоростями ( $v_o, v_e$ ) и разными показателями преломления ( $n_o, n_e$ ). В прозрачных кристаллах  $n^2 = \epsilon$  и  $n = \sqrt{\epsilon}$ , если они измерены на одинаковых частотах. От симметрии тензоров  $\epsilon$  зависят формы волновой поверхности - поверхности концов векторов скоростей распространения света в кристалле из точечного источника внутри него (*эллипсоида Френеля*) и поверхности показателей преломления (т. наз. *оптических индикатрис*). Для кубических кристаллов они обе представляют собой сферы, потому что  $\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon_3$  и  $n_1 = n_2 = n_3$ . В кристаллах средней категории  $\epsilon_1 = \epsilon_2 \neq \epsilon_3$  и  $n_1 = n_2 \neq n_3$ , а характеристическая волновая поверхность и указательная поверхность показателей преломления - двойные (рис.276). Оба вида поверхностей являются эллипсоидами вращения вокруг направлений, называемых *оптическими осями*. Таким образом, *сечение эллипсоида Френеля, или оптической индикатрисы, перпендикулярное оптической оси, является круговым*.

*Кристаллы различаются между собой оптическим знаком. Удлиненные эллипсоиды индикатрис характеризуют оптически положительные кристаллы (рис.278, а), и для них  $n_e = N_g$  совпадают с оптической осью.*

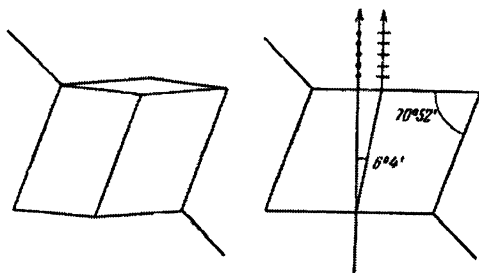


Рис. 275. Двулучепреломление в ромбоэдрическом кристалле кальцита

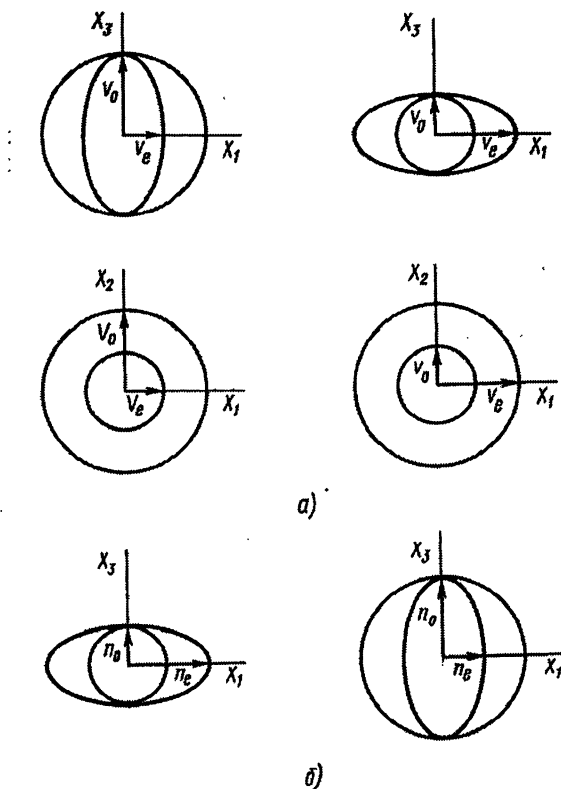


Рис. 276. Сечения эллипсоидов Френеля (а) и оптических индикатрис (б) одноосных кристаллов: слева оптически положительный, справа — оптически отрицательный кристалл

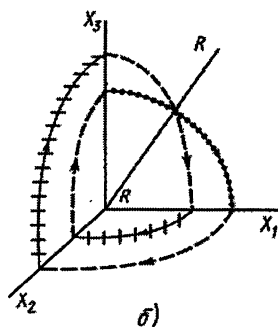
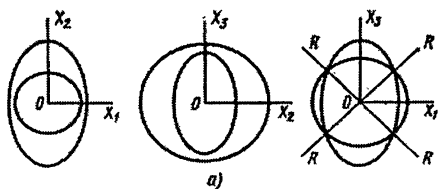


Рис. 277. Сечение волновой поверхности двусных кристаллов координатными плоскостями (а); один квадрант волновой поверхности (б) — показаны направления векторов поляризации лучей

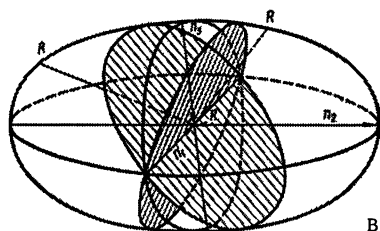
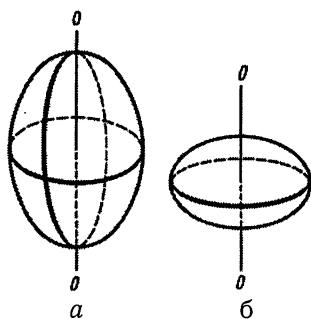


Рис. 278. Оптические индикатрисы одноосных (а, б) и двусных (в) кристаллов

Сплюснутые эллипсоиды индикатрис характеризуют оптически отрицательные кристаллы (рис.278, б), и для них с оптической осью совпадают  $n_e = N_p$ . Оптическая ось оптически одноосного среднесимметричного кристалла всегда совпадает с его осью симметрии высшего порядка, или кристаллографической осью  $Z$ , которая называется главной осью кристалла. Например, оптически положительный кристалл кварца имеет  $n_e = 1.553$ ,  $n_o = 1.544$ ,  $\Delta n = 0.009$ , а оптически отрицательный кристалл кальцита имеет  $n_e = 1.486$ ,  $n_o = 1.658$ ,  $\Delta n = 0.172$ .

На рис.278, в показана оптическая индикатриса оптически двuosного кристалла. Это трехосный эллипсоид или эллипсоид общего вида. Три его главные оси неравны друг другу:  $n_1 \neq n_2 \neq n_3$ , причем для данного кристалла  $n_2 > n_1 > n_3$  вследствие неравенства соответствующих диэлектрических проницаемостей. Тогда  $n_2 = N_g$ ,  $n_1 = N_m$ ,  $n_3 = N_p$ . Если плоскость  $N_p N_m$  поворачивать вокруг вектора  $N_m$  в сторону  $N_g$ , в определенный момент, когда  $N_p$  достигнет равенства  $N_m$ , наступит состояние трансформации эллиптического сечения в круговое. Таких круговых сечений индикатриса очевидно будет иметь два, а поскольку круговое сечение индикатрисы нормально к оптической оси, то кристалл оказывается оптически двuosным. Индикатрисами в виде трехосного эллипсоида обладают низкосимметричные кристаллы. Оба круговых сечения эллипсоида имеют радиусом  $n_m$ . Угол между оптическими осями называется *углом оптических осей*  $2V$  - важная диагностическая характеристика кристаллов, причем берется острый угол между осями. В зависимости от того, какой вектор -  $N_g$  или  $N_p$  является биссектрисой острого угла  $2V$ , двuosные кристаллы также разделяются на соответственно оптически положительные и отрица-

тельные. Для сильно двупреломляющих кристаллов  $tgV = \frac{n_g}{n_p} \sqrt{\frac{n_m^2 - n_p^2}{n_g^2 - n_m^2}}$ ;

для слабо двупреломляющих  $tgV = \sqrt{\frac{n_m - n_p}{n_g - n_m}}$ . В ромбических кристаллах

оси  $N_g$ ,  $N_m$ ,  $N_p$  всегда совпадают с тремя кристаллографическими осями  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ , т.е. - с осями 2 или перпендикулярами к плоскостям симметрии. В моноклинных кристаллах одна из трех осей индикатрисы совпадает с осью 2 или нормалью к плоскости симметрии. Наконец, в триклинных кристаллах оптическая индикатриса располагается безотносительно к кристаллографической ориентации элементов симметрии.

Непараллельный оптическим осям луч света, проходящий через одно- или двuosный кристалл, раздваивается на два луча. Обыкновенный и необыкновенный лучи при этом поляризованы в двух взаимно перпендикулярных плоскостях; *о* луч - в *главной плоскости кристалла* (плоскости луча падения и оптической оси), *е* луч - в перпендикулярной ей плоскости.

Для полной оптической характеристики кристалла необходимо экспериментально установить для кубического кристалла  $n$ , для среднесимметричного  $n_o$  и  $n_e$ , для низкосимметричного —  $n_g, n_m, n_p, 2V$ . Следует иметь в виду, что в зависимости от частоты луча форма эллипсоида оптической индикатрисы может изменяться вплоть до смены оптического знака. Такое явление называется *дисперсией элементов оптической индикатрисы*.

## Методы оптического исследования кристаллов

Метод призмы, полного внутреннего отражения; иммерсионные методы. Отражательная способность и блеск кристаллов. Поляризационный микроскоп. Поляризаторы (призмы Николя). Плеохроизм кристаллов

Обычно показатели преломления определяются следующими методами.

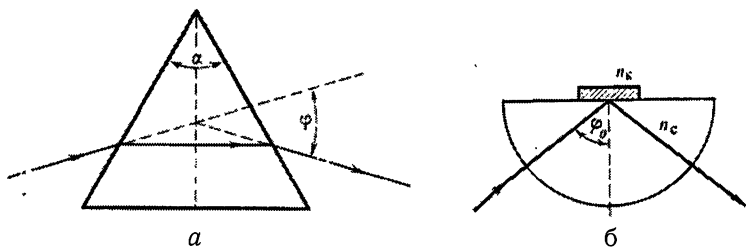


Рис. 279. Методы определения показателей преломления: а) призмы; б) ПВО

а) Метод призмы (рис. 279, а). Из исследуемого кристалла вырезается трехгранная призма с углом  $\alpha$  между двумя боковыми гранями, которые пересекаются вдоль одной из осей индикатрисы. Измерения проводятся в монохроматическом поляризованном свете. Точность определения показателя преломления  $\Delta n = 10^{-4} \div 10^{-5}$ . Расчеты проводятся по формуле:  $n = \sin[(\alpha + \varphi)/2] / \sin(\alpha/2)$ .

б) Метод полного внутреннего отражения (ПВО- момент, когда на границе двух сред при увеличении угла падения луча до определенного значения угол преломления достигает  $90^\circ$ ) используется при помощи прибора *рефрактометра*, на котором можно точно определить угол падения  $\varphi_0$  луча в момент фиксации ПВО от пластинки кристалла, которая размещается на стеклянной полусфере с известным показателем преломления  $n_c$ , большим показателя преломления  $n_k$  кристалла (рис. 279, б). Формула расчета:  $n_k = n_c \sin \varphi_0$ .

в) Иммерсионный метод основан на подборе жидкости с таким же самым показателем преломления, как и у кристалла. Крупинка кристалла помещается в каплю иммерсионной жидкости на предметном стекле и покрывается покровным стеклом, после чего наблюдения проводятся на столике поляризационного микроскопа (рис.280).

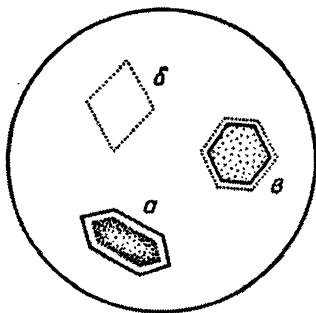


Рис. 280. Кристаллы в иммерсионной жидкости: а)  $n_k > n_p$ ; б)  $n_k = n_p$ ; в)  $n_k < n_p$

При равенстве показателей преломления жидкости и кристалла он утрачивает свои очертания. Если же их показатели преломления разные, очертания кристалла будут тем четче, чем большей будет разница показателей преломления. При этом, если показатель преломления кристалла больше, он будет казаться выпуклым (т. наз. *положительный рельеф*), в противоположном случае — вогнутым (*отрицательный рельеф*). Если показатели преломления кристалла и жидкости близки, вдоль границы кристалла появляется светлая каемка (*полоска Бекке*), которая при подъеме тубуса микроскопа перемещается в сторону вещества с большим показателем преломления. Так, заменяя одну жидкость другой оттяжкой фильтровальной бумагой, подбирается такая, показатель преломления которой равен показателю преломления кристалла. Понятно, что жидкости должны быть бесцветными, химически стойкими и инертными.

При падении луча света на поверхность кристалла часть проходит сквозь него, преломляясь на границе, другая часть отражается от поверхности, и третья — поглощается кристаллом. Сила отражения лучей от поверхности определяет степень его *блеска, или отражательную способность*:

$$R = (n - 1)^2 / (n + 1)^2 \text{ (формула Френеля).}$$

Если кристалл для видимого света непрозрачен, следует учитывать поглощение света веществом:  $R = \frac{(n-1)^2 + n^2 k^2}{(n+1)^2 + n^2 k^2}$ , где  $k$  — коэффициент поглощения.

В Табл. 66 приведены данные, которые связывают блеск кристаллов с их отражательной способностью и показателем преломления. Блеск зависит от спайности кристаллов, характера поверхности граней и характера агрегатов кристаллов. Различают блески *стеклянный, полуметаллический, металлический, алмазный*. Волокнистые агрегаты обладают *шелковистым блеском*, кристаллы с совершенной спайностью — *перламутровым*, а кристаллы с неровным изломом — *жирным*.

Таблица 66

**Отражательная способность и блеск кристаллов**

Кристаллы	R, %	n
Прозрачные:		
а)стеклянный блеск	4-10	1.3-1.9
б)алмазный блеск	10-19	1.9-2.6
Непрозрачные:		
а)стеклянный блеск	2-9	1.3-1.85
б)полуметаллический блеск	19-25	2.6-3.0
в)металлический блеск	>25	>3

Для примера: кристаллы льда ( $H_2O$ ) имеют  $n = 1,309$ ,  $R = 2$ ; флюорита ( $CaF_2$ )  $n = 1.434$ ,  $R = 3.1$ ; кварца ( $SiO_2$ )  $n = 1.544$ ,  $R = 4.5$ ; сфалерита ( $ZnS$ )  $n = 2.37$ ,  $R = 16.5$ ; алмаза ( $C$ )  $n = 2.419$ ,  $R = 17.2$ ; киновари ( $HgS$ )  $n = 2.85$ ,  $R = 23.1$ ; гематита ( $Fe_2O_3$ )  $n = 3.00$ ,  $R = 25.0$ ; антимонита ( $Sb_2S_3$ )  $n = 4.046$ ,  $R = 36.0$ ; молибденита ( $MoS_2$ )  $n = 4.7$ ,  $R = 42.0$ .

Оптические свойства кристаллов исследуются с помощью микроскопа (рис.281, а), снабженного двумя поляризаторами (рис.281,б) и потому названного поляризационным.

Главной частью микроскопа являются два поляризатора в виде т. наз. призм Николя, принцип действия которых показан на рис.281,б.



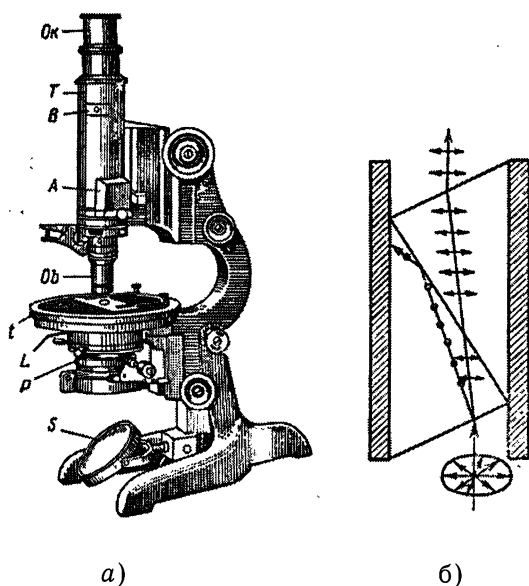


Рис.281. а) поляризационный микроскоп (Ок — окуляр; Т-тубус; В - линза Бертрана; А — подвижной анализатор; Об - объектив; t — столик; L- линза Лазо; Р- поляризатор; S — зеркало); б) ход лучей в призме Николя

### Проходящий свет. Параллельные или скрещенные поляризаторы

Кристалл исландского шпата в виде ромбоэдра разрезается на две части по плоскости, перпендикулярной к одной из его плоскостей симметрии, после чего обе половины склеиваются канадским бальзамом ( $n = 1.54$ ). Обыкновенный луч с большим, чем у бальзама показателем преломления ( $n = 1.658$ ) на границе с бальзамом испытывает ПВО, отклоняется в сторону и поглощается оправой призмы. Необыкновенный луч ( $n = 1.516$ ) свободно проходит через границу и выходит из кристалла плоскополяризованным (рис.281,б). Обычно пользуются системой из двух поляризаторов, первый из которых называется анализатором.

Если теперь через анализатор пропускать обыкновенный луч света, он за анализатором станет плоскополяризованным и сможет пройти через поляризатор только при условии их параллельности (“никили параллельны”). Если

поляризатор повернут вокруг оптической оси системы на  $90^\circ$  (“никили скрещены”), первичный луч полностью погасает (рис.282).

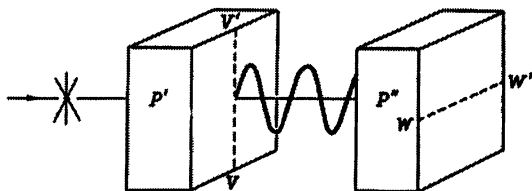


Рис. 282. Работа пары анализатор ( $p'$ ) — поляризатор ( $p''$ );  $V'V'$  и  $W'W'$  — плоскости колебаний плоскополяризованных лучей, которые ими пропускаются

Призмы Николя в кристаллооптической практике после 1932 г. часто заменяют

*поляроидами* — прозрачными пленками с бесконечным числом включений иглообразных кристалликов органических веществ (например, кислый сульфат трииодид хинина  $4C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 3H_2SO_4 \cdot 2HI_3 \cdot xH_2O$ ), которые почти полностью поглощают обыкновенные лучи. Пара поляроидов используется аналогично паре призм Николя.

Поместив кристаллический препарат (толщина препарата как правило не должна превышать десятых долей мм. Т. наз. *петрографические шлифы* — отшлифованные препараты горных пород, вклеенные канадским бальзамом между предметным и покровным стеклом, по толщине не должны превышать 0.02-0.03мм с целью получить интерференционный цвет кварцевых зерен светлосерым) на предметное стекло на поверхности столика микроскопа, он исследуется при вращении столика вокруг оптической оси микроскопа. Наблюдения проводятся в неполяризованном проходящем свете, в параллельном плоскополяризованном с одним поляризатором, или в скрещенных николях, когда кристалл размещается между поляризатором и анализатором (рис.281,а). Без препарата поле зрения в последнем случае будет темным (рис.282). С целью определения оптического знака кристаллов они исследуются в сходящемся свете между двумя линзами (Лазо и Бертрана).

**Плеохроизм.** Естественный цвет кристалла исследуется в проходящем свете (без использования поляризаторов) или с помощью только одного поляризатора. Анализатор остается не вдвинутым в тубус микроскопа. В процессе вращении вместе со столиком микроскопа кристалл благодаря поглощению в той или иной степени изменяет цвет. *Анизотропия поглощения кристаллом плоско поляризованного света называется плеохроизмом.* Явление

плеохроизма — важный диагностический признак кристаллов многих минералов — было открыто Кордые в 1809 г. на минерале кордиерите. Плеохроизм наблюдается только у двусосных или одноосных кристаллов и объясняется неодинаковым поглощением необыкновенных лучей. Обыкновенный луч поглощается во всех направлениях одинаково.

### Определение оптических констант кристалла

Прямое, косое и симметричное погасания. Коноскопия.

Положительное и отрицательное удлинение кристаллов.

Дисперсия показателей преломления и прозрачность

**Погасания.** Кубические кристаллы оптически изотропны. Достаточно повернуть такой кристалл *в скрещенных николях*, чтобы убедиться в том, что он не просветляется при вращении, оставаясь темным при любом положении по отношению к оптической оси микроскопа. Средне- и низкосимметричный кристалл ведет себя аналогично только в случае совпадения его оптической оси с осью микроскопа. В любой другой ориентации они 4-кратно максимально просветляются и после этого полностью погасают в течение одного полного оборота столика микроскопа на  $360^\circ$ . Если такое *погасание* кристалла происходит в моменты параллельности нитям креста окуляра (которые всегда параллельны колебаниям лучей в скрещенных поляризаторах) его прямолинейных очертаний или рисок спайности, оно называется *прямым*. Если кристалл погасает, когда биссектриса угла между рисками спайности или гранями кристалла становится параллельной одной из ниток окуляра, *погасание называется симметричным*. В остальных случаях *погасание — косое* (рис.283). Угол между каким-либо характерным кристаллографическим направлением, например, ребром, и направлением колебаний

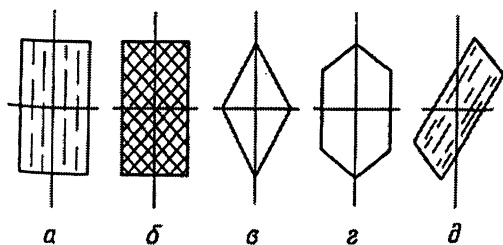


Рис. 283. Типы погасаний кристаллов: а — прямое; б, в — симметричное; г — параллельное и симметричное; д — косое

одного из поляризаторов в момент погасания (николи скрещены) называется *углом погасания* — одна из оптических констант вещества. Характером погасаний определяется симметрия кристаллов. Одноосные призматические кристаллы во всех сечениях, параллельных граням или ребрам соответствующих призм будут иметь прямое или симметричное погасание. То же самое можно сказать о ромбических кристаллах в сечениях, параллельных ребрам призм или трех главных пинакоидов. В моноклинных кристаллах погасание будет прямым лишь в случае, когда ось  $\{010\}$  кристалла с параллельными или перпендикулярными ей ребрами окажется в нормальном к оптической оси микроскопа положении. Особенно ясно просматриваются в скрещенных николях *двойники*, потому что их отдельные индивиды погасают по-разному. Весьма характерной является картина погасания индивидов полисинтетических двойников плагиоклазов в виде чередующихся темных и светлых полос с четкими прямолинейными границами, или калиевых полевых шпатов, где соответствующие индивиды взаимно перпендикулярны и характеризуются размытыми границами.

Для определения осей оптических индикатрис используются т. наз. **компенсаторы** - кварцевый клин или пластинки кристаллов различных минералов, например, гипсовая или мусковитовая (слюда). Они вдвигаются в соответствующее отверстие тубуса микроскопа между объективом и анализатором (см. рис.281) вдоль биссектрисы перекрестия нитей окуляра. Направление осей индикатрисы компенсатора обычно выгравировано на его металлической оправе. Кварцовый клин вырезается и шлифуется таким образом, чтобы угол клина был около  $\frac{1}{2}^\circ$ . Обычно ось  $N_p$  оптической индикатрисы кварца и компенсационных пластинок размещена вдоль длинного ребра, а  $N_g$  — вдоль короткого ребра. Вставив такую пластинку в тубус микроскопа в момент максимального просветления кристалла в скрещенных николях, по цвету интерференционной окраски определяют наименование осей его индикатрисы вдоль пластинки: увеличение окраски (синий или красный цвет) указывает на совпадение одноименных осей индикатрис кристалла и пластинки, уменьшение окраски (желтый или серый цвет) — на компенсацию.

Методом компенсации определяется и сила двупреломления кристалла ( $n_g - n_p$ ). Для этого вращением столика микроскопа устанавливают кристалл на максимальное просветление и вдвигают в щель тубуса кварцевый клин (узким углом треугольника вперед) до появления компенсации (темноты или темносерого цвета). Если этого достичь нельзя, поворачивают столик микроскопа на  $90^\circ$  до второго положения максимального просветления и повторяют операцию с клином. После чего, потихоньку извлекая клин из щели, считают порядок смены интерференционных цветов от момента компенсации до момента полного извлечения клина из тубуса. По полученным данным, используя

соответствующие таблицы (основной из которых является Таблица интерференционных цветов Мишель-Леви), устанавливают разность хода  $\Delta$ . С учетом известной толщины шлифа или препарата по этой разности хода, пользуясь той же таблицей, устанавливают силу двупреломления. Приблизительно ее можно определить на основе отнесения интерференционной окраски кристалла к одной из 6 групп по В.Б.Татарскому. Среди них первая группа обладает очень слабым двупреломлением ( $n_g - n_p < 0.005$ ), а шестая — самым сильным ( $n_g - n_p > 0.180$ ).

**Исследование кристаллов в сходящемся свете (коноскопия).** Для определения оптического характера (знака) кристалла пользуются *сходящимся светом*. Сходящийся пучек лучей получаем при вводе между поляризатором и кристаллом под столиком микроскопа линзы Лазо (рис.281). Интерференционная картина в этом случае наблюдается без окуляра или с вводом в тубус линзы Бертрана (рис.281). Если исследуется сечение *одноосного кристалла*, перпендикулярное к оптической оси, **в скрещенных николях** наблюдаем коноскопическую фигуру в виде *темного креста*, который пересекается рядом концентрических кругов по всему полю зрения (рис.284,а). Ветви креста параллельны плоскостям колебаний обоих поляризаторов. Если оптическая ось кристалла отклоняется от оптической оси микроскопа, перекрестье креста смещается из центра поля зрения вплоть до момента его исчезновения, когда наблюдаются только горизонтальная или вертикальная балки креста. В случае исследования среза *двуосного кристалла*, перпендикулярного биссектрисе острого угла оптических осей, в поле зрения изображается коноскопическая фигура в виде набора овальных изохром (т. наз. овалов Кассини), которые пересекаются двумя темными *изограми* гиперболической формы (рис.284,б).

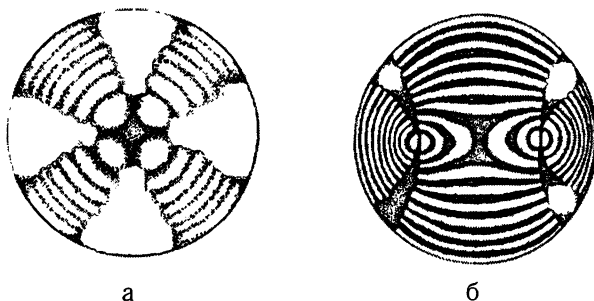


Рис. 284. Фигуры оптических осей в коноскопии одноосных (а) и двуосных (б) кристаллов

На рис.285,286 показаны методы коноскопического определения оптического знака кристаллов с помощью кварцевого клина для одноосных и двuosных кристаллов соответственно. Принцип определения - в наблюдении направления движения интерференционных колец при введении клина в отверстие тубуса микроскопа. **Если при вдвигании клина** поперек оси тубуса **кольца** от перекрестья балок креста **одноосного** кристалла или биссектрисы острого угла оптических осей **двуосного** кристалла **движутся навстречу движению клина**, - исследуемый **кристалл** является **положительным**, **если движение колец сопровождается движением клина** - **кристалл - отрицательный**.

Анизотропные кристаллы неизометрической формы различают по способу размещения в них индикатрисы: длинной осью  $N_g$  вдоль удлинения кристалла (*положительное удлинение*, рис.287,а), или короткой осью  $N_p$  вдоль его удлинения (*отрицательное удлинение*, рис. 287,б). На рисунке 287,а  $N_g$  в кристалле положительного удлинения компенсируется  $N_p$  компенсатора - гипсовой пластинки, потому что красный цвет первого порядка пластинки снижается до желтого.

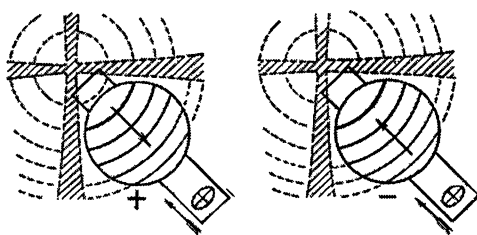


Рис. 285. Определение оптического знака одноосного кристалла с помощью кварцевого клина

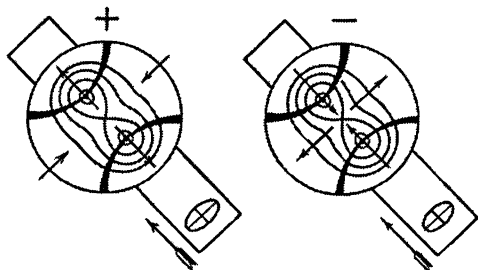


Рис.286. Определение оптического знака двuosного кристалла с помощью кварцевого клина

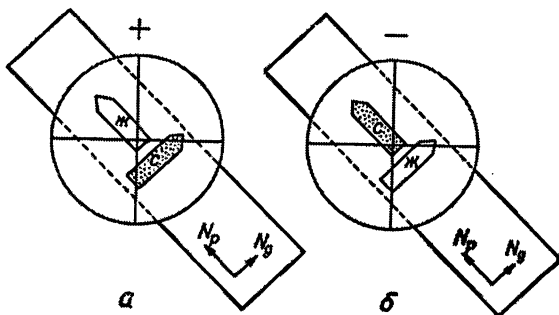


Рис. 287. Определение удлинения кристалла с помощью компенсатора

На рис.287,б наоборот  $N_p$  кристалла отрицательного удлинения суммируется с  $N_p$  компенсатора с повышением цвета до синего.

Первичный пучок света, попадая на кристалл, частично отражается и частично поглощается, оставшаяся часть выходит из кристалла. Соотношение интенсивности этого луча с интенсивностью первичного называется **пропусканием** и обозначается долями единицы или в процентах. Каждое вещество обладает своим собственным спектром пропускания и прозрачно только в пределах определенного участка длин волн (частот) первичного луча. Этот участок характеризует **прозрачность вещества** в определенном интервале частот. На рис.288 показан перечень некоторых материалов, важных для оптической техники, с соответствующими интервалами прозрачности. Напомним, что диапазон видимого света ограничивается длинами волн 400-760нм.

Одними из главнейших оптических свойств являются дисперсионные характеристики показателя преломления в области прозрачности, показанные на рис.289.

Все кривые на рис.289,б имеют две ветви — левая длинная -участок *нормальной дисперсии*, где  $dn/d\lambda > 0$ , и показатель преломления с частотой растет, и правая короткая - участок *аномальной дисперсии*, где  $dn/d\lambda < 0$ , и показатель преломления с частотой уменьшается.

Учитывая области прозрачности кристаллов в определенных частях спектра, из них изготавливаются призмы и окна спектральных приборов, поляризаторы, интерференционно-поляризационные фильтры, компенсаторы и т.п.. Для УФ области это кристаллы LiF, NaCl,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ; для ближней ИК - кварц до 4 мкм, корунд до 6мкм, для далекой ИК -GaAs до 15, NaCl, KCl, AgCl, TlCl, TlBr, TlI до 30, Si и Ge до 25-30, CdS и ZnS до 35-40 мкм.

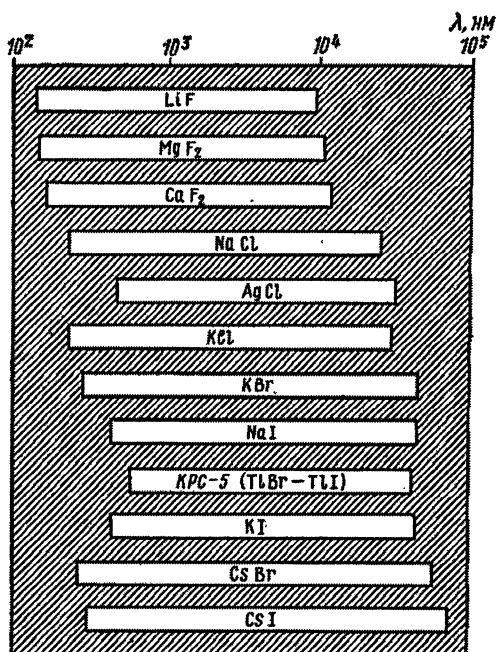


Рис.288. Диапазоны спектральной прозрачности кристаллов некоторых материалов

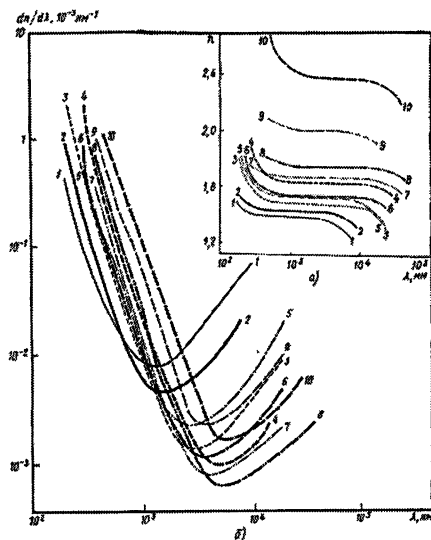


Рис.289. Зависимости  $n(\lambda)$  (а) и  $dn/d\lambda$  (б) для некоторых веществ (1-LiF; 2-CaF<sub>2</sub>; 3-KCl; 4-KI; 5-NaCl; 6-KBr; 7-CsBr; 8-CsI; 9-AgCl; 10-Tl(Br,I)-"KPC")



Все *оптические свойства кристаллов полностью обосновываются электронным состоянием атомов соединений и их структурой*. Выше была показана прямая зависимость величины показателя преломления от наличия крупных анионов и определенных катионов и от плотности вещества. Последнее хорошо аргументируется сравнением показателей преломления разных полиморфных модификаций (Табл.67).

Таблица 67

**Корреляция показателей преломления с плотностью кристаллов полиморфных модификаций**

Модификация		d, г/см <sup>3</sup>	$\bar{n}$
низкотемпературный SiO <sub>2</sub>	тридимит	2.26	1.471
	кристобалит	2.32	1.486
	кварц	2.65	1.549
Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	андалузит	3.15	1.639
	силлиманит	3.23	1.666
	дистен	3.60	1.720
CaCO <sub>3</sub>	кальцит	2.72	1.572
	арAGONит	2.94	1.632
TiO <sub>2</sub>	анатаз	3.84	2.524
	брукит	3.95	2.637
	рутил	4.24	2.760

Среди силикатов показатель преломления тем меньший, чем больше тетраэдров [SiO<sub>4</sub>] содержится в радикале соединения. Поэтому островные силикаты обладают наибольшими показателями преломления (оливин и гранаты соответственно 1.70 и 1.74-1.80), после чего по мере уменьшения их числа идут цепочечные пироксены, ленточные амфиболы (1.65-1.70) и слоистые слюды (1.60). Вообще слоистые структуры обычно имеют отрицательное двупреломление при размещении слоев перпендикулярно главной оси симметрии (типы CdI<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub> и MgCl<sub>2</sub>). Большими значениями двупреломления обладают оптически отрицательные одноосные кристаллы соединений со слоистой структурой, основным алгоритмом строения которой являются молекулярные комплексы типа CO<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub>, ClO<sub>3</sub>, AsS<sub>3</sub>, SbS<sub>3</sub> и т.д.. Одноосные положительные, как правило цепочечные, кристаллы имеют структурные цепочки параллельно главной оси кристалла. Например, для цепочечной структуры рутила  $n_g = 2.903$ ,  $n_p = 2.616$ ,  $\Delta n = +0.287$ , для киновари  $n_g = 3.201$ ,  $n_p = 2.854$ ,  $\Delta n = +0.347$ , для каломели Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  $n_g = 2.650$ ,  $n_p = 1.970$ ,  $\Delta n = +0.680$ , для селе-

на  $n_g = 4.040$ ,  $n_p = 3.000$ ,  $\Delta n = +1.040$ . Островные структуры с объемными тетраэдрами  $\text{SiO}_4$ ,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{BO}_4$  имеют значительно меньшие значения двупреломления (в пределах 0.004-0.04). Наименьшими значениями двупреломления обладают каркасные структуры (у кварца 0.009). Наличие (ОН) групп в структурах соединений резко уменьшает двупреломление, что обуславливается поляризующим действием ионов водорода на атомы кислорода: для  $\text{MgCl}_2$   $\Delta n = -0.085$ , для  $\text{Mg}(\text{OH})_2$   $\Delta n = +0.021$ .

Если гантелеподобные молекулы, такие как  $\text{O} = \text{C} = \text{O}$  в структуре  $\text{CO}_2$ , размещаются в пространстве ячейки без преимущественной ориентации, двупреломление вообще исчезает, и кристалл становится оптически изотропным.

## Нелинейно-оптические явления

### Когерентность. Волновой синхронизм. Нелинейная эффективность

Электромагнитная волна обычного света активно воздействует на электроны атомов вещества, в результате чего в нем возникают диполи. Колебания диполей в свою очередь индуцируют вторичные электромагнитные поля. Коэффициентом пропорциональности между поляризуемостью вещества и напряженностью поля является показатель преломления, величина которого зависит от состава и структуры вещества. Но в результате появления оптических квантовых генераторов (ОКГ — лазеров) как источников сверхмощного излучения появились многочисленные нелинейные отклики, которые искажают линейные зависимости обычных оптических явлений. Во-первых, в этом случае возникает нелинейная поляризация второго (и высших) порядка, пропорциональная квадрату напряженности поля. Она вызывает удвоение частоты излучения, параметрическое излучение, суммирование частот и т.п. Наибольшим распространением среди активных сред ОКГ пользуются кристаллы рубина ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  с примесями хрома) с длиной волны излучения  $\lambda = 0.69\text{мкм}$ , иттрий-алюминиевые гранаты (ИАГ -  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ )  $\lambda = 1.06\text{мкм}$ , неодимовые стекла,  $\lambda = 10.6\text{мкм}$ , He-Ne смеси ( $\lambda = 11.5\text{мкм}$ ) и пр.

Особый случай дисперсии света, который характеризуется наличием в кристалле направлений т. наз. *волнового синхронизма*, может быть реализован в материале под действием только лазерного излучения. Особенности этого излучения являются направленность и очень низкая расходимость, а основным отличием - *когерентность*, т.е. согласованное протекание колебательных процессов, выявляющееся при их суммировании. Колебания когерентны, если разность их фаз остается постоянной во времени и пространстве, даже при переменной напряженности:

$E(t) = A \cos(\omega t + \varphi)$ , где  $A$  - амплитуда,  $\omega$  - частота,  $\varphi$  - фаза,  $t$  - время.

Амплитуда результирующего колебания

$$A_{\text{рез.}} = [A_1^2 + A_2^2 + 2A_1A_2\cos(\varphi_1 - \varphi_2)]^{1/2}$$

изменяется в пределах от  $A_1 + A_2$  до  $A_1 - A_2$  в зависимости от разности фаз  $\varphi_1 - \varphi_2$ .

Когерентное излучение от разных частей источника или от разных источников способно к интерференции. *Степень когерентности* характеризуется ее *длиной* — расстоянием, на котором сохраняется когерентность колебаний, и случайные изменения разности фаз еще не достигают  $\pi$ . У газового лазера длина когерентности достигает нескольких километров.

Дисперсия обычного света в призме иллюстрирует зависимость показателя преломления от частоты (фиолетовые лучи с большим показателем преломления более высокочастотны, чем красные), и эти эффекты линейны. Однако, для лазерного излучения они нелинейны, потому что его волны не могут распространяться как независимые, ибо очень существенным становится взаимодействие между ними. Взаимодействие параллельных лазерных лучей разной частоты приводит к перекачке энергии. Дело в том, что напряженность поля лазерного излучения достигает  $10^7$  В/см в отличие от обычного света с напряженностью 1-10 В/см. При попадании лазерного луча в вещество его волна с напряженностью  $E$  и частотой  $\omega$  возбуждает в кристалле волну поляризации с напряженностью  $P$  и удвоенной частотой  $2\omega$ , которая распространяется с той же скоростью. Эта волна поляризации  $P(2\omega)$  генерирует световую волну  $E(2\omega)$ , которая вследствие дисперсии распространяется с другой скоростью. На выходе из кристалла

$E_1(\omega)$  и  $E_2(2\omega)$  интерферируют, если  $n_1(\omega) = n_2(2\omega)$ . Это явление называется **волновым синхронизмом**.

Волна поляризации разлагается в ряд по степеням действующего электромагнитного поля  $E$ :

$$P = \{\chi E + \chi E^2 + \theta E^3 + \dots\} = P_{\text{лин.}} (= \epsilon \chi E) + P_{\text{нел.}},$$

где  $\chi$ ,  $\theta$  - нелинейные восприимчивости среды, характеризующие нелинейные эффекты соответствующих порядков. При этом  $\chi \sim 1/E$ ,  $\chi \sim 1/E^2$ ,  $\theta \sim 1/E^3$ . Напомним при этом, что  $\epsilon = n^2$ .

Таким образом, в нелинейной среде, которую представляет собой кристалл под действием лазерного излучения, возможна *генерация гармоник, в частности, второй*. Генерация второй гармоники (ГВГ) описывается поляризацией среды  $P_i(\omega) = \chi_{ijk}(\omega, \omega_1, \omega_2)E_j(\omega_1)E_k(\omega_2)$ , или

$$P_i^{2\omega} = \epsilon \sum d_{ijk}^{2\omega} E_j^\omega E_k^\omega,$$

где  $i, j, k = 1, 2, 3$ , а  $d_{ijk}^{2\omega}$  - коэффициент квадратичной нелинейности, который описывается тензором 3 ранга. Этому коэффициенту соответствует тензор нелинейной восприимчивости  $\chi_{ikl}$ :

$$P_i = \chi_{ikl} E_k E_l.$$

Для кристаллов всех симметрий кроме триклинных и моноклинных вдоль  $Z$   $d_{ijk}^{2\omega} = \chi_{ijk}/2$ .

Если взаимодействуют между собой волны с кратными частотами ( $\omega$  - основная частота,  $2\omega, 3\omega, \dots, p\omega$  - гармоники), то реализуется перекачка энергии из основной волны в гармонику. Но волны разных частот движутся с разными скоростями (на участке нормальной дисперсии показатель преломления с частотой увеличивается, а на участке аномальной дисперсии — уменьшается), т.е. имеем перегибы — максимумы (рис.290).

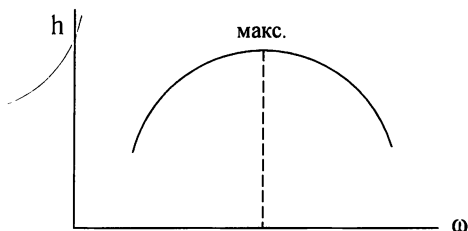


Рис. 290. Перегиб (максимум) частоты между участками аномальной и нормальной дисперсий

Когда максимумы показателей преломления основной волны и гармоники совпадают, начинается перекачка энергии. Вторая гармоника, получающая энергию от основного излучения через волну поляризации, реализуется в кристалле на расстояниях  $l$ , при которых разность фаз между этими волнами  $\Delta\phi$  остается меньшей чем  $\pi/2$ . Это и есть величина *когерентной длины кристалла*:  $l_{\text{кор.}} = \lambda_0/4(n_2^{2\omega} - n_1^\omega)$ , где  $n_2$  - показатель преломления волны второй гармоники,  $n_1$  — показатель преломления основной волны. Если  $n_2^{2\omega} - n_1^\omega \cong 0.01 - 0.001$ , тогда  $l_{\text{кор.}} \cong 10^{-3}\text{м}$ . Чем больше двупреломление кристалла, тем меньше его длина когерентности. В анизотропном кристалле можно найти такое направление, вдоль которого разность в скоростях обыкновенной и необыкновенной волн компенсируется. В этом направлении происходит *синхронизация частот*, когда  $n_o^\omega = n_e^{2\omega}$  (рис. 291).

Это равенство называется условием волнового синхронизма (рис.292). Луч лазера частотой  $\omega$  вдоль направления ОР в кристалле вызывает в нем волну поляризации  $P^{2\omega}$  удвоенной частоты, которая возбуждает электромагнитное излучение с той же частотой  $2\omega$  в фазе с волной поляризации. Луч ОР с углом  $\phi$  синхронизма является образующей конуса лучей, которые расходятся из вершины по точкам пересечения сферической поверхности  $n_o^\omega$  и эллипсоидальной  $n_e^{2\omega}$ . Синхронизм возможен, если  $(n_o^{2\omega} - n_o^\omega) < (n_o^\omega - n_e^\omega)$ .

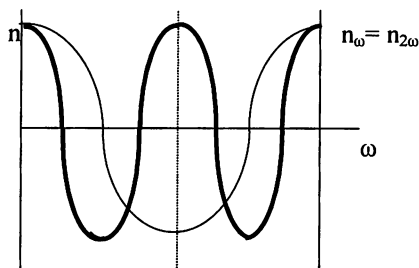


Рис.291. Фазовый синхронизм

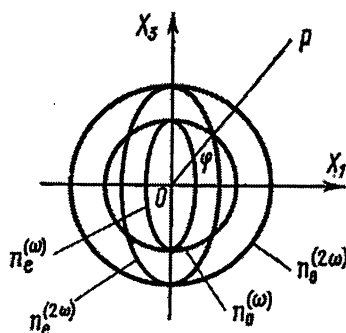


Рис.292. Сечение  $XZ$  оптических индикатрис анизотропного оптически положительного кристалла.  $OP$ -направление синхронизма под углом  $\varphi$  к оптической оси

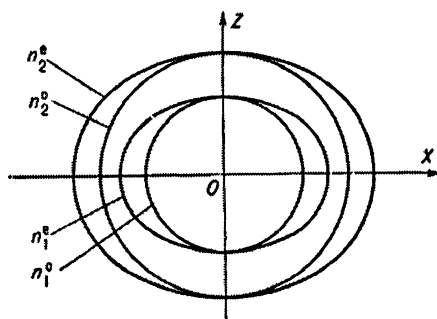


Рис. 293. Сечение поверхностей показателей преломления кварца. Силы двуупре-  
ломления недостаточно для возникновения синхронизма

Из рис. 293 очевидно, что в кварце волновой синхронизм невозможен, потому что поверхности показателей преломления основного излучения и второй гармоники не пересекаются. На кристаллах КДП достигнута перекачка 20% энергии излучения рубинового лазера и получено 300-кратное усиление интенсивности первичного луча.

На принципе волнового синхронизма создаются т. наз. *параметрические генераторы и усилители света*, когда луч лазера с длиной волны 1.06 или 0.69 мкм трансформируется кристаллом в луч с половинной длиной волны 0.53 или 0.35 мкм соответственно. Прохождение через кристалл лучей с двумя разными частотами при их *оптическом смещении* даст на выходе луч с суммарной частотой.

Уравнение  $P_i = d_{ijk}^{2\omega} E_k$  имеет оператором тензор 3 ранга  $d_{ijk}$  с числом компонент 27. Поскольку напряженность поля  $E_{jk} = E_{kj}$ , число компонент с учетом симметрии снижается до 18:

$$\begin{vmatrix} d_{111} & d_{122} & d_{133} & d_{123} & d_{131} & d_{112} \\ d_{211} & d_{222} & d_{233} & d_{223} & d_{231} & d_{212} \\ d_{311} & d_{322} & d_{333} & d_{323} & d_{331} & d_{312} \end{vmatrix}$$

Воспользовавшись сокращенной матричной записью, получим:

$$\begin{array}{c|cccccc} & E_1 & E_2 & E_3 & E_4 & E_5 & E_6 \\ \hline P_1 & d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ P_2 & d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ P_3 & d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{array} \quad . \text{ Т.е. } d_{24} = d_{232} = d_{223}.$$

Нелинейная восприимчивость КДП  $\chi_{36} = 6 \cdot 10^{-9}$  СГСЕ принята за единицу измерений. Тогда, например, для  $\text{BaTiO}_3$   $\chi_{15} = 35$ ;  $\chi_{33} = 14$  (0.69 мкм); для  $\text{LiNbO}_3$   $\chi_{31} = 11.9$ ;  $\chi_{22} = 6.3$  (0.69 мкм); для  $\text{GaAs}$   $\chi_{14} = 490$  (0.69 мкм) = 580 (1.06 мкм).

Высокими значениями коэффициентов квадратичной нелинейности обладают материалы с высокими показателями преломления (темные кристаллы), потому что

$$d \cong (n^2 - 1)^3.$$

Для оценки нелинейной эффективности материала используется соотношение Робинсона ( $d^2/n^3$ )  $\cdot 10^{23} \text{ м}^2/\text{В}^2$  (таблица 68).

Таблица 68

## Нелинейная эффективность материалов

	Материал ( $\lambda=10.6$ мкм)							
	SbSI	Te	CdGeAs <sub>2</sub>	CdGeP <sub>2</sub>	GaSe	AgGaSe <sub>2</sub>	Se	AgGaS <sub>2</sub>
$d^2/n^3$	913	125	125	38	30	20	16	3

Кристаллы, предназначенные для использования в оптически-нелинейных устройствах, таких как оптические умножители частот, генераторы разностных или суммарных частот, параметрические усилители и генераторы света, преобразователи сигналов и изображений, должны удовлетворять определенным требованиям. Основные из них — ацентричность кристаллической структуры, значительные величины компонентов тензоров квадратичной нелинейной восприимчивости, высокие значения двупреломления, позволяющие удовлетворить условия фазового синхронизма, прозрачность в широком спектральном диапазоне, хорошее оптическое качество кристаллов, устойчивость к объемному или поверхностному разрушению в активных средах, механическая и лучевая прочность и др.

**Вращение плоскости поляризации**

Природная оптическая активность кристаллов и гирация.

Угол удельного вращения. Псевдоизотропные материалы

Если пластинку кварца вырезать нормально к оптической оси, в скещенных николях она неожиданно не станет погасать полностью при любом повороте около оси. Для полного ее затемнения необходимо на некоторый угол повернуть один из поляризаторов. Такую *способность вращать плоскость поляризации монохроматического света некоторыми веществами, которую называют **оптической активностью или гирацией***, открыл Араго в 1811 г. Вращение плоскости поляризации объясняется как закручивание линейно поляризованного луча, который можно представить в виде ленты (рис.294). Плоскополяризованная волна в кристалле разлагается на две волны, поляризованные по кругу, с разными скоростями распространения и разными направлениями вращения. На выходе из кристалла обе волны сливаются в одну, снова плоскополяризованную, но право-или левовращающую в зависимости от того, которая из них имела большую скорость в кристалле.

Внутри оптически активного кристалла такая лента образует двухходовой винт. Перевернув пластинку на столике микроскопа другой стороной, картина не изменится. Статистически в природе одинаково часто встречаются

кристаллы как лево-, так и правовращающие. Правыми кристаллами кварца называются такие, на которых грани трапецоэдра (затемненные на рис.295) находятся справа от грани  $m$  призмы, если грань  $R$  ромбоэдра развернута к наблюдателю. В качестве меры вращательной способности кристаллов принята *угловая величина удельного вращения  $\alpha$  (град/мм)*, т.е. угол, на который кристалл толщиной 1мм вращает плоскость поляризации. Эта главная характеристика оптически активных кристаллов зависит от частоты излучения, температуры и химического состава вещества. Зависимость  $\alpha = f(\lambda)$  называется дисперсией вращения. Например, кристалл  $\text{NaClO}_3$  на 397 мкм имеет  $\alpha=7.2$ , на 527 мкм — 3.9 и на 687мкм - 2.3 град/мм. При нормальной дисперсии удельное вращение увеличивается с уменьшением длины волны. Значительно реже имеет место аномальная дисперсия вращения. Таблица 69 иллюстрирует зависимость угла удельного вращения от химического состава вещества. Так, на длине волны 687 мкм киноварь  $\text{HgS}$  имеет  $\alpha=325$  град/мм, в то время как кварц  $\text{SiO}_2$  на той же длине волны имеет  $\alpha=15.9$  град/мм.

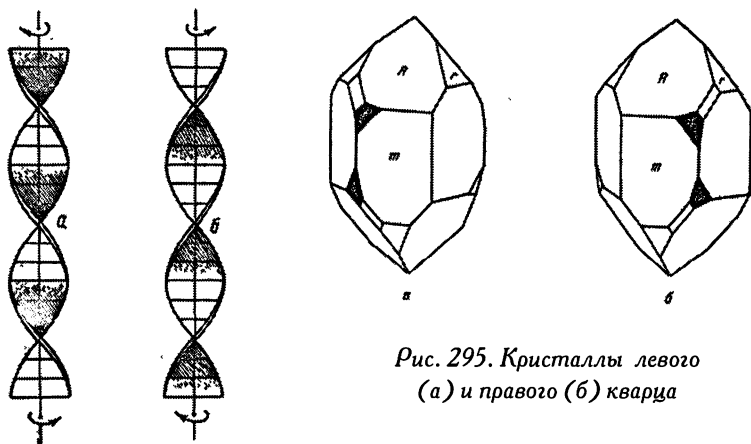


Рис. 295. Кристаллы левого (а) и правого (б) кварца

Рис.294. Модель вращения плоскости поляризации:  
а) вправо; б) влево

Таблица 69

Удельное вращение некоторых кристаллов, град/мм на 389.3 мкм

$\text{NaIO}_3$	$\text{SiO}_2$ (кварц)	$\text{KLiSO}_4$	$\text{NaClO}_3$	$\text{NaBrO}_3$
$23^\circ 18'$	$21^\circ 67'$	$3^\circ 26'$	$3^\circ 08'$	$2^\circ 10'$



Вращение плоскости поляризации света может реализоваться не только кристаллами, но и жидкостями (открыто на скипидаре Био, 1815г.). Согласно его закону

$$\varphi = \alpha l / c,$$

где  $\varphi$ -угол вращения плоскости поляризации,  $\alpha$ - удельная гирация,  $l$ -мощность слоя жид- кости,  $c$ -концентрация активного вещества в растворе. Для кристаллов  $\varphi = \alpha l$ . Био также сформулировал эмпирическое правило дисперсии вращения:

$$\varphi = \lambda^{-2}.$$

Общеизвестна такая способность раствора сахара, благодаря которой, используя приборы сахариметры, можно определять концентрацию соответствующих растворов. Но часто активные кристаллы при растворении теряют свою активность. Так, плавленый кварц не обладает оптической активностью. Таким образом, причину оптической активности обуславливает структура вещества в целом, а не строение отдельных его молекул.

Наряду с естественной оптической активностью в некоторых кристаллах гирация может возникать или изменяться под действием электромагнитного поля (Фарадей, 1848), и тогда явление называют *электрогирацией*. Оптическая активность описывается аксиальным тензором 2 ранга  $g_{ij}$  (в отличие от полярного тензора диэлектрической проницаемости), который связывает угол вращения плоскости поляризации  $\varphi$  с направлением пучка света, задаваемым вектором  $\vec{E}$ :  $\varphi = g_{ij} K_j$ . Электрогирация описывается уравнением:

$$g_{ij} = \pm \gamma_{ijk} E_k,$$

где  $\gamma_{ijk}$  — аксиальный тензор 3 ранга, аналогичный пьезомодулю для энантиоморфных классов кристаллов. Для кубических кристаллов компоненты тензора гирации  $g_{11} = g_{22} = g_{33} = \alpha \lambda n / \pi$ . Характеристической гирационной поверхностью кубических кристаллов является сфера, любое направление по диаметру которой - вращающее, а такие поверхности кристаллов других симметрий обладают разнообразной формой. На рис.296 для примера показана гирационная поверхность кристаллов  $AgGaS_2$  симметрии  $42m$ .

Способностью гирации обладают кристаллы 18 ацентричных классов симметрии — 11 энантиоморфных (1, 2, 222, 3, 32, 4, 422, 432, 6, 622, 23) и 7 неэнантиоморфных ( $m$ ,  $mm2$ ,  $\bar{4}$ ,  $42m$ ,  $3m$ ,  $4mm$ ,  $6mm$ ). Исключение составляет центросимметричный кристалл  $PbMoO_4$  симметрии  $4/m$ . На нем также была экспериментально показана электрогирация под действием поля при распространении луча вдоль оптической оси. Причем, при возрастании мощности поля угол вращения увеличивался, а при перемене знака поля направление вращения также изменялось. Причиной явления считается очень высокая способность к поляризации ионов свинца.

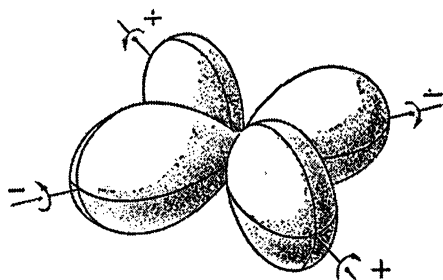


Рис. 296. Гиращионная поверхность кристалла  $\text{AgGaS}_2$  симметрии  $\bar{4}2m$ . Очевидно, что луч света вдоль оси  $X$  кристалла имеет левое вращение с максимальным углом, а вдоль оси  $Y$  — соответственно правое. Направления вдоль  $Z$  и вдоль биссектрисы угла  $XY$  — неактивны

Заметим, что дисперсия угла вращения в области прозрачности может изменяться в широких пределах вплоть до смены знака вращения. Этот эффект реализуется на длине волны т. наз.  $\epsilon$ -изотропной точки, на которой дисперсионные ветви обыкновенного и необыкновенного лучей пересекаются, и кристалл имеет единственный показатель преломления по всем направлениям (рис.296.1).

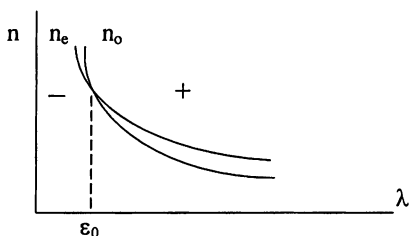


Рис. 296.1. Изотропная точка: длинноволновая область — кристалл положительный, коротковолновая — кристалл отрицательный

Оказалось, что на этой длине волны  $\epsilon_0$  кристалл в параллельных поляризаторах, ориентированный оптической осью по направлению поляризации одного из них, пропускает очень узкую полосу излучения, а в скрещенных поляризаторах — эту же полосу поглощает. На этом принципе основано изготовление интерференционно—поляризационных узкополосных фильтров с полушириной пропускания до нескольких  $\text{\AA}$  (рис.297). Пропускание лимитируется толщиной пластинки кристалла и его углом удельного вращения на длине волны изотропной точки. Максимально эффективными являются

материалы с наиболее крутой дисперсионной веткой в области  $\Delta n=0$ , т. е. с наибольшими значениями  $\Delta n/\Delta \lambda$ . В Табл.70 собран перечень материалов с изотропной точкой, из которых наиболее интересны кристаллы  $\text{CuAlSe}_2$ , имеющие  $\epsilon_0=0.53$  мкм, т. е. — вторая гармоника излучения ИАГ-лазера с длиной волны 1.06мкм.

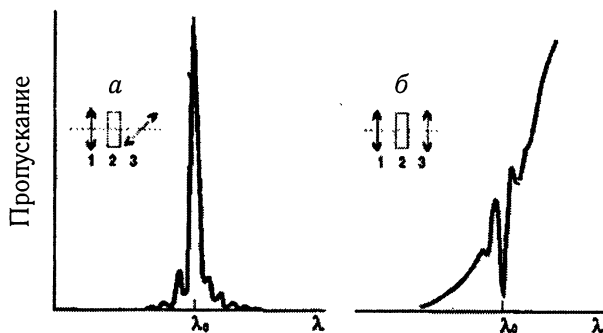


Рис. 297. Спектральная характеристика системы ПКА (поляризатор-кристалл-анализатор) на кристалле с изотропной точкой в скрещенных (а) и параллельных (б) поляризаторах

Таблица 70

Материалы с изотропной точкой (комнатная температура)

Соединение	Длина волны $\lambda_0$ , мкм	Структурный тип
$\text{MgF}_2$	0.1194	Рутил
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.1426	Корунд
$\text{ZnS}$	0.3400	Вюртцит
$\text{ZnO}$	0.3960	Вюртцит
$\text{CdGa}_2\text{S}_4$	0.4872	Тиогаллат
$\text{AgGaS}_2$	0.4974	Халькопирит
$\text{CdSnP}_2$	0.5145	Халькопирит
$\text{CdS}$	0.5230	Вюртцит
$\text{CuAlSe}_2$	0.5300	Халькопирит
$\text{CuGaS}_2$	0.6400	Халькопирит
$\text{CdSe}$	0.7100	Вюртцит
$\text{AgGaSe}_2$	0.8100	Халькопирит

## Электрооптический эффект

### Линейный и квадратичный эффект. Полуволновое напряжение. Электрооптическое качество

Электрооптическим эффектом (эоэ) называется деформация оптической индикатрисы под действием электрического поля. Если  $\varepsilon = n^2$ , то показатель преломления, изменяясь в поле, изменяет как диэлектрическую проницаемость  $\varepsilon$ , так и диэлектрическую непроницаемость  $\eta = 1/\varepsilon$ . Поле трансформирует изотропный кубический кристалл в оптически одноосный, а поле, непараллельное оптической оси одноосного кристалла, трансформирует его в двуосный. Компоненты тензора диэлектрической непроницаемости  $\eta_{ij}$  называются поляризационными константами кристалла  $a_{ij}$ :

$$a_{ij} = 1/\varepsilon_{ij} = 1/n^2.$$

Под действием поля поляризационные константы получают некоторый прирост  $\Delta a_{ij}$ .

$$\Delta a_{ij} = r_{ijk} E_k + R_{ijkl} E_k E_l,$$

где  $E_k, E_l$  — векторы напряженности поля; первое слагаемое выражает *линейный электрооптический эффект* (Поккельс, 1894), второе — *квадратичный электрооптический эффект* (Керр, 1880). Прирост  $\Delta a \sim E$  для линейного ЭОЭ, или  $\Delta a \sim E^2$  — для квадратичного. В матричной форме записи уравнение  $\Delta a_{ij} = r_{ijk} E_k$  имеет вид

	$E_1$	$E_2$	$E_3$
$\Delta a_1$	$r_{11}$	$r_{12}$	$r_{13}$
$\Delta a_2$	$r_{21}$	$r_{22}$	$r_{23}$
$\Delta a_3$	$r_{31}$	$r_{32}$	$r_{33}$
$\Delta a_4$	$r_{41}$	$r_{42}$	$r_{43}$
$\Delta a_5$	$r_{51}$	$r_{52}$	$r_{53}$
$\Delta a_6$	$r_{61}$	$r_{62}$	$r_{63}$

, где  $\Delta a_1 = \Delta a_{11}, \Delta a_6 = \Delta a_{21}$ .

Линейный эоэ реализуется только в кристаллах пьезоэлектрических классов (за исключением 432, где все компоненты тензоров равны 0). Тензор  $r_{ijk}$  — полярный 3 ранга. Его компоненты могут быть измерены только на “закороченном” кристалле ( $E = \text{const}$ ), так как на эоэ могут влиять изменения  $\varepsilon$  под действием поля за счет деформаций, вызванных попутным обратным пьезоэлектрическим эффектом. Это весьма существенно для сегнетоэлектриков. При сегнетоэлектрическом ФП имеет место скачек значения  $r_{ijk}$ . Квадратичный эоэ характеризуется тензором 4 ранга  $R_{ijkl}$  и имеет место в кристаллах любой симметрии, а также в полярных жидкостях и газах. Если принять  $E_i E_i = E_i^2$ ,

$E_2 E_2 = E_2^2, \dots, E_1 E_2 = E_2 E_1 = E_6^2$ , тогда этот тензор 4 ранга согласно своей симметрии вместо 81 компоненты имеет лишь 36:

	$E_1^2$	$E_2^2$	$E_3^2$	$E_4^2$	$E_5^2$	$E_6^2$
$\Delta a_1$	$R_{11}$	$R_{12}$	$R_{13}$	$R_{14}$	$R_{15}$	$R_{16}$
$\Delta a_2$	$R_{21}$	$R_{22}$	$R_{23}$	$R_{24}$	$R_{25}$	$R_{26}$
$\Delta a_3$	$R_{31}$	$R_{32}$	$R_{33}$	$R_{34}$	$R_{35}$	$R_{36}$
$\Delta a_4$	$R_{41}$	$R_{42}$	$R_{43}$	$R_{44}$	$R_{45}$	$R_{46}$
$\Delta a_5$	$R_{51}$	$R_{52}$	$R_{53}$	$R_{54}$	$R_{55}$	$R_{56}$
$\Delta a_6$	$R_{61}$	$R_{62}$	$R_{63}$	$R_{64}$	$R_{65}$	$R_{66}$

Эффект реализуется изменением поляризационных констант, пропорциональных квадрату приложенного поля (или поляризации), за счет влияния поля на заряды диэлектрика.

В переменном электрическом поле частотой  $f$  вследствие квадратичного эоэ оптические свойства кристалла изменяются с удвоенной частотой  $2f$ , поскольку  $\epsilon = n^2$ . Значение индуцированного двупреломления пропорционально напряженности поля  $E$ . Разность хода лучей  $n_o$  и  $n_e$   $\Delta = d\Delta n/\lambda$ , где  $d$  — толщина кристалла. Учитывая, что  $E = U/d$  ( $U$  — разность потенциалов),

$$\Delta = \frac{n_o^3 r U}{\lambda}.$$

Важной характеристикой кристалла является т. наз. **полувольтное напряжение**  $U_{\lambda/2}$ , необходимое для создания полувольтной разности хода  $\Delta = n_o - n_e = \lambda/2$ .

Электрооптическое качество кристаллов оценивается показателем  $F = r^2 n^7 / \epsilon$ . В табл.71 даны примеры характеристик некоторых эо кристаллов, а в табл.72 — показатели эо качества.

**Электрооптические кристаллы** применяются как оптические затворы, модуляторы света для передачи информации с использованием лазерных лучей (световая связь, светодальномеры, кинозвукозапись, цветное многоканальное телевидение, поляриметры, в сверхскоростной фото- или киносъемке), узкополосные фильтры (от долей  $\text{\AA}$  до сотен  $\text{\AA}$ ), дефлекторы и т.п.

Таблица 71

Электрооптические характеристики кристаллов

Кристалл	ТГС	$r \cdot 10^8 \text{ CGSE}$	$U_{\lambda/2}(\lambda=5461 \text{ \AA}), \text{ кВ}$
Кварц, $\text{SiO}_2$	32	$r_{11} = 0.59$	~33

NaClO <sub>3</sub>	23	$r_{41} = 1.19$	200
ZnS	$\bar{4}3m$	$r_{41} = 5.0$	~10
CuCl	$\bar{4}3m$	$r_{41} = 18.4$	6.2
Уротропин, C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub>	$\bar{4}3m$	$r_{41} = 5.1$	~15
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	$\bar{4}2m$	$r_{63} = -30$	~8
KD <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	$\bar{4}2m$	$r_{63} = -70$	3.4
LiNbO <sub>3</sub>	3m	$r_{22} = -19$	2.8
Ba <sub>2</sub> NaNb <sub>5</sub> O <sub>15</sub>	mm2	$r_{33} \sim 180$	1.7
Sr <sub>0.75</sub> Ba <sub>0.25</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	4mm	$r_{33} \sim 4000$	0.05

Таблица 72

Показатели преломления и качество некоторых электрооптических кристаллов

Кристалл	n	F
GaAs	3.3	7.5
AgGaS <sub>2</sub>	2.5	6.2
ZnGeP <sub>2</sub>	3.15	5.5
Ag <sub>3</sub> AsS <sub>3</sub>	2.7-3.0	5.2
CuGaS <sub>2</sub>	2.5	0.7

## Акустооптический эффект

Упругооптический эффект. Дифракция Рамана-Ната и дифракция Брэгга. Акустооптическая эффективность  $M_2$ .  
Затухание ультразвука

*Акустооптическим эффектом* называются оптические явления на периодических неоднородностях среды, которые обуславливаются упругими деформациями при прохождении через нее ультразвука. Такие периодические чередования неоднородностей действуют как дифракционная решетка, изменяющая направление светового луча. В электрическом поле световой волны в кристалле возникают механические напряжения, пропорциональные квадрату поля волны (*электрострикция*). При этом реализуется *упругооптический эффект* — изменение показателей преломления среды под действием упругих деформаций:

$$\delta n = \frac{1}{2}(pn^3S),$$

где  $n$  — показатель преломления;  $S$  — величина деформации;  $p$  — упруго-оптический коэффициент, который описывается тензором 4 ранга и характеризует изменения поляризационных констант  $\Delta a_{ij}$  в зависимости от механической напряженности  $\Gamma_{kl}$  под действием звуковой волны:

$$\Delta a_{ij} = p_{ijkl} \Gamma_{kl}.$$

При одновременном распространении света и звука в среде возникает до-бавочная электрическая поляризация, пропорциональная полям деформации и света. Эта поляризация является источником рассеянного (дифрагированного) излучения. Если частоты света и звука обозначить  $\omega$  и  $\Omega$ , то дифрагированное излучение будет иметь суммарную  $\omega + \Omega$  или разностную  $\omega - \Omega$  частоту.

Акустооптические эффекты (аоэ) бывают двух видов: дифракция Рамана-Ната и дифракция Брэгга (рис.298). Участок взаимодействия света и звука в направлении распространения дифрагированного луча называется длиной взаимодействия  $L$ . Если звук низкочастотный, его длина волны  $\Lambda$ , а длина волны света  $\lambda$ , и  $\Lambda \gg \lambda$ . Тогда  $2\pi\lambda L / (\pi\Lambda^2) < 1$ , и наблюдается дифракция Рамана-Ната. При этом возникает несколько дифракционных максимумов, и дифракционный угол будет максимальным, если направление луча света параллельно плоскости УЗ волны. Для максимума порядка  $m$  дифракционный угол  $\theta_m = \arcsin(m\lambda/\Lambda)$ .

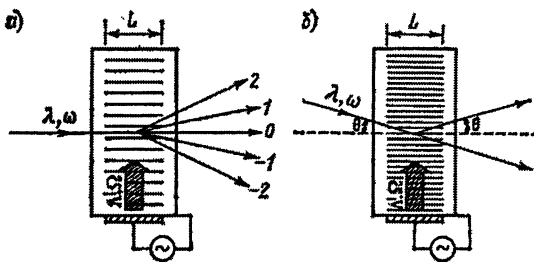


Рис. 298. Дифракция Рамана-Ната (а) и Брэгга (б) при аоэ

Если действуют высокие акустические частоты, когда  $\Lambda^2 < \lambda L$  и  $2\pi\lambda L / (\pi\Lambda^2) \geq 4\pi$ , реализуется дифракция Брэгга. В этом случае отражается только луч света, который составляет угол  $\theta$  с фронтом УЗ волны. Т. е. свет может отклоняться на угол  $2\theta$  от первичного направления. Этот *угол Брэгга* получается из соотношения  $\sin\theta = \lambda/(2\Lambda)$ .

При этом коэффициент отражения достигает почти 100%, что аргументирует практические применения эффекта. Отклонение света при дифракции Брэгга происходит только в первый порядок. Интенсивность дифракционного луча возрастает с ростом упругооптических констант, длины взаимодействия и интенсивностей света и звука:

$$I_{\text{дифр.}} = p^2 L_{\text{зн.}}^2 I_{\text{сп.}}$$

Длина взаимодействия  $L_0$ , на которой световой пучек полностью отклонится за счет дифракции, описывается выражением:  $L_0 = \lambda_0 / p n^3 S_0 = \lambda_0 / 2 \delta n$ .

Это означает, что вся энергия первичного излучения сосредотачивается в том же направлении при удвоенной длине взаимодействия. При интенсивности звука  $1 \text{ Вт/см}^2$  эта длина на  $\lambda = 0.63 \text{ мкм}$  составляет  $12.5 \text{ см}$  для кварца,  $3.3 \text{ см}$  для молибдата свинца ( $\text{PbMoO}_4$ ) и  $0.5 \text{ см}$  для парателлуриата ( $\text{TeO}_2$ ).

Угол отклонения дифрагированного света при брэгговской дифракции определяется длиной волны звука. Поэтому, изменяя частоту звука, можно управлять дифрагированным пучком света. Изменением же амплитуды звуковой волны регулируется его интенсивность. Заметим, что диапазон звуковых частот ограничивается сверху:

$$f_{\text{макс}} = 2V_{\text{зв.}} / \lambda_{\text{св.}}$$

На длине волны лазера  $0.63 \text{ мкм}$   $f_{\text{макс}}$  для воды  $5 \text{ ГГц}$ , для кварца —  $18 \text{ ГГц}$ , для корунда —  $35 \text{ ГГц}$ . Определенным образом изменяя характеристики звука и света (частота, фаза, интенсивность, поляризация), можно управлять всеми параметрами дифрагированного луча. Такой способ акустооптического управления лучем света лежит в основе работы *ао дефлекторов и сканеров* для отклонения луча в заданном направлении и для непрерывной развертки луча. Изменением интенсивности звука регулируется распределение энергии между первичным и дифрагированным лучами, что используется в работе *ао модуляторов*.

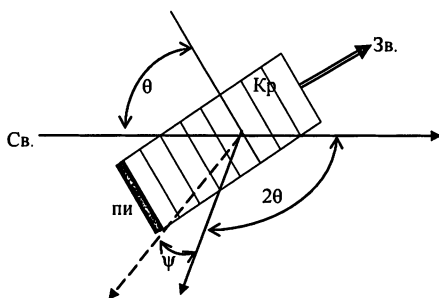


Рис. 299. Акустооптическая ячейка.  $\theta$  - брэгговский угол;  $2\theta$  - угол отклонения луча света;  $\psi$  - угловое перемещение луча света;  $\pi$  - пьезоизлучатель

Кристаллы для *ао* применений должны быть прозрачными на соответствующих частотах света и слабо поглощать звук. Наиболее распространенными *ао* средами являются вода,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{PbMoO}_4$ ,  $\text{GaP}$ ,  $\text{TeO}_2$ , халькогенидные стекла, сложные халькогенидные и галогенидные соединения. При выборе соответствующих сред пользуются **формулой акустооптической эффективности материала**  $M_2$ :



$$M_2 = \frac{n^6 p^2}{\rho V^3},$$

где  $\rho$  - плотность,  $V$  - скорость звука. Низкие скорости звука вызывают большие задержки на единицу длины кристалла (линии задержки) и позволяют уменьшать его размерные характеристики. Кроме того, скорость продольных звуковых волн  $V_{\text{прод.}} \approx \sqrt{T_{\text{плавл.}}/\bar{A}}$ , где  $\bar{A}$  - усредненная атомная масса вещества. Таким образом, для ао применений лучше подходят "тяжелые" но легкоплавкие материалы.

Поглощение звука на рабочей частоте называется **затуханием**  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{\gamma^2 \omega^2 k T}{\rho V^5},$$

где  $\gamma$  - константа Грюнайзена,  $\omega$  - частота,  $k$  - коэффициент теплопроводности. Верхняя граница  $\alpha = 1$  ДБ/мкс. К сожалению, требование низкой скорости звука для  $M_2$  и малого затухания противоречат друг другу, поэтому приходится решать конкретные вопросы оптимизации материалов для конкретных задач. Единицей измерения качества материала обычно используют значение  $M_2$  кварца =  $1.51 \cdot 10^{-15} \text{ с}^3/\text{кг}$ .

В Табл. 72.1 собраны некоторые акустооптические характеристики сложных халькогенидных материалов, а на рис.300 показаны диапазоны их прозрачности наряду с другими материалами.

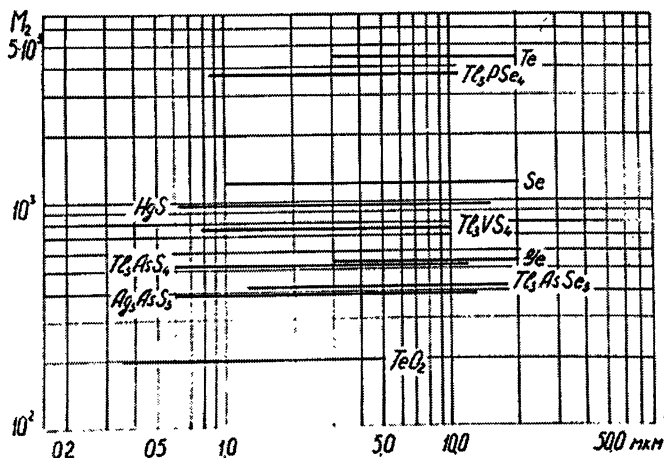


Рис. 300. Акустооптическое качество и диапазоны прозрачности некоторых материалов

Параметры некоторых акустооптических материалов

Соединение	$V_s \cdot 10^3 \text{ м/с}$	$\alpha(30 \text{ МГц})$	$M_s$	$\bar{n}$	$\rho, \text{ кг/м}^3$
$\text{Ti}_3\text{PSe}_4$	2.2	0.12	1370	2.90	6.55
$\text{TeO}_2 (l/s)$			793/35		
$\text{Ti}_3\text{VS}_4$	2.5	0.14	750	2.93	6.62
$\text{Ti}_3\text{AsS}_4$	2.25	0.02	525	2.80	6.20
$\text{Ti}_3\text{AsSe}_3$	1.21	0.07	416	3.20	7.83
$\text{Ag}_3\text{AsS}_3$	2.6		300	2.88	5.57

$l$  — продольная поляризация луча

$s$  — поперечная поляризация луча

Одним из важнейших материалов из них является  $\text{Ti}_3\text{VS}_4$  благодаря нулевому температурному коэффициенту задержки.

## Упругие свойства кристаллов

Закон Гука. Жесткость и податливость. Константы упругих свойств - модуль Юнга, коэффициент Пуассона, постоянные Ламе. Сжимаемость. Пьезооптический эффект

Кристаллы под действием механических напряжений испытывают деформации. Но они являются *возвратными*, если значения напряжений не превышают определенных пределов, называемых *границами упругости*. Упругость твердых тел в области малых деформаций ( $\epsilon \ll 1\%$ ) регламентируется *законом Гука*: деформация тела под действием силы пропорциональна этой силе. После окончания действия силы упругие деформации и напряжения снимаются, и форма тела восстанавливается. Соответствующие тензорные величины имеют следующий вид:

$$\epsilon_{ij} = s_{ijkl} T_{kl} \quad \text{или} \quad T_{ij} = c_{ijkl} \epsilon_{kl},$$

где  $T$  - напряжения,  $\epsilon$  - деформации. Поскольку  $\epsilon$  и  $T$  - симметричные тензоры 2 ранга,  $c$  и  $s$  являются симметричными тензорами 4 ранга. Величины  $c$  и  $s$  характеризуют упругие свойства тел, соответственно  $c$  - *жесткость или константу упругости*,  $s$  - *податливость (или упругая податливость) или модуль упругости*. Тело деформируется тем больше, чем больше его податливость или меньше его упругость. Для двух разных по свойствам тел имеем:  $\epsilon_1/\epsilon_2 = c_2/c_1 = s_1/s_2$ .

Если тензоры 4 ранга симметричны ( $s_{ijkl} = s_{jikl}$ ;  $s_{ijkl} = s_{ijlk}$ ), они обладают только 36 независимыми компонентами без учета симметрии. Однако, коэф-

коэффициенты  $s$  и  $s$  симметричны также и относительно пар индексов:  $s_{ijkl} = s_{klij}$ , и тогда число независимых компонент сокращается до 21. В матричной записи:

$$T_m = c_{mn} r_n; \quad r_m = s_{mn} T_n.$$

Таким образом, индексы, например, 1223, 2123, 1232 и 2312 можно обозначить как 46, заменив 23 на 4 и 12 на 6 (правило девятки). Отсюда получаем матричные обозначения:

$$\begin{aligned} s_{mn} &= s_{ijkl} \text{ (если } m \text{ и } n = 1, 2, 3); \\ s_{mn} &= 2s_{ijkl} \text{ (если } m \text{ или } n = 4, 5, 6); \\ s_{mn} &= 4s_{ijkl} \text{ (если } m \text{ и } n = 4, 5, 6). \end{aligned}$$

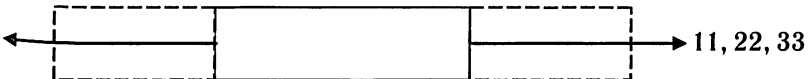
Как видим, матричная запись существенно уменьшает число слагаемых правой части главного уравнения  $r_{ij} = s_{ijkl} T_{kl}$ , но вызывает необходимость вводить дополнительные сомножители 2 или 4.

В результате матрицу  $s_{ijkl}$  записываем как матрицу  $s_{mn}$ :

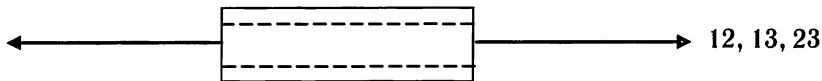
$$\begin{array}{c|cccccc} & T_1 & T_2 & T_3 & T_4 & T_5 & T_6 \\ \hline r_1 & S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} & S_{15} & S_{16} \\ r_2 & S_{21} & S_{22} & S_{23} & S_{24} & S_{25} & S_{26} \\ r_3 & S_{31} & S_{32} & S_{33} & S_{34} & S_{35} & S_{36} \\ r_4 & S_{41} & S_{42} & S_{43} & S_{44} & S_{45} & S_{46} \\ r_5 & S_{51} & S_{52} & S_{53} & S_{54} & S_{55} & S_{56} \\ r_6 & S_{61} & S_{62} & S_{63} & S_{64} & S_{65} & S_{66} \end{array}.$$

Примеры трансформации матричных обозначений в тензорные:  $r_2 = s_{23} T_3$  означает  $r_{22} = s_{2233} T_{33}$ ;  $r_3 = 2s_{34} T_4$  означает  $r_{33} = 2s_{3332} T_{32}$ ;  $r_6 = 4s_{65} T_5$  означает  $r_{66} = 4s_{2113} T_{13}$  и т.п..

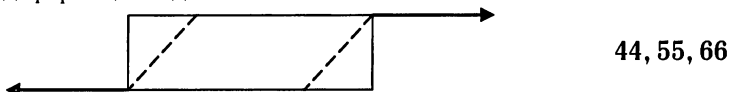
Несколько слов о физическом смысле компонент тензоров. Компоненты тензора упругой податливости  $s_{11}$ ,  $s_{22}$  и  $s_{33}$  связывают нормальные — растягивающие или сжимающие напряжения с параллельными им деформациями продольного удлинения (растяжения-сжатия). Они всегда положительны ( $>0$ ).



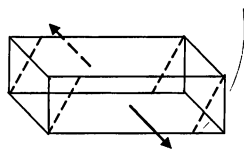
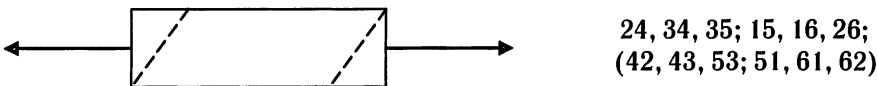
Компоненты  $s_{12}, s_{13}, s_{23}$  ( $s_{21}, s_{31}, s_{32}$ ) характеризуют связь между нормальными напряжениями и деформацией поперечного сжатия (растяжения). Они отрицательны ( $< 0$ ).



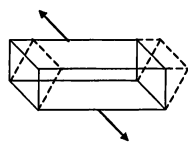
Компоненты  $s_{44}, s_{55}, s_{66}$  связывают напряжения сдвига с параллельной деформацией сдвига:



Другие компоненты характеризуют промежуточные состояния



14, 25, 36;  
(41, 52, 63)



45, 46, 56;  
(54, 64, 65)

Никакими операциями симметрии нельзя достичь нулевых значений всех компонент тензоров  $s$  и  $c$ , но число независимых компонент с симметрией уменьшается. По симметрии упругих свойств все материалы разделяются на 10 групп. Первые три из них объединяют соответственно три сингонии низкосимметричных кристаллов: 21, 13 и 9 независимых компонент. Среднесимметричные кристаллы имеют от 7 до 5 компонент, а кубические — три компоненты. Обычная изотропная среда имеет 2 компоненты (нормальную и сдвиговую).

Для изотропного тела  $c = 1/s$ , однако для анизотропного — компоненту тензора  $s_{ijkl}$  нельзя получить просто как  $1/c_{ijkl}$ . В этих случаях используются специальные правила преобразования тензоров. Для кубических кристаллов пользуются не самими коэффициентами, а их выражениями с определенным физическим смыслом. Например, степень сопротивления деформации, обусловленной гидростатическим давлением (объемная упругость или сопротивление сжатию), обозначают  $K = (c_{11} + 2c_{12})/3$ ; степень сопротивления

деформации, вызванной напряжением, приложенным к площадке (110) в направлении [110] обозначается как  $C' = (c_{11} - c_{12})/2$ ; а к площадке (100) в направлении [010] как  $C = c_{44}$ . Для ОЦК структур  $C' = 0$ . Обычно используют следующие соотношения жесткости и податливости:  $s_{11} + 2s_{12} = 1/(c_{11} + 2c_{12})$ ;  $s_{11} - s_{12} = 1/(c_{11} - c_{12})$ ;  $s_{44} = 1/c_{44}$ . Для кубических кристаллов  $c_{44} = c_{12}$ , для анизотропных  $c_{44} = c_{23}$ ,  $c_{55} = c_{31}$ ,  $c_{66} = c_{12}$ ,  $c_{56} = c_{14}$ ,  $c_{64} = c_{25}$ ,  $c_{45} = c_{36}$  (это т. наз. *соотношения Коши* для кристаллов с центральными силами взаимодействия между сферически симметричными частицами, расположенными в центрах симметрии структуры). Соотношения Коши хорошо удовлетворяются для ионных кристаллов, особенно тех, у которых ковалентная или металлическая составляющие минимальны. Для ковалентных кристаллов и интерметаллидов соотношения Коши не удовлетворяются.

Соотношение  $C/C' = A$  называется *фактором анизотропии*. Для изотропного тела  $A = 1$ .

Для характеристики упругих свойств кристаллов удобно пользоваться определенными **константами**:

*модуль Юнга* (или модуль продольной упругости)  $E$  - соотношение механического напряжения в известном направлении и величины деформации в нем; *модуль объемной упругости* (или модуль всестороннего сжатия)  $K$  - соотношение равномерного всестороннего сжатия и относительного изменения объема; *коэффициент Пуассона*  $\nu$  - соотношение деформации поперечного сжатия и деформации продольного растяжения при соответствующих механических напряжениях; *модуль сдвига*  $\mu$  - соотношение напряжения сдвига и деформации сдвига;

Для изотропного тела две из трех таких констант модулей упругости ( $E$  и  $\nu$  или  $\lambda$  и  $\mu$ ) являются независимыми, из них  $\lambda$  и  $\mu$  называются *константами Ламе*. Все постоянные связаны между собой такими соотношениями:

$$E = \frac{\mu(3\lambda + 2\mu)}{\lambda + \mu}; \nu = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)}; K = \lambda + 2\mu/3 = \frac{E}{3(1 - 2\nu)}; \mu = \frac{E}{2(1 + \nu)}.$$

Стоит заметить, что для изотропных тел  $s_{11} = 1/E$ ,  $s_{12} = -\nu/E$ ,  $2(s_{11} - s_{12}) = 1/\mu$ ,  $c_{11} = 2\mu + \lambda$ ,  $c_{12} = \lambda$ .

Для анизотропной среды в любом направлении  $X'_3$   $E = 1/s'_{3333}$ , где  $s'_{3333} = C_{31}C_{33}C_{3k}C_{3l}s_{ijkl}$  и  $C_{31}, C_{33}, C_{3k}, C_{3l}$  - направляющие косинусы оси  $X'_3$  относительно кристаллографической системы координат,  $s_{ijkl}$  - главные коэффициенты, отнесенные к этой системе. Коэффициент Пуассона для анизотропной среды означает степень бокового сжатия, параллельного  $X_h$ , что вызывает

растяжение, параллельное  $X_k$ :  $v_{hk} = s_{hk}/s_{kk}$ . *Объемное сжатие*  $\Delta = \Delta V/V = -p/s_{iikk}$ , а *объемная сжимаемость*  $s_{iikk} = -\frac{\Delta}{p}$ , где  $p$  - гидростатическое сжатие.

*Линейная сжимаемость*  $\beta$  - относительное уменьшение длины некоторого отрезка в кристалле под действием на него единичного гидростатического давления:  $\beta = s_{iikk} n_i n_j$ , где относительное изменение длины отрезка в каком-либо направлении  $p(n_1, n_2, n_3)$  обозначается  $g_j n_j$ .

Для примера приводим модули упругости некоторых изотропных материалов: для стали  $E = 2 \cdot 10^6$ , меди -  $0.9 \cdot 10^6$ , алюминия -  $0.75 \cdot 10^6$ , гранита -  $0.8 \cdot 10^6$  кгс/см<sup>2</sup>. Для тех же материалов  $\mu = 8 \cdot 10^5$ ,  $4 \cdot 10^5$ ,  $2.7 \cdot 10^5$  и  $3 \cdot 10^5$  кгс/см<sup>2</sup> соответственно.

Указательные поверхности обычно строятся только для одного какого-нибудь модуля Юнга.

Уместно напомнить, что *пьезооптический эффект* - изменение оптических свойств кристалла под действием механического напряжения. Изменение знака механического напряжения меняет знак индуцированного двупреломления наряду с изменением поляризационных констант:  $\Delta a_{ij} = p_{ijkl} r_{kl}$  ( $p$  - упругооптический коэффициент);  $\Delta a_{ij} = \pi_{ijkl} t_{kl}$  ( $\pi$  - пьезооптический коэффициент).

## *Взаимосвязь физических свойств и явлений в кристаллах*

Разнообразные свойства кристаллов, как правило, связаны между собой. Поэтому под влиянием внешних воздействий обычно возникает не одно явление, а несколько, и при этом они влияют друг на друга. Например, действие только электрического поля  $E$  на кристалл вызывает в нем и электрическую поляризацию, и электрострикцию, и электрооптический эффект, и обратный пьезоэффект. Механические воздействия вызывают деформации, пьезоэлектрический и пьезооптический эффекты. Нагревание обуславливает не только тепловое расширение, а и определенные напряжения с деформациями, пьезоэффекту сопутствует пьезоэффект и т.п. Таким образом, одно и то же явление может быть обосновано различными влияниями. Что считать влиянием или воздействием, а что - возникающим явлением, зависит от условий эксперимента, но связь между ними всегда реализуется проявлением определенного свойства. В процессе экспериментов довольно сложно подобрать такие условия, при которых появляется возможность одни явления отделить от других, основные от сопутствующих. Даже значения одних и тех же свойств, исследованных в разных температурных условиях, могут существенно различаться. Поэтому необходимо добиваться выполнения исследований в равновесных

термодинамических условиях, т. е. достаточно быстро для предотвращения теплообмена с окружающей средой. На рис.301 показана схема взаимосвязи некоторых равновесных физических свойств кристаллов. Обозначения:  $T$  - температура,  $S$  - энтропия,  $c$  - теплоемкость ( $dS = cdT/T$ ; все показатели - скаляры, или тензоры нулевого ранга); напряженность  $E$  - электрического поля,  $D$  - поля индукции (это векторы - тензоры 1 ранга);  $t$  и  $r$  - тензоры 2 ранга. Все эффекты описываются тензорами, ранги которых равны суммам рангов тензоров соответствующих слагаемых. Например,  $10$  - упругость описывается тензором 4 ранга, поскольку  $t$  и  $r$  - тензоры 2 ранга, или 6-пьезоэффект описывается тензором 3 ранга, т.к.  $t$  и  $D$  - тензоры 2 и 1 рангов.

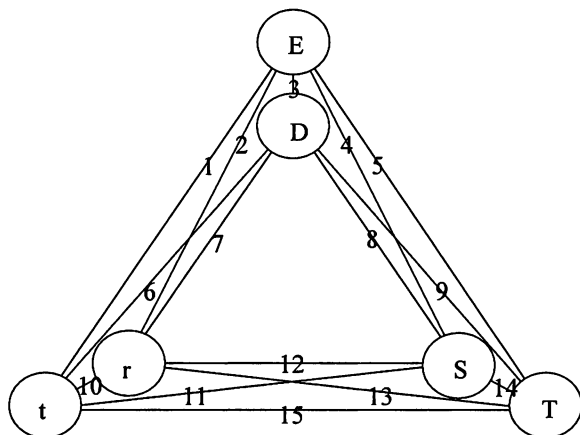


Рис. 301. Схема взаимосвязи равновесных физических свойств кристаллов. Эффекты: 1- электромеханический; 2- обратный пьезоэффект; 3- диэлектрическая проницаемость; 4-электрокалорический эффект; 5- электротермический эффект; 6- пьезоэлектрический эффект; 7- электрострикция; 8- теплота поляризации; 9- пьезоэффект; 10- упругость; 11- пьезокалорический эффект; 12- теплота деформации; 13- тепловое расширение; 14- теплоемкость; 15- термоупругий эффект

Для типичного диэлектрика - несегнетоэлектрика, не обладающего проводимостью, полупроводниковыми и магнитными свойствами, оценка типичных значений вышеприведенных свойств при комнатной температуре коррелирует с конкретными данными для кварца (Табл.73).

## Свойства х-среза кварца

				Кварц		
	t	E	T	t	E	T
г	s	d	$\alpha$	$1.28 \cdot 10^{-11}$	$2.25 \cdot 10^{-12}$	$1.43 \cdot 10^{-5}$
D	d	$\epsilon$	$\gamma$	$2.25 \cdot 10^{-12}$	$4 \cdot 10^{-11}$	0
S	$\alpha$	$\gamma$	c/T	$1.43 \cdot 10^{-5}$	0	$6.5 \cdot 10^3$

Поскольку кварц не обладает пьезоэлектрическими свойствами,  $\gamma = 0$ .

### Систематика полупроводников и диэлектриков по дефицитности-избыточности

Нормальные, дефицитные и избыточные соединения.

Коэффициенты дефицитности-избыточности, их физический смысл. Зависимость физических свойств соединений от степени дефицитности или избыточности.

Выбор материалов с заранее заданными свойствами на основе коэффициентов дефицитности-избыточности

Отбор веществ для того или иного назначения базируется на корреляции их свойств с некоторыми желательно количественными характеристиками, лежащими в основе соответствующей систематики этих материалов. Обычно материалы классифицируют по структурным типам (сфалерит, галит, перовскит и т.д.). Однако, неудобства, обусловленные их многообразием, перечеркивают преимущества такой классификации. Более удобной выявляется простая классификация на основе состава соединений (например,  $A^1B^7$ ,  $A^3B^5$ ,  $A^1B^3C_2^6$  и т.п.), недостатком которой является слабая информативность. Удобна классификация алмазоподобных или тетраэдрических соединений Партэ, в основу которой положена валентная электронная концентрация (ВЭК), причем этот отряд веществ делится на 3 группы - нормальных (ВЭК = 4,  $A^2B^6$ ,  $A^3B^5$ ,  $A^2B^4C_2^5$ ), дефицитных (ВЭК > 4,  $A_2^3B_3^6$ ,  $A^3B^5C_4^6$ ) и избыточных (ВЭК < 4,  $A_3^2B_2^5$ , ) соединений. Дефицитными (а точнее орбитально-дефицитными) соединения называются потому, что для размещения всех валентных электронов их атомов не хватает  $np^3$  электронных орбиталей для всех  $n$  атомов, электронная емкость каждого из которых не превышает 4. Поэтому лишние электроны вынуждены размещаться на несвязывающих орбиталях.



Запишем в общем виде формулу дефицитного соединения как  $Q_n O_p R_m$ , где нуль с подстрочным индексом  $p$  показывает число катионных вакансий на формульную единицу соединения. Тогда соотношение  $(n+m)/p = y$  покажет число атомов в структуре, которым соответствует одна вакансия или направленные к ней 4 несвязывающих электронных орбитали. При этом  $y = 4(\text{ВЕК} - 4)$ . Чем меньше эта величина, тем более дефицитным будет соединение. В этом смысле элементы V - VIII групп Периодической системы могут рассматриваться как соединения с собственными вакансиями:  $O_5$ ,  $O_26_4$ ,  $O_37_4$ ,  $O_48_4$ . Действительно, кремний и германий не имеют вакансий в структурах. Для пниктогенов характерны слоистые структуры с зонтичной координацией атомов и к. ч. = 3, где на 4 пятивалентных атома приходится одна вакансия или 4 несвязывающих орбитали - по одной на атом, - направленных в сторону границы слоя. Для халькогенов с характерными цепочечными структурами к. ч. = 2, т. е. на 2 атома конфигурации  $s^2p^4$  приходится по 2 связывающих (вдоль цепи) и по 2 несвязывающих (поперек цепи) орбитали. В молекулярной структуре галогенов каждый атом с к. ч. = 1 имеет одну связывающую и три несвязывающих орбитали, а атомы благородных газов связывающими орбиталями вообще не располагают.

Учитывая вышесказанное, представляется плодотворным, оттолкнувшись от взглядов Партэ, разработать такую систематику веществ, построенных преимущественно из  $s$ - и  $p$ -элементов, т. е. полупроводниковых и диэлектрических соединений, в основу которой может быть положено электронное состояние атомов компонентов, обуславливающее силу химической связи между ними. Но в самой систематике электронное состояние должно быть представлено количественно и желательно в виде какого-нибудь одного числового коэффициента, который бы носил существенную информационную нагрузку относительно межатомного взаимодействия. Такими числами как раз и могут служить коэффициенты дефицитности ( $\gamma$ ) или избыточности ( $\gamma'$ ). Коэффициент дефицитности показывает соотношение количеств несвязывающих и связывающих валентных электронов атомов соединений. Коэффициент избыточности показывает, какую часть составляют свободные  $s$ ,  $p$ -орбитали от их общего количества. Ниже дается вывод соответствующих коэффициентов и их физический смысл.

Сопоставим 3 соединения с общей формулой  $Q_n R_m$ : избыточное  $Na_2S$ , нормальное  $CdS$  и дефицитное  $Ga_2S_3$ :



$$\text{ВЭК} = \frac{ne_Q + me_R}{n+m} \text{ (эл./ат.):}$$

$$\frac{2+6}{3} = 2.67$$

$$\frac{2+6}{2} = 4$$

$$\frac{6+18}{5} = 4.8$$

ВЭК, «приведенная» к 4

$$= \frac{ne_Q + me_R}{n+m-p} = \frac{2+6}{3-1} = 4$$

( $p$ -количество избыточных катионов по отношению к анионам)

$$= \frac{ne_Q + me_R}{n+m+p} = \frac{6+18}{5+1} = 4$$

( $p$ - количество катионных вакансий по отношению к анионам)

$$\gamma(\gamma') = \frac{p}{n+m}$$

$$ne_Q + me_R = 4(n+m) - 4p$$

$$p = \frac{4(n+m) - (ne_Q + me_R)}{4}$$

$$\gamma' = \frac{4(n+m) - (ne_Q + me_R)}{4(n+m)}$$

$$\gamma' = \frac{\text{кол. всех орб.} - \text{кол. зан. орб.}}{\text{кол. всех орб.}}$$

$$\gamma' = \frac{\text{кол. своб. орб.}}{\text{кол. всех орб.}}$$

$$\gamma' = 1 - (\text{ВЭК}/4)$$

$$\gamma'(\text{Na}_2\text{S}) = \frac{3 \cdot 4 - 8}{4 \cdot (2+1)} = 0.33 \text{ (33\%)}$$

$$ne_Q + me_R = 4(n+m) + 4p$$

$$p = \frac{(ne_Q + me_R) - 4(n+m)}{4}$$

$$\gamma = \frac{(ne_Q + me_R) - 4(n+m)}{4(n+m)}$$

$$\gamma = \frac{\text{кол. вал. эл.} - \text{кол. связ. эл.}}{\text{кол. связ. эл.}}$$

$$\gamma = \frac{\text{кол. несвяз. эл.}}{\text{кол. связ. эл.}}$$

$$\gamma = (\text{ВЭК}/4) - 1$$

$$\gamma(\text{Ga}_2\text{S}_3) = \frac{6+18-4 \cdot 5}{4 \cdot (2+3)} = 0.2 \text{ (20\%)}$$

Возвратившись к ряду элементов как к “соединениям с собственными вакансиями или избыточными атомами”, с одной стороны видим постепенное

уменьшение избыточности от максимально избыточной меди до нормального кремния, а с другой - постепенное уменьшение дефицитности от максимально дефицитного иода к тому же кремнию:

$$\begin{array}{cccccccc} & \text{Cu} & \text{Zn} & \text{In} & \text{Si} & \text{As} & \text{S} & \text{I} \\ \gamma' \Rightarrow & \frac{3}{4} & \frac{1}{2} & \frac{1}{4} & 0 & \frac{1}{4} & \frac{1}{2} & \frac{3}{4} \Leftarrow \gamma \end{array}$$

В сложных соединениях типа  $A_xB_yC_z$  количество несвязывающих электронов определяется разницей между числом валентных s, p-электронов  $xe_A + ye_B + ze_C$  и числом электронов связи  $4(x+y+z)$ . Для них

$$\gamma = \frac{xe_A + ye_B + ze_C - 4(x+y+z)}{4(x+y+z)} ; \gamma' = \frac{4(x+y+z) - (xe_A + ye_B + ze_C)}{4(x+y+z)} .$$

Если соединение полновалентно, т. е. в нем все элементы находятся в состоянии максимальной валентности, равной № группы ( $As_2S_5$  по отношению к неполновалентному  $As_2S_3$ ), расчет соответствующих коэффициентов упрощается. Действительно, для них ( $Q_nR_m$ ) очевидно:  $pe_Q = (8 - e_R)m$ ; откуда  $pe_Q + me_R = 8m$ ; и тогда

$$\gamma = \frac{8m - 4(n+m)}{4(n+m)} = \frac{m - n}{m+n} , \text{ а } \gamma' = \frac{4(n+m) - 8m}{4(n+m)} = \frac{n - m}{n+m} .$$

Аналогичным способом для *тройных двухкатионных соединений*  $A_xB_yC_z$  (для них справедливо соотношение  $Ax + By = (8 - C)z$ , откуда  $Ax + By + Cz = 8z$ )

$$\gamma = \text{ВЭК}/4 - 1 = \frac{A_x + B_y + C_z}{4(x+y+z)} - 1 .$$

И для полновалентных  $\gamma = \frac{z - x - y}{x + y + z}$  (например, для  $Ag_2HgI_4$

$$\gamma = \frac{4 - 2 - 1}{4 + 2 + 1} 14.3\% .$$

Аналогично рассчитывается  $\gamma' = \frac{x + y - z}{x + y + z}$  .

Для *тройных двуханионных соединений*  $A_xB_yC_z$  справедливо выражение  $Ax = (8 - B)y + (8 - C)z$ , т. е.  $Ax + By + Cz = 8y + 8z$ , откуда

$$\gamma = \text{ВЭК}/4 - 1 = \frac{8y + 8z - 4(x + y + z)}{4(x + y + z)} .$$

Следовательно  $\gamma = \frac{z + y - x}{x + y + z}$  (например, для  $SnSSe$   $\gamma = \frac{1 + 1 - 1}{1 + 1 + 1} = 33\%$ );

$$\gamma' = \frac{x-y-z}{x+y+z} \quad (\text{для } \text{Cu}_4\text{SeTe } \gamma' = \frac{4-1-1}{4+1+1} = 33\%).$$

В Табл.74 сведены формулы  $\gamma$  и  $\gamma'$  для бинарных и тройных соединений.

Следует отметить, что расчет коэффициентов  $\gamma$  для водородсодержащих соединений (органические, комплексные, неорганические кислородно-тетраэдрические соединения типа КДП, ЦДА и т.п.) несколько усложняется в связи с отсутствием у водорода р-функций. В результате такие соединения всегда оказываются повышенно дефицитными. Так, например,

$$\text{для } \text{KIO}_3 \quad \gamma = \frac{(1+7+18) - 5 \cdot 4}{5 \cdot 4} = 0,3,$$

$$\text{для } \text{HIO}_3 \quad \gamma = \frac{(1+7+18) - [1+(1+3)4]}{[1+(1+3)4]} = 0.529.$$

Для сравнения в Табл.75 приведены коэффициенты дефицитности для ряда соединений, в том числе водородсодержащих.

Таблица 74

### Формулы коэффициентов дефицитности и избыточности

	Неполновалентные		Полновалентные		
	$A_x B_y$	$A_x B_y C_z$	$A_x B_y$	$A_x B_y C_z$	
				Двух- кат-е	Двух- ан-е
$\gamma$	$\frac{BЭК}{4} - 1$				
	$\frac{xe_A + ye_B - 4(x+y)}{4(x+y)}$	$\frac{xe_A + ye_B + ze_C - 4(x+y+z)}{4(x+y+z)}$	$\frac{y-x}{x+y}$	$\frac{z-x-y}{x+y+z}$	$\frac{z+y-x}{x+y+z}$
$\gamma'$	$1 - \frac{BЭК}{4}$				
	$\frac{4(x+y) - (xe_A + ye_B)}{4(x+y)}$	$\frac{4(x+y+z) - (xe_A + ye_B + ze_C)}{4(x+y+z)}$	$\frac{x-y}{x+y}$	$\frac{x+y-z}{x+y+z}$	$\frac{x-y-z}{x+y+z}$

Таблица 75

Коэффициенты дефицитности  $\gamma$  для некоторых сложных соединений, в том числе водородсодержащих

Соединения	$K_3PO_4$	$K_2HPO_4$	$KH_2PO_4$	$NH_4H_2PO_4$	$KIO_3$	$HIO_3$
$\gamma, \%$	0	10	23.1	33.3	30	52.9

Вышеописанная систематика избыточных и дефицитных веществ по  $\gamma$  и  $\gamma'$  удобна в использовании, потому что целые классы или группы соединений можно размещать в один ряд в порядке возрастания или уменьшения соответствующих коэффициентов. Это очень важно при сравнении веществ между собой по их свойствам, особенно в процессе анализа многочисленных массивов соединений-аналогов.

Механические, электрические, оптические и другие свойства веществ мотивируются степенью и характером электронного взаимодействия между атомами. Наиболее сильное взаимодействие, обуславливающее высокие значения прочностных характеристик кристаллов, температур плавления, стойкости к агрессивным средам, радиационной стойкости и т. п., как правило, реализуется при равенстве количества  $s, p$  - электронов атомов числу их  $s, p$ -орбиталей (наиболее представительный пример - алмаз). Если атомы соединений обладают несвязывающими электронами (орбитально-дефицитная связь) или свободными  $s, p$ -орбиталями (орбитально-избыточная связь), тогда значения характеристик их свойств в преобладающем большинстве уменьшаются (Табл.76).

Таблица 76

Температура плавления соединений-аналогов

Соединения	Температура плавления, К	%	
$K_2S$	1221	33	$\gamma'$
$CdS$	2723	0	$\gamma$
$GaS$	1288	12.5	
$GeS$	938	25	
$AsS$	594	37.5	
$SeS$	391	50	

В соответствии с представлениями об электронных парах размещение лигандов вокруг хозяина в структурах мотивируется соотношением связывающих и неподеленных электронных пар. При этом сила межорбитального взаимодей-

твия обуславливается степенью отдаленности соседей, включая несвязывающие орбитали. С и р - элементы владеют только четырьмя рабочими орбиталями ( $sp^3$ ), полное заполнение которых спаренными электронами приводит к минимально энергетическому электронному октету химически связанных атомов. Взаимодействующие атомы могут, однако, обладать или свободными орбиталями (элементы 1-3 групп), или неподеленными электронными парами (элементы 5-7 групп), определяя разницу в их валентных возможностях. Орбитали несвязывающих неподеленных электронных пар, развернутые в сторону катионных вакансий, при некотором, например электромагнитном или механическом возбуждении атомной матрицы, поляризуются сильнее, чем связывающие орбитали. При этом атомы дефицитных соединений с ростом числа электронов, не принимающих участие в химической связи, увеличат свои поляризационные способности, что неизбежно вызовет изменение физических свойств, чувствительных к электромагнитным полям (оптические, упругие, термочувствительные и т.п.). Это особенно характерно для слоистых или цепочечных структур. Избыточные же соединения часто склонны к увеличению подвижности своих относительно слабо связанных атомов, которая обуславливается высокой концентрацией неупорядоченных катионных вакансий. При некотором возбуждении, например при повышении температуры, они могут переходить в суперионное состояние.

Таким образом, на основе коэффициентов дефицитности-избыточности все соединения классифицируются вдоль одной числовой оси от нуля (нормальные соединения) в сторону увеличения  $\gamma$  и  $\gamma'$ . Эти коэффициенты посвоему внутреннему содержанию коррелируют с физическими свойствами веществ. Действительно, анализ их специфических свойств подтверждает это: например, лучшими показателями акустооптического качества владеют кристаллы наиболее дефицитных веществ -  $Se$ ,  $Te$ ,  $TeO_2$  ( $\gamma=50\%$ ),  $PbGeO_8$  (40%),  $Pb_4S_3Cl_2$  (35.5%),  $Pb_5Ge_3O_{11}$  (28.9%),  $Pb_2GeS_4$  (28.5%),  $Tl_3PSe_4$  (18.8%). Анализ акустооптических свойств даже стекол также подтверждает эту закономерность - повышение в составе стекла содержания более электроотрицательного компонента увеличивает значения его фотоупругих констант и  $M_2$ . Так, для  $AsSe_9$  при  $\gamma = 47,5\%$   $p=0.36$  и  $M_2 = 1384 \text{ с}^3/\text{г} \cdot 10^{-18}$ , для  $AsSe_4$  с  $\gamma=45\%$   $p=0.35$  и  $M_2 = 1200 \text{ с}^3/\text{г} \cdot 10^{-18}$ , для  $As_2Se_3$  с  $\gamma=40\%$   $p=0.27$  и  $M_2 = 1090 \text{ с}^3/\text{г} \cdot 10^{-18}$ .

Повышенно дефицитными всегда являются сегнетоэластики  $PbTeO_3$  ( $\gamma=40\%$ ),  $Bi_2Te_2O_7$  ( $\gamma=45.5\%$ ),  $Bi_4TeO_8$  ( $\gamma=46.2$ ). Хорошо известна рекордная эффективность сегнетоэлектриков-полупроводников  $SbSI$  ( $\gamma=50\%$ ) и  $Sn_2P_2S_6$  ( $\gamma=35\%$ ). Интенсивности излучения второй гармоники оптически нелинейных кристаллов ряда  $Cd_{16}Ge_4S_{24}$ ,  $Cd_{14}P_4S_{24}$  и  $Cd_{13}P_4S_{22}I_2$  ( $\gamma=9.1, 14.3, 16.9\%$ ) по

отношению к кварцу соотносятся как 50:300:900, т. е. существенно возрастают с повышением дефицитности. Коэффициент квадратичной нелинейной восприимчивости  $\text{AgGaS}_2$  ( $\gamma=0$ ) на 40% меньше, чем у его дефицитного структурного аналога  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  ( $\gamma=14.3\%$ ). Эталонные электрооптические кристаллы КДП и АДП имеют дефицитность соответственно 23.1 и 33.3%. Оптическая активность кристаллов связана с электронной поляризуемостью, т.е. зависит от степени дефицитности. Например, замена в шеелитовой структуре ( $\text{CT CaWO}_4$ ) свинца стронцием или кальцием с меньшей поляризуемостью приводит к значительному уменьшению эффекта электрогирации. Кристаллы  $\text{SrMoO}_4$  ( $\gamma=33.3\%$ ) в сравнении с  $\text{PbMoO}_4$  ( $\gamma=41.7\%$ ) владеют на 2 порядка меньшим эффектом электрогирации.

Касательно повышенно избыточных фаз - они ведут себя аномально не только как суперионики, а и как материалы с повышенной теплоемкостью, упругостью, высокими коэффициентами поглощения света и звука и т.п. Возрастание степени избыточности в ряду  $\text{Li}_4\text{GeO}_4 \rightarrow \text{Ag}_3\text{SI} \rightarrow \text{K}_6\text{HgS}_4 \rightarrow \text{KAg}_3\text{S}_2$  сопровождается увеличением их суперионной проводимости.

С точки зрения кристаллического строения наиболее плотно упакованными с малыми удельными атомными объемами выявляются максимально избыточные соединения, а наименее плотно упакованными, рыхлыми (высокие значения удельных атомных объемов) - максимально дефицитные вещества. Для отдельных применений, например, для широкополосных фильтров на основе пьезоэлектриков необходимы материалы с максимально возможными коэффициентами электромеханической связи и повышенной пьезоактивностью. Этим условиям удовлетворяют рыхлые полярные структуры с повышенной дефицитностью. Так,  $\text{LiIO}_3$  с  $\gamma=0.30$  и коэффициентом плотности 0.5 имеет пьезомодуль  $d_{33}=138 \cdot 10^8 \text{од.СГСЕ}$  при  $\text{КЭМС} = 0.95$ , тогда как  $\text{BeO}$  с нулевой дефицитностью и плотностью упаковки 0.78 имеет  $d_{33}=0.7 \cdot 10^8 \text{од.СГСЕ}$  и  $\text{КЭМС} = 0.01$ . Наибольшие значения пьезомодулей наблюдаются в направлениях наиболее легкой деформации кристаллов с максимальными значениями упругой податливости  $s_{\text{мп}}$ . Самые благоприятные для пьезоэффекта соединения имеют структуры с легко деформируемыми координационными комплексами. С уменьшением к. ч. сила химических связей увеличивается. Жесткие координационные многогранники обладают большой силой связей (0.7 отн. ед. и выше). Это  $\text{BO}_3$ ,  $\text{CO}_3$ ,  $\text{NO}_3$  с  $\text{sp}^2$ -гибридизацией, а также тетраэдры  $\text{SiO}_4$ ,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{PO}_4$ ,  $\text{ClO}_4$ . Октаэдры и более сложные КМ принадлежат к мягким полиэдрам с относительно слабой силой связей (0.3-0.03 отн. ед.). При этом упрочнить структуру может способ сочленения полиэдров, который благоприятствует сближению катионов. Отсюда понятно, что большими значениями свойств должны обладать соединения с островным, слоистым или цепочечным характером структуры, т. е. - повышенно дефицитные.

Учитывая все вышесказанное, очевиден вывод о том, что свойства веществ должны коррелировать со степенью их дефицитности или избыточности, которые обуславливают соответствующий рост анизотропии этих свойств. Данные анализа многочисленного фактического материала по разнообразным свойствам веществ свидетельствуют о том, что *материалы с повышенным содержанием в составе более электроотрицательного компонента (существенно дефицитные) обладают повышенными значениями характеристик особых физических свойств*. Исключения могут обуславливаться разницей в условиях изучения одних и тех же материалов, в том числе в разных направлениях, а также разной симметрией их структур. Схематически тенденция увеличения значений характеристик физических свойств соединений (в том числе тензорных) в зависимости от степени их дефицитности показана на рис.302.

С использованием коэффициентов дефицитности можно анализировать любую многокомпонентную систему в отношении возможности существования в ней перспективных для того или иного назначения соединений. Возможные сложные соединения на диаграммах фазовых равновесий всегда располагаются в точках пересечений псевдобинарных разрезов соответствующих диаграмм сложных систем. Максимально устойчивыми соединениями в системе будут те из них, состав фигуративных точек которых попадает в пересечения между бинарными фазами с конгруэнтным характером и максимальной температурой плавления. По составу фигуративных точек возможных фаз можно рассчитать их коэффициенты дефицитности-избыточности. Тогда, сравнивая их между собой, появляется возможность прогнозировать большую перспективность повышено дефицитных среди них соединений. Это дает основание для поиска соединений с заранее заданными свойствами или выбора более перспективного из нескольких соединений..

Возьмем для примера тройную систему  $\text{In} - \text{P} - \text{S}$  и, зная коэффициенты дефицитности для всех элементарных компонентов и бинарных соединений, покроем ее сетью прямых изолиний равных коэффициентов дефицитности от нуля для  $\text{InP}$  до 0.5 для  $\text{S}$  (рис.303). При этом обратим внимание на то, что избыточные фазы в этой системе невозможны, поскольку в избыточных участках бинарных систем  $\text{In} - \text{P}$  и  $\text{In} - \text{S}$  соединения отсутствуют. Из всех возможных тройных соединений максимально дефицитными в этой системе выявляются, очевидно, соединения, максимально обогащенные серой:  $\text{InPS}_4$  ( $\gamma=33.3\%$ ) и  $\text{In}_4(\text{P}_2\text{S}_6)_3$  ( $\gamma=33.9$ ). Поэтому при выборе материалов, например, для электронной техники следует фиксировать внимание именно на этих соединениях. Не меньшего внимания заслуживает и соответствующая система с галлием.



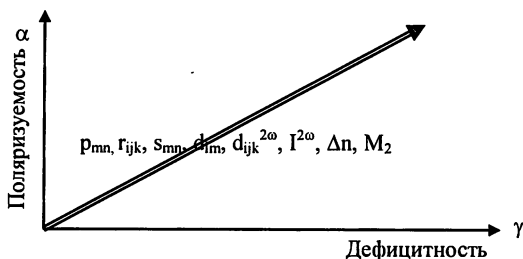


Рис. 302. Повышенными значениями коэффициентов тензоров физических свойств обладают материалы повышенной дефицитности (коэффициенты:  $\rho_{mn}$  — упругооптический,  $r_{ijk}$  — электрооптический,  $s_{mn}$  — упругой податливости,  $d_{lm}$  — пьезоэлектрический,  $d_{ijk}^{2\omega}$  — квадратичной нелинейности,  $I^{2\omega}$  — интенсивность ГВГ,  $\Delta n$  — дупреломление,  $M_2$  — акустооптическая добротность)

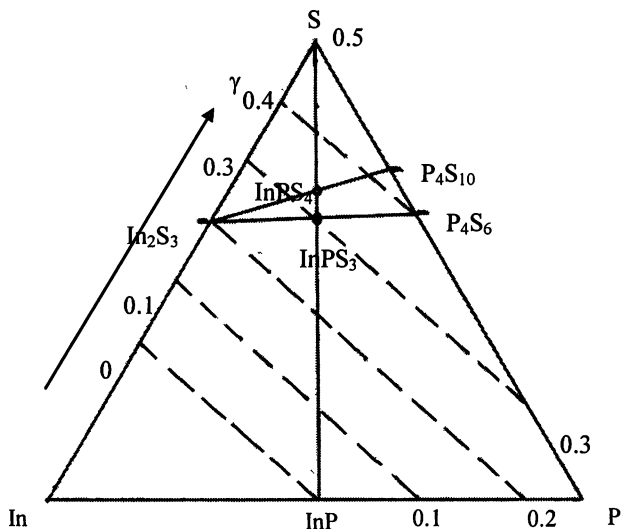


Рис. 303. Система In - P - S

Действительно, маленький размер катиона 5-валентного фосфора в тиофосфатах индия и галлия приводит к значительному искажению плотноупакованной укладки атомов серы в структуре и к их повышенной поляризации. В свою очередь это обуславливает повышенный отклик вещества на электромагнитное возбуждение, что проявляется в реализации высоких коэффициентов нелинейной восприимчивости  $d_{31}$  и  $d_{36}$  у  $\text{InPS}_4$ ,

которые превышают  $d_{31}$  классического  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ . Нелинейная оптическая эффективность  $d^2/\pi^3 \cdot 10^{23} = 3.7 \text{ м}^2/\text{В}^2$ , тогда как для  $\text{AgGaS}_2$  она составляет 2.6, для  $\text{LiNbO}_3$  0.3 и для КДП 0.01. Значения пьезомодулей  $\text{InPS}_4$   $d_{14} = 8.7 \cdot 10^{-12}$ ,  $d_{36} = 21 \cdot 10^{-12}$ , в то время как для кварца  $d_{11} = 2.3 \cdot 10^{-12}$  и  $d_{36} = 0.67 \cdot 10^{-12} \text{ К/Н}$ . Диапазон прозрачности  $\text{InPS}_4$  0.37–9 мкм, что делает это вещество перспективным для полифункциональных применений как в УФ, так и в ИК областях спектра. Соединение же  $\text{GaPS}_4$  обладает рекордно большим значением двупреломления  $\Delta n = 0.45$  на 0.549 мкм. Соединение  $\text{In}_4(\text{P}_2\text{S}_6)_3$  только недавно синтезировано, и физические свойства его кристаллов в состоянии активного изучения.

Вышеуказанным способом по данным  $\gamma$  и  $\gamma'$  можно анализировать любую вообще неисследованную многокомпонентную систему на предмет возможности существования в ней сложных соединений. После этого легко доступен выбор среди них для изучения максимально дефицитных фаз только на основе химического состава.

« — Тут кое-что мешает мне немного:

Волшебный звук у вашего порога.

— Не пентаграмма ль этому виной ?...

Но как же, бес, пробрался ты за мной ? »

*Гете*, « Фауст »

## ***Апериодические структуры, квазикристаллы, нанокристаллы и наноструктуры, фуллерены***

При описании сегнетоэлектриков (Раздел 3 части IV) излагалось понятие несоразмерной фазы в конденсированном твердом теле, когда кристалл хотя бы в одном направлении не имеет дальнего порядка. В этом направлении период решетки не кратен периоду решетки исходной фазы, а изменяется с изменением внешних условий. Такую структуру называют пространственно-модулированной.

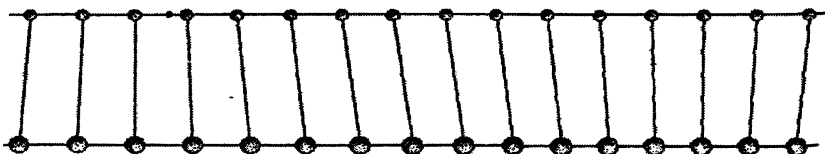


Рис. 304. Модуляция узлового ряда (одномерного кристалла)

На рис. 304 сверху показан узловой ряд структуры, где по всей длине сохраняется строгая периодичность узлов с периодом  $a$  решетки. Воздействие на такой одномерный кристалл волны модуляции с длиной  $\lambda a$  ( $\lambda$  — иррациональное число) и амплитудой  $\epsilon a$  ( $\epsilon$  — фазовый угол) сместит все узлы на величину  $\epsilon a \sin(2\pi n \lambda a)$ , где  $n$  — порядковый номер узла. Поскольку  $\lambda$  — число иррациональное, смещения узлов, показанные линиями, связывающими периодический ряд с промодулированным, по величине будут различными, т. е. размещение в нем узлов становится **апериодическим**: не существует трансляции, совмещающей ряд сам с собой. Тем не менее, этот ряд является идеально упорядоченным, поскольку положения всех его узлов определены математическим законом с неслучайными компонентами, который регламентирует дальний порядок.

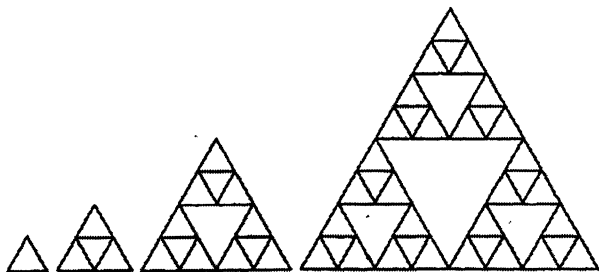
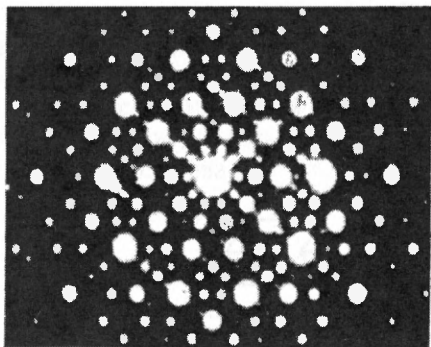


Рис. 305. Трансформация структуры в апериодическую, но с дальним порядком

При возрастании с каждым шагом вдвое периода повторяемости в структуре из равносторонних треугольников (рис. 305) уже с третьего шага появляются все увеличивающиеся пустоты. Структура получается апериодической, хотя и идеально упорядоченной (отсутствие случайного беспорядка в размещении узлов узаконивается дальним порядком). Однако, в отличие от предыдущей (рис. 304), эта структура не может служить моделью кристалла, потому что содержит пустоты, что запрещается свойством однородности, характерным для кристаллических тел. Тем не менее, рассчитанная дифракционная картина от такого ансамбля, как и в предыдущем случае, представится набором четких отражений без некоего рассеяния в силу отсутствующего случайного беспорядка (Гратиа, 1988).

В 1984 году (Д. Шехтман и др.) появилось первое сообщение об экспериментальном доказательстве синтеза вещества (это был металлический сплав состава  $Mn_{14}Al_{86}$ ) с апериодической структурой. Картина электронной дифракции объекта (рис. 306) демонстрирует четкий «кристаллический» характер,

но в то же время констатирует наличие пятерной симметрии, несовместимой с трансляционной периодичностью, на которой зиждется понятие кристаллического состояния вещества. Е.С. Федоров называл кристалл символом смерти именно потому, что симметрия пятого порядка характеризует структуры лишь живых объектов (1901). Н.В. Белов также утверждал, что живые организмы своим существованием в виде структур с пятерной симметрией своеобразно защищаются от трансформации их в кристаллическое состояние (1947).



*Рис. 306. Электроннограмма квазикристалла Д. Шехтмана*

Этот сплав, полученный ультрабыстрым ( $10^6$  К/сек) охлаждением расплава, вслед за Левиным и Штейнхардтом (1984), впервые предложившим этот термин при компьютерном моделировании аморфных икосаэдрических образований, был назван «**квазикристаллом**». Тонкие эксперименты Д. Шехтмана однозначно доказали, что объяснения многими учеными, в том числе Л. Полингом, пятерной симметрии наличием множественных кристаллических двойников, сросшихся в зерна с икосаэдрической симметрией, несостоятельны. Последующими публикациями многих исследователей о фактах обнаружения пятерной симметрии в кристаллах преимущественно металлических сплавов термин квазикристалл был фактически узаконен.

Модель кристаллической структуры квазикристалла основывается на понятии «базового элемента Браве». Так, в квазикристалле  $(\text{Al}, \text{Si})_{13}\text{Mn}$  базовым элементом является икосаэдр алюминия, вставленный во вдвое больший икосаэдр марганца, на сторонах которого размещены икосадодекаэдры из атомов алюминия. Между собой икосаэдры сочленены октаэдрическими мостиками из атомов марганца, в которых параллельные друг другу треугольные грани октаэдров, принадлежат противоположным икосаэдрам. Квазикристаллические структуры могут обладать симметрией не только 5 порядка (икосаэдрической), но и 10-, 12-, 14-, 18- или 20-го порядка, и формироваться не только при сверхбыстром охлаждении, но и в близких к равновесным условиях, как

для сплавов систем Al-Li-Cu или Al-Li-Cu-Mg. Большинство синтетических квазикристаллов получено на сплавах меди, железа и алюминия.

Следует подчеркнуть, что квазикристаллы обнаружены и среди природных объектов (Н.П. Юшкин и др., 1999, 2000, 2003, 2008). Это говорит о том, что они не являются экзотической редкостью, но могут встречаться в микроскопических объектах, представляющих особые трудности для их поиска. Так, в мае 2009 года появилось сообщение, что в Музее естественной истории Флоренции при изучении тонкодисперсной фракции (~100 мкм в диаметре) включений в немагнитных интерметаллидах (хатырките и купалите триасовых вулканических пород Корякского нагорья) открыт новый минерал  $\sim \text{Cu}_2\text{FeAl}_5$  и расшифрована его структура, как квазикристаллическая. Она описывается ромбоэдрической симметрией с соотношением периодов решетки, равным 1,618, т. е. числу  $\Phi$  (данные Интернетсайта <http://www.catalogmineralov.ru/news3817.html>).

Наиболее удачными аналогами описания квазипериодических структур являются регулярные аperiодические двумерные плитки из ромбов с углами 36 и 144° (тонкий ромб) или 108 и 72° (широкий ромб) английского математика Роджера Пенроуза (1972). Их можно получить разрезанием пентагона пятью прямыми, как показано на рис. 307. В результате внутренний малый пентагон окружается равнобедренными треугольниками двух типов: с углами при вершине 36° или 108°, сложив которые основаниями получим вышеуказанные ромбы (рис. 308). Треугольники (как и ромбы) называются золотыми, потому что соотношение их сторон:

$$\text{ЕВ} : \text{ЕГ} = \text{ЕГ} : \text{GB} = \text{ЕГ} : \text{ЕF} = 2\cos(\pi/5) = (\sqrt{5} + 1)/2 = 1,618 = \Phi$$

дает значение общеизвестной золотой пропорции, характерной для всех отрезков пентагона.

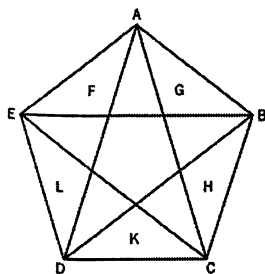


Рис. 307. Разрезы пентагона

Число  $\Phi$ , как и  $\sqrt{5}$  или  $\sqrt{2}$ , как и число  $\pi$ , — иррационально. С древнейших времен иррациональные числа считались тайными, поскольку означали несоизмерность, как несоизмерны диагональ и сторона квадрата или диаметр и длина окружности. А несоизмерности неких начал во времена Пифагора и

Платона считались вызовом общему миропорядку, противоречили основам гармонии жизни. То, что не поддавалось разумному объяснению, тогда обожествлялось. Число 5 было символом любви, как результат сложения чисел 2 и 3 (женского — четного и мужского — нечетного начал), а число 10, как сумма ( $1 + 2 + 3 + 4$ ) считалась символом Вселенной. Тайна же пентаграммы (пятиугольной звезды) заключалась в  $\sqrt{5}$ .

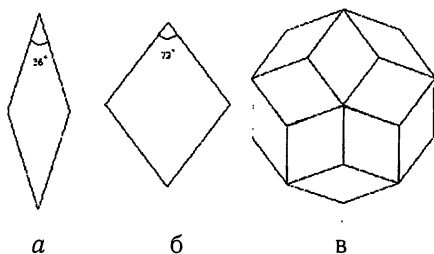
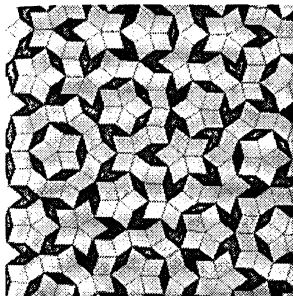


Рис. 308. Тонкий (а) и широкий (б) ромбы и их сочленение (в)

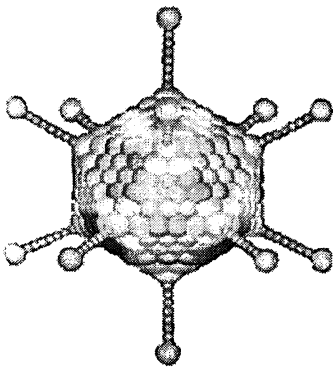
Укладки или узоры Пенроуза обладают пентагональной симметрией, а соотношение количеств широких и тонких ромбов также стремится к золотой пропорции. Эти укладки из ромбов Пенроуза (рис. 309), как аперiodические структуры двумерных объектов, явились аналогами упаковок икосазров в трехмерном пространстве решетки. Золотая пропорция  $\Phi$  всегда считалась гармонической основой мироздания. Поэтому совершенно не случайно золотая пропорция, равно как и пентагональная симметрия, так широко распространена в мире живой природы (лепестки цветов, морские звезды, вирусы). Открытие квазикристаллов, в основе строения которых лежит пентагональная симметрия, разрушило, наконец, сакраментальное представление о неживой природе, как строго табуированной для такой симметрии, в отличие от живой, а понятия кристалл и жизнь перестали быть взаимоисключающими. В 1943 г. Нобелевский лауреат Э. Шредингер в своей лекции «Что такое жизнь?» называл кристаллы периодическими объектами, которые «интересны, впечатляющи и непросты... Однако, в сравнении с аперiodическими кристаллами генов живых клеток они унылы и непримечательны, поскольку разница в их структурах подобна разнице между обоями с непреходяще повторяющимся узором и гобеленами Рафаэля, как детальными, цельными, осмысленными изображениями великого мастера... Невероятно маленькие группы атомов играют главенствующую роль в весьма упорядоченных и закономерных процессах внутри каждого организма, определяя важные законы его функционирования». Так Э. Шредингер охарактеризовал гены как аперiodические кристаллы, фактически

ки за 15 лет до открытия Уотсона и Крика, предсказав носителя генетической информации ДНК, как упорядоченную, аperiodическую линейную последовательность структурных единиц. Действительно, структура ДНК представляет собой двойную спираль полинуклеотидных цепей в водном каркасе гидратной оболочки с сетью водородных связей между встроенными в спираль молекулами воды. Диаметр молекулы ДНК составляет всего 2 нм при длине до нескольких сантиметров, поэтому внутри клеток организма они укладываются клубками. Таким образом, в основе жизни, оказывается, находится аperiodический кристалл ДНК.



*Рис. 309. Одна из укладок золотых ромбов Пенроуза, темных (тонких) и светлых (широких)*

Простейшие морские одноклеточные микроорганизмы феодарии или вирусы, ярким примером которых является ВТМ (вирус табачной мозаики, рис. 310, открытый Д.И. Ивановским еще в 1892 году), также обладают икосаэдрической формой. Причиной этого является максимальная приспособляемость организмов феодариев к давлению морской среды или аналогичная адаптация вирусов к жизни внутри клеток других живых организмов с максимальной экономией собственной генетической информации.



*Рис. 310. Вирус табачной мозаики*

Объясняется же такая адаптация наименьшей удельной поверхностью этих существ. Напомним, что удельная поверхность характеризуется соотношением площади поверхности тела к его массе или объему. При последовательном делении частицы на все более мелкие ее части удельная поверхность увеличивается в геометрической последовательности. Так, очевидно, что куб с ребром  $a = 1$  см обладает суммарной поверхностью всех граней  $S = 6\text{ см}^2$ , и при объеме  $V = 1\text{ см}^3$  — удельной поверхностью  $\rho = 6\text{ см}^{-1}$ . Расчленив куб тремя взаимно пересекающимися плоскостями, получим 8 меньших кубиков с длиной ребра  $a_i = 0,5$  см. Их суммарная площадь граней будет уже  $8S_i = 12\text{ см}^2$  при том же объеме  $1\text{ см}^3$ , т. е. их суммарная удельная поверхность составит  $\rho = 12\text{ см}^{-1}$ . Каждое аналогичное последовательное расчленение очередных частиц будет увеличивать удельную поверхность результирующего ансамбля вдвое, что очевидно из формулы  $\rho = 6a^2/a^3 = 6/a$ . Из всех правильных (с равными гранями одной и той же формы) объемных полиэдров с ребрами равной длины в последовательности тетраэдр-гексаэдр-октаэдр-додекаэдр-икосаэдр их объем возрастает, а удельная поверхность уменьшается. Так что именно икосаэдр представляет собой полиэдр, безусловно неслучайно избранный живой природой для собственного кристаллического, хотя и аperiодического, представительства.

Сейчас общепризнанным считается определение **квазикристалла**, данное А.Ямамото (1996): **это вещество, кристаллическая структура которого характеризуется отсутствием периодичности хотя бы в одном направлении, но обладает весьма совершенным дальним порядком**. Фактически это одна из форм организации твердотельной материи, промежуточная между кристаллами и стеклами, т. е. аморфными веществами. Если, в соответствии с классическими представлениями, пространственная решетка кристаллов допускает наличие поворотных осей симметрии лишь 2-, 3-, 4- или 6-го порядков, то квазикристаллы допускают наличие поворотных осей симметрии, видимому любых порядков. Значение квазикристаллов, характеризующихся аperiодическими структурами, равно как и несоразмерных фаз, фактически тоже являющихся квазикристаллами, носит фундаментальный характер. Оно привело к расширению определения самого кристалла, добавляя к необходимости наличия канонического дальнего порядка возможность реализации точечной симметрии, запрещенной для пространственных решеток. Понятие квазикристалла может быть поставлено в соответствие с введением понятия иррациональных чисел в математике.

В настоящее время уже известны сотни квазикристаллов с икосаэдрической точечной симметрией, равно как и с симметрией на основе поворотных осей 8, 10 или 12 порядков. Отметим, что они обладают повышенными характеристиками теплопроводности, твердости, коррозионной стойкости и по-



ниженными коэффициентами трения. По электропроводности они занимают промежуточное положение между металлами и полупроводниками с предельно высоким сопротивлением при низких температурах.

Необходимо подчеркнуть, что аperiодические структуры и квазикристаллы характеризуют только микроминиатюрные объекты. Со второй половины XX столетия микроминералогия выделилась в самостоятельное научное направление, а результаты многочисленных исследований показали, что размерный фактор оказывает существенное влияние на форму кристаллов и свойства минералов. Причиной этого является резкое возрастание химической активности микроскопических частиц, обусловленное соответствующим увеличением их удельной поверхности и концентрации поверхностных дефектов (М.Я. Гамарник, 1982; Б.В. Чесноков, 1985; В.Л. Таусон, 1988; В.И. Ревнивцев, 1992; В.Н. Квасница и др., 1999; А.Г. Булах, 2002; Н.П. Юшкин, 2005; В.И. Павлишин, 2008).

С середины 90-х годов прошлого столетия микроминералогия трансформировалась в новую фундаментальную науку наноминералогия, поскольку объектом ее изучения стали минералы в виде нанодисперсных индивидов микроскопического размера — наноуровня. Нанометр — это  $10^{-9}$  м или  $10 \text{ \AA}$  (греч. «*nanos*» означает «карлик»). Наноиндивиды представляют собой новый тип структурно и морфологически упорядоченных объектов, построенных сочленением относительно небольшого числа строительных частиц. В отличие от микрорекристаллов, форма которых обуславливается принципом минимума поверхностной энергии Гиббса-Кюри-Вульфа, форма нанорекристаллов регламентируется действием избыточной поверхностной энергии. Так, например, частицы золота, серебра или меди в обычных условиях с ГЦК-структурами при переходе в наносостояние с размерами менее 20 нм принимают додекаэдрическую или икосаэдрическую форму с точечной симметрией пятого порядка. Пренебрежимо слабые явления микроуровневого масштаба становятся многократно более значимыми и непредсказуемыми, чем масштаба наноуровневого, поскольку свойства и взаимодействия отдельных атомов, молекул или их ансамблей принимают новый принципиально отличный характер. Наночастицами сейчас называют частицы размерами от 1 до 100 нм. Мощный прогресс высокоразрешающей микроскопии уже позволяет рассматривать частицы атомного уровня. Изобретение в начале 80-х годов прошлого века сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) и рождение науки о наночастицах послужило началом эры нанонауки. Наиболее широко при этом стали использоваться изобретенные шестью годами позже атомно-силовые микроскопы (АСМ), с помощью которых можно не только рассматривать атомы вещества, но и перемещать атомы по поверхности. Правда, для этого требуются весьма серьезные условия создания сверхвысокого вакуума ( $10^{-11}$  тор) и

охлаждение микроскопа и подложки до существенно низких температур 4–10 К. При этом поверхность подложки требуется довести до атомарно чистого и атомарно гладкого состояния. Сканирующий атомно-силовой микроскоп используется для изучения профиля поверхности и изменения ее рельефа манипулированием (перемещением, добавлением, удалением атомов и молекул). В отличие от сканирующего туннельного микроскопа АСМ может исследовать проводящие и непроводящие поверхности даже через слой жидкости, что дает возможность работать с органическими молекулами, в частности с ДНК. Сканирующие электронные микроскопы (СЭМ), используя электронный поток, разогнанный разностью потенциалов в 200 кВ, обладают разрешающей способностью 0,1 нм. Так было установлено, что самыми мелкими индивидуализированными нанокристаллами минералов являются алмазы из космической пыли размером 1,2–2 нм (Н.П. Юшкин, 2009).

В последние годы стало ясно, что необычные свойства наночастиц свойственны не только искусственно синтезированным материалам, но и природным минеральным объектам. При изучении микроминералов в янтаре Приморского месторождения в Калининградской области методами аналитической сканирующей электронной микроскопии обнаружены нанокристаллы от пластинчатой до сферической формы самородного железа, микроклина, рутила, барита, пирита, галенита, магнетита и других минералов.

На Луне обнаружено свыше пяти десятков новых различных микро- и наноразмерных выделений минеральных фаз, зачастую не существующих в макроформах и, во многих случаях, не имеющих земных аналогов. Находка некоторых из них свидетельствует о существовании неизвестных ранее механизмов формирования минералов. Такими свойствами наноразмерных частиц, как избыточная поверхностная энергия, пониженные температуры плавления и конденсации, совершенство структуры, повышенная прочность и агрегативная устойчивость, модифицированные электрические и магнитные свойства обладают структурированные группировки атомов и их агрегаты, зачастую обладающие сферической формой. Правда, нельзя не отметить, что такими же свойствами среди природных минеральных фаз могут обладать и более крупные частички вплоть до субмикронного и даже микронного размера.

В лунном реголите выявлено более двух десятков ранее неизвестных в природе минеральных фаз, в числе которых самородные металлы Мо и Се и сплавы  $\text{Cu}_4\text{Ni}$ ,  $\text{Fe}_{73}\text{Cr}_{16}\text{Ni}_{11}$ ,  $\text{Fe}_3\text{Sn}$ ,  $\text{Ta}_2\text{Mo}$ , моносulfид золота, галогениды  $\text{RhI}_3$  и  $\text{SbF}_3$ , оксиды Gd и Re, титанаты Ca и Mn, оксихлориды Ba и Sb.

Наноразмерное агрегатное строение многих найденных минеральных фаз лунного реголита объясняется тем, что одним из процессов их формирования является кластерная самосборка в механизмах конденсации из газовой среды, возникающей за счет импактных и фумарольных явлений, а также за счет галогенового транспорта (Мохов, 2009).

Известно, что впервые о возможности исследования объектов на атомном уровне высказывался еще Исаак Ньютон в книге «Opticks», вышедшей в 1704 году. Он выражал надежду, что микроскопы будущего когда-нибудь смогут исследовать «тайны корпускул». По мнению Фальмана (2007), «любой материал с размерами меньше 1 мкм, должен упоминаться как наночастица (но не нанокристалл). Нанокристаллом следует называть элемент вещества с трехмерно упорядоченным расположением атомов, по крайней мере, с одним измерением до 100 нм». Т. е. под **нанокристаллами** понимаются такие кристаллические образования, где в одном направлении прослеживался бы дальнейший порядок протяженностью хотя бы в несколько элементарных ячеек.

Метрически нанообъекты делятся на 3 класса: трехмерные, двумерные и одномерные. Для описания реальных процессов кристаллизации вещества наноуровня классическая теория зародышеобразования непригодна. Трехмерные объекты получают плазменным синтезом, взрывом проводников, восстановлением тонких пленок и т. п.; двумерные (пленки) — главным образом методами молекулярного или ионного наслаивания, кристаллизацией из паровой или жидкой фазы; одномерные (нити, «вискеры») — также методами молекулярного наслаивания или введением вещества в цилиндрические микропоры. Наноиндивиды также могут быть реализованы вследствие последовательного уменьшения размера частиц до наноуровня или в результате фазового превращения из жидкого (газообразного) состояния в твердое с образованием наночастиц. Кроме того, сейчас получают нанокомпозиты, т. е. материалы, полученные введением наночастиц в какие-либо матрицы.

В июне 2009 года в России (Сыктывкар) состоялся Международный семинар «Минералогическая интервенция в микро- и наномир», констатирующий, что понятия «нанофаза», «нанокристалл» или «наноиндивид» уже с середины 90-х годов вошли в научный лексикон. Академик Н.П. Юшкин (2009) на этом форуме констатировал, что «настоящее время — это самый пик «нанобума», «нанопурги», «нанотехнологической революции», выдвинутой мировым сообществом в качестве глобальной преобразующей экономики научно-технической идеи, охватившей все направления науки...». Центром развития нанонаправления в Науках о Земле РАН стала сыктывкарская минералогическая школа во главе с Н.П. Юшкиным (Институт геологии Коми научного центра). Здесь выполнен широкий комплекс теоретических, экспериментальных и технологических исследований, направленных на решение как фундаментальных проблем, так и прикладных задач, связанных с изучением и освоением минерально-сырьевых ресурсов (см., например, Материалы Международного минералогического семинара «Минералогическая интервенция в микро- и наномир». — Сыктывкар, 2009).

Индивидуализация наноминералогии в общей системе минералогической науки определяется, кроме размерного фактора, спецификой связанных с ним свойств наноиндивидов. В последних поверхностные эффекты доминируют над внутренними связями, морфологией, энергией.

Граничные размеры наноиндивидов определить трудно, поскольку они зависят как от структуры и состава самого минерала, так и от условий кристаллизации. Кроме того, индивиды могут иметь в одном направлении нанометровые размеры, в других — микронные и даже миллиметровые.

Главными результатами минералогической интервенции в наномир являются (А.М. Асхабов, 2009):

1. Открытие нового типа структурно- и морфологически упорядоченных объектов — наноиндивидов. Вероятное морфологическое многообразие наноиндивидов огромно и не ограничивается законами классической кристаллизации.

2. Существенное расширение границ минерального мира за счет твердых аморфных веществ, ранее относимых к минералоидам. Открывается новый класс структурно упорядоченных минеральных образований.

3. Установление нижней границы минеральных объектов, за пределами которой вещество находится в ином, не минеральном (протоминеральном, кватаронном) состоянии.

4. Выявление общности законом самоорганизации на наноуровне в минеральном и живом мирах. Минеральное и живое вещество формируется на наноуровне. И то, и другое не существует за пределами нижней границы наноуровня.

5. Новая кватаронная концепция кластерной самоорганизации вещества на наноуровне, в рамках которой предложены новые модели зарождения и роста кристаллов, формирования различных типов наночастиц (в том числе фуллеренов) и твердых аморфных материалов, а также особых состояний структурно-упорядоченных кватаронных образований жидких фаз, происхождения простейших элементов живой материи.

Наиболее впечатляющим событием в нанохимии и наноминералогии стало открытие в 1985 году очередной аллотропной модификации углерода — **фуллерена**. До этого были известны аллотропные модификации углерода со структурами алмаза, графита, лонсдейлита, чаоита, карбина, графена.

Графен — двумерная модификация углерода, в которой слой атомов углерода толщиной в один атом соединяется посредством  $sp^2$  связей в гексагональную кристаллическую решетку. Графен проявляет специфические в отличие от других двумерных систем электрофизические свойства. Первооткрывателям графена А. К. Гейму и К. С. Новоселову присуждена Нобелевская премия по физике за 2010 год.

Фуллерен — это собирательный термин, обобщающий нанокристаллы углерода со структурой, состоящей из объемных полых молекул  $C_n$  сферической или сфероидальной формы, где  $n \geq 60$ . Название фуллерен получил по имени американского архитектора Ричарда Бакминстера Фуллера, прославившегося конструированием полусферических конструкций из сочлененных гексагонов и пентагонов в качестве куполов зданий. Нобелевский лауреат академик В.Л. Гинзбург относил фуллерены после их открытия к «экзотическим» веществам (2004). Однако, химические соединения фуллеренов оказались настолько многочисленны, что открыли новую главу органической химии — химию фуллеренов.

Наиболее полно изученным из них является так называемый бакминстер-фуллерен  $C_{60}$ . При термическом разложении графита (электролитическим нагревом графитового электрода или лазерным облучением поверхности графита) в атмосфере гелия образуется содержащий 10 % углерода мелкодисперсный порошок, выпариванием раствора которого в бензоле получают смеси фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в соотношении 9 : 1. При этом наблюдается около 3 % примесей высших фуллеренов с числом атомов углерода 74, 76, 78, 80, 82, 84, 164, 192, 216, 240, 540, 960 и более. Такие структуры теоретически возможны при условии сочленения любых четных количеств  $n \geq 20$  атомов углерода, потому что только тогда конструкция будет содержать  $n/5$  пентагонов и  $(n-20)/2$  гексагонов. Существование фуллеренов в виде таких конструкций регламентируется правилом изолированных пентагонов (ни одна пара пентагонов не должна иметь смежных ребер, то есть пентагоны не должны касаться друг друга), вследствие чего любой пентагон должен опоясываться только гексагонами. Очевидно, первым представителем, удовлетворяющим этому правилу является фуллерен  $C_{60}$ , а вторым  $C_{70}$ . Фуллерены с числом атомов углерода меньшим, чем 60, оказались неустойчивыми, хотя топологически наименьшая молекула возможного фуллерена могла бы быть представлена правильным додекаэдром  $C_{20}$ , состоящим из одних только пентагонов. Существование высокосимметричной полый молекулы  $C_{60}$  в виде футбольного мяча (футболен) предполагал еще в 1971 году японский химик Е. Осава, а Д.А.Бочвар и Е.Г. Гальперин (ДАН СССР, т. 209, № 3, с. 610, 1973 г.) сделали первые квантово-химические расчеты, доказав ее стабильность. Наконец, Г. Крото с соавторами (1985) экспериментально показали существование фуллерена, за что в 1996 году получили Нобелевскую премию по химии. В 1992 году в шунгите из Карелии найдены и природные фуллерены.

Твердый кристалл, построенный из молекул фуллерена называется **фуллеритом**. При комнатной температуре фуллерит  $C_{60}$  обладает кубической гранцентрированной ячейкой (группа  $Fm\bar{3}m$ ) с периодом решетки  $a = 14,154 \text{ \AA}$ . То есть структура плотноупакованная с расстоянием между молекулами  $10.01 \text{ \AA}$ . Диаметр молекулы  $C_{60}$  равен  $7.14 \text{ \AA}$ . Плотность такого кристалла  $1.69 \text{ г/см}^3$ . Заметим, что плотность графита 2.3, а алмаза  $3.5 \text{ г/см}^3$  соответственно.

Строительными единицами структуры являются молекулы  $C_{60}$ , которые хаотически вращаются вокруг собственного центра тяжести, удерживаясь друг с другом силами Ван-дер-Ваальса. Основная 60-атомная молекула — «сфера» представляет собой усеченный икосаэдр (рис. 311), построенный из 20 правильных гексагонов, сочлененных с 12-ю правильными пентагонами так, что связь  $C=C$  длиной  $1.39 \text{ \AA}$  является общей стороной для двух гексагонов, а  $C-C$  длиной  $1.44 \text{ \AA}$  общей для гексагона и пентагона. Всего таких ребер в молекуле 90. Она обладает шестью осями симметрии пятого и десятью осями третьего порядка, пересекающимися в ее центре. Атомы углерода располагаются по всем 60-ти вершинам. Координация всех атомов тройная (треугольник) с реализацией  $sp^2$  гибридных связей. С понижением температуры при  $257 \text{ K}$  реализуется фазовый переход первого рода с трансформацией ячейки в примитивную кубическую (группа  $Pa\bar{3}$ ) с периодом решетки  $a = 14.111 \text{ \AA}$  и замораживанием вращения молекул по двум из трех осей. По достижении температуры  $165 \text{ K}$  вращение молекул полностью прекращается, и при  $90 \text{ K}$  фиксируется еще один фазовый переход, обусловленный различной ориентацией молекул в ячейке. В кристаллах фуллеритов  $C_{60}$  при комнатной температуре возможна примесь плотноупакованной ромбоэдрической фазы. В инертной атмосфере аргона молекула  $C_{60}$  сохраняет стабильность до температур около  $1700 \text{ K}$ , но на воздухе окисляется с образованием  $CO$  и  $CO_2$  и превращением в неупорядоченную фазу.

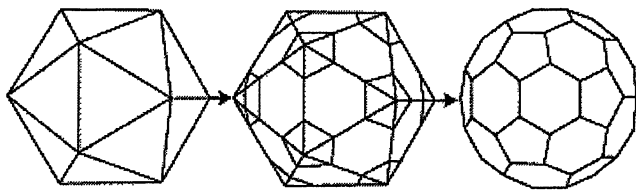


Рис. 311. «Усечение» икосаэдра

Фуллериты  $C_{70}$  при нормальных условиях обладают объемноцентрированной кубической структурой ( $a = 14.991 \text{ \AA}$ ), но с небольшой примесью гексагональной фазы. Основная строительная частица здесь, молекула  $C_{70}$ , отличается от молекулы  $C_{60}$  вставкой в среднюю часть 10-ти атомного «пояса», благодаря чему молекула принимает вид эллипсоида вращения (рис. 312). Высота молекулы (расстояние между двумя пятиугольными гранями)  $7.80 \text{ \AA}$ , а диаметр экваториальной окружности между противоположными атомами углерода  $6.94 \text{ \AA}$ . С понижением температуры первый фазовый переход этот фуллерит испытывает при температуре  $280 \text{ K}$ , а второй, связанный с переориентацией молекул, при  $85 \text{ K}$ .

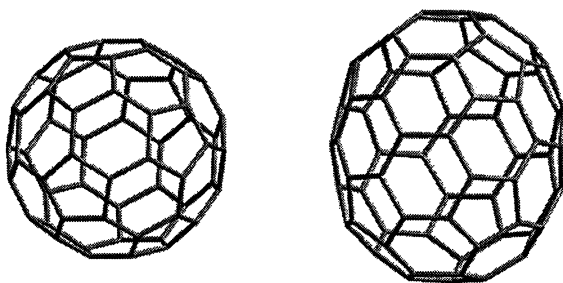


Рис. 312. Молекулы фуллерена  $C_{60}$  и  $C_{70}$

Главной особенностью фуллеренов является их аномально высокая реакционная активность. Благодаря этому лавинообразно возрастает число новых соединений на их основе, к настоящему времени достигающее уже несколько тысяч, обладающих многообразными физико-химическими свойствами. Аналогами простейших из них являются так называемые металлокарбоны или «меткары» состава  $M_8C_{12}$ , где в качестве металла использовались переходные металлы V, Ti, Zr и Hf. Структурная единица этих соединений представлена додекаэдром соответствующего состава (рис. 313). Это новый класс соединений – простейших структурных аналогов фуллеренов. В молекуле такого соединения координация атомов металла  $[MC_3]$ , а углерода  $[CM_2C]$ , благодаря чему длина связи M-C на 30 % превышает длину углеродной связи.

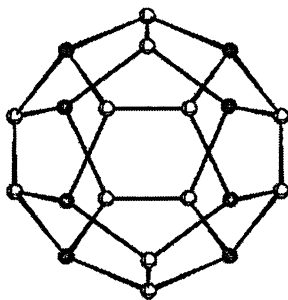


Рис. 313. Молекула металлокарбона  $Ti_8C_{12}$   
(светлые атомы — углерод, темные атомы — титан)

На основе фуллеренов синтезируются пленки, как новый тип полимерного материала, когда основой полимерных цепей является фуллерен  $C_{60}$ , но связь

между молекулами осуществляется не силами Ван-дер-Ваальса, а с помощью бензольных колец. Такие структуры называются «нитеями жемчуга». Кроме того, широкое распространение получил синтез **наночастиц**, представляющих собой замкнутые, подобные фуллереновым, структуры, но большего размера. Поскольку при этом они могут быть многослойными, их еще называют луковичами или **онионами** (onions). Еще более широкие синтетические возможности представляют **нанотрубки**: одно- или многослойные вытянутые молекулы, боковые стенки которых состоят из графитоподобных слоев. Нанотрубки, как и другие наночастицы, обладают очень высокой удельной поверхностью: однослойные нанотрубки характеризуются значениями порядка  $600 \text{ м}^2/\text{г}$ , что открывает перспективы их многочисленных применений, например в качестве пористых материалов фильтров, несущих подложек для гетерогенного катализа, электродов электролитических конденсаторов высокой удельной мощности, покрытий, способствующих образованию алмазных пленок и пр. Такие свойства трубок, как малые размеры, изменяемая электропроводность, механическая прочность и химическая стабильность делают их весьма перспективными для использования в микроэлектронике. Замена пары шестичленных петель дефектом из пары 5-7-угольник меняет электронные свойства трубки вследствие создания гетероперехода металл-полупроводник на атомном уровне. Кроме того, нанотрубки по прочности превосходят сталь в 50 раз, и стоит задача сращивания коротких трубок в длинные волокна невероятно высокой прочности.

Существует 5 групп методов синтеза нанотрубок и нановолокон: лазерное испарение металл-графитовых электродов; электродуговое испарение графита в присутствии катализаторов; каталитический пиролиз углеводородов; диспропорционирование оксида углерода на металлических катализаторах; электролиз расплавленных солей на графитовых электродах. Расстояния между стенками многослойных трубок  $3.44 \pm 0.01 \text{ \AA}$  при диаметре трубок от 10 до 60  $\text{\AA}$ . Чем меньше диаметр нанотрубки, тем с большим напряжением она реализуется. Длина нанотрубок порядка 200 нм. Структура многослойных нанотрубок может быть коаксиальной типа русской матрешки (цилиндрические трубки вложены одна в другую), типа вложенных друг в друга коаксиальных гексагональных призм, или даже типа свитков, как бы накрученных на общую ось. Донышки трубок на изгибах пополняются пяти- или семичленными кольцами из атомов углерода.

К развернутым нанотрубкам примыкают так называемые **графены** ( $\text{C}_{62}\text{H}_{20}$ ). Эти двумерные углеродные пленки толщиной в один атом были одновременно открыты в 2007 году в Манчестерском университете А. Геймом и в Институте проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов в Черноголовке К. Новоселовым. Получают графены механическим срезанием верхнего слоя графита с последующим разделением его при помощи лазера на одноатомные слои. Благодаря своей высокой прочности и электропроводности графены важны для многих отраслей промышленности, но особое значение они



получили в экспериментах по проверке положений теории относительности: поведение электрических зарядов в графене аналогично релятивистским частицам с нулевой массой покоя — безмассовым фермионам Дирака. Такие фермионы в магнитном поле приобретают динамическую массу аналогично приобретающим ее безмассовым фотонам под действием силы тяготения Солнца.

Уже самими первооткрывателями фуллеренов высказывались соображения о возможности внедрения атомов различного сорта в пустые полости углеродных молекул. Такие соединения получили название **эндоэдральных**. В отличие от соединений  $MC_{2n}$ , где атомы металла располагаются вне сферы углеродной молекулы, эндоэдрылы обозначаются формулами  $M@C_{2n}$ , например,  $Y@C_{2n}$ , где  $30 < n < 50$ ;  $U@C_{28}$ ,  $Ca@C_{60}$ ,  $Eu@C_{60}$ ,  $Gd@C_{82}$ ,  $La_2@C_{80}$ ,  $La_2@C_{82}$ ,  $Y_2@C_{80}$ ,  $Y_2@C_{82}$  и т. п. Список элементов, внедренных в фуллереновые молекулы, составляет уже более трети Периодической системы. Высшие фуллерены  $C_{240}$ ,  $C_{540}$ ,  $C_{960}$  могут содержать внутри себя более мелкие молекулы с 60 — 70-ю атомами углерода и другими. Эти соединения называют **экзофуллеренами** или **экзоэдрами**. Сюда же относятся вышеупомянутые онионы и матрешки.

Фуллерены представляют собой полупроводники с небольшой шириной запрещенной зоны (1.5 эВ для  $C_{60}$ ). Поэтому легирование щелочными металлами должно преобразовывать их проводимость в металлическую с переводом при низких температурах в сверхпроводящее состояние. При обработке пленки или порошка  $C_{60}$  парами металлов при температурах несколько сотен градусов Цельсия получается интеркалят  $M_3C_{60}$  с металлической проводимостью, переходящей в сверхпроводящее состояние при рекордных для молекулярных сверхпроводников температурах 12 — 33 (64-96) К. Причем, критическая температура сверхпроводимости  $T_c$  тем выше, чем крупнее внедряемые в молекулу атомы (табл. 77).

Таблица 77

**Значения критической температуры сверхпроводимости  $T_c$  и параметра решетки  $a_0$  для поликристаллов интеркалированных фуллеренов (А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов, 1995)**

Материал	$T_c$ , К	$a_0$ , нм
$RbCs_2C_{60}$	33	1.4555
$Rb_2CsC_{60}$	31	1.4431
$Rb_3C_{60}$	29	1.4384
$KRb_2C_{60}$	27	1.4323
$Rb_2CsC_{84}^*$	96	1.579
$K_2RbC_{76}^*$	64	1.517

\* — экстраполированные значения.

Если температура перехода в сверхпроводящее состояние возрастает с заменой в интеркалятах атомов щелочных металлов более «тяжелыми», следовательно, и более «крупными», логично предположить, что переход к интеркаляции высших фуллеренов должен повысить критическую температуру сверхпроводимости, если форма интеркалируемой молекулы останется близка к сферической. Такому требованию в отличие от  $C_{70}$  удовлетворяют молекулы  $C_{76}$  и  $C_{84}$ . Полученные экстраполяцией значения  $T_c$  для этих высших фуллеренов (табл. 77) в несколько раз превышают данные для интеркалированных материалов на основе  $C_{60}$ .

Отметим, что помимо вышеуказанных применений фуллерены в качестве полупроводниковых материалов могут широко использоваться в микроэлектронике как диоды, транзисторы или фотоэлементы, потому что в сравнении с традиционными элементами кремния фуллерены обладают несомненным преимуществом в значительно меньших временах отклика (единицы наносекунд). При освещении видимым излучением они проявляют свойства фотопроводимости с квантовым выходом 0.9, то есть такой материал может считаться одним из лучших органических фотопроводников. Показано, что фуллерен  $C_{60}$  является оптическим преобразователем (удвоителем или утроителем) частот лазерного излучения с длиной волны 10.64 Å. Нелинейные оптические свойства фуллеренов обосновывают создание на их основе оптических элементов для цифровых процессоров или для защиты оптических сенсорных датчиков от интенсивного облучения. Фуллерен может использоваться в качестве фоторезиста с субмикронным разрешением (~20 нм) при травлении кремния потоком электронов с применением маски из полимеризованной пленки бакминстерфуллерена. Фуллереновые добавки в паровую фазу используются при выращивании алмазных пленок. При этом скорость роста алмазной пленки пятикратно увеличивается: 0.6 мкм/час. Если для превращения поликристаллического графита в алмаз необходимо использовать давление  $(3-5) \cdot 10^6$  атм, то для получения алмаза из поликристаллического фуллерена  $C_{60}$  требуется давление порядка  $2 \cdot 10^5$  атм. При получении искусственных алмазов методами высокого давления добавки фуллеренов увеличивают выход продукта на 30 %. Хорошая адгезионная способность фуллеренов к большинству материалов делают его перспективным при разработке методов гетероэпитаксии пленок алмаза. Для этого между подложкой и пленкой алмаза используется буферный слой фуллеренов. Эти применения особенно актуальны в связи с интенсивными исследованиями алмазов на предмет их использования в микроэлектронике следующего поколения. Фуллерен  $C_{60}$  с прекрасной отдачей работает в минеральных смазках, потому что его присадки образуют на поверхности трущихся контртел защитную пленку толщиной ~ 100 нм, защищающую от термической и окислительной деструкции и увеличивающую время жизни узлов трения в

3–8 раз, уменьшая при этом время приработки тел и расширяя рабочий интервал давлений узлов трения в 1.5–2 раза. Фуллерены и их многочисленные химические производные используются для изготовления солнечных батарей. Литиевые катоды, содержащие интеркалированные фуллерены, используются в аккумуляторах и электрических батареях.

## Нанотехнологии

Первое упоминание методов, впоследствии названных нанотехнологиями (НТ), приписывается профессору Ричарду Фейнману, который в Калифорнийском технологическом институте в докладе Американскому физическому обществу (29.12.1959) «Там внизу много места» предположил реализацию механического перемещения одиночных атомов манипулятором соответствующего размера. По его мнению, такой манипулятор должен иметь возможность последовательно создавать свою копию, но на порядок меньшую предыдущего механизма, так, что в конечном счете размеры механизма достигнут размеров атома. При этом в процессе работы необходимо вносить изменения, поскольку действующие в микромире силы гравитации будут оказывать все меньшее, а силы Ван-дер-Ваальса все большее влияние на его работу. На последнем этапе такая машина из отдельных атомов соберет свою копию. После этого такие машины (**нанороботы**) поатомной сборкой станут собирать макроизделия (Г.Г. Малинецкий, 2007). Не исключено, что перед этим профессор Р. Фейнман прочитал фантастический рассказ «Микроруки» известного советского писателя Бориса Житкова, опубликованный в 1931 году, так как в нем уже тогда были описаны способы создания и применения аналогичных манипуляторов. И уже в 1990 году в научном центре компании IBM последовательным перемещением всего 35 атомов ксенона по поверхности монокристалла пикеля исследователи выложили эти три буквы логотипа своей компании (D.M. Eigler, E.K. Schweizer, Nature, vol. 344, h. 524, 1990).

Сам термин **НТ** впервые употребил профессор Токийского университета Науки Норайо Танигачи в 1974 году: «НТ главным образом состоит из обработки, разделения, консолидации и деформации материалов одним атомом или одной молекулой». В 1980-х годах, когда в печати появились известия о новых наноматериалах, американский инженер Ким Эрик Дрекслер развил технологическое значение явлений масштаба наноуровня и изложил математические расчеты таких наноустройств в своих работах «Машины созидания: грядущая эра нанотехнологии» и «Наносистемы: молекулярная сборка, производство и расчеты». Еще с 1975 года К. Дрекслер работал в НАСА, где на основе НТ разрабатывал высокоэффективные солнечные батареи. В 1986 году он ос-

новывает Foresight Institute, главной целью которого является исследование перспектив расширения возможностей человека с помощью НТ и связанных с этим рисков. С 2005 года К. Дрекслер работает главным техническим консультантом в компании Nanogex, производящей программное обеспечение, используемое в проектировании наноструктур.

Итак, термином **НТ** характеризуется *междисциплинарная область фундаментальной и прикладной науки и техники, имеющая дело с совокупностью теоретического обоснования, практических методов исследования, анализа и синтеза, а также методов производства и применения продуктов с заданной атомарной структурой путём контролируемого манипулирования отдельными атомами и молекулами.* В Техническом комитете Международной организации по стандартизации (International Organization for Standardization, ISO) **НТ** дается очень громоздкое определение: *знание и управление процессами, как правило, в масштабе 1 нм, но не исключаяющее масштаб менее 100 нм, в одном или более измерениях, когда ввод в действие размерного эффекта (явления) приводит к возможности новых применений; использование свойств объектов и материалов в нанометровом масштабе, которые отличаются от свойств свободных атомов или молекул, а также от объемных свойств вещества, состоящего из этих атомов или молекул, для создания более совершенных материалов, приборов и систем, реализующих эти свойства.*

Согласно «Концепции развития работ в области НТ в Российской Федерации на период до 2010 года» (2004 г.) **НТ** определяется как *совокупность методов и приемов, обеспечивающих возможность контролируемым образом создавать и модифицировать объекты, включающие компоненты с размерами менее 100 нм, хотя бы в одном измерении, и в результате этого получившие принципиально новые качества, позволяющие осуществлять их интеграцию в полноценно функционирующие системы большего масштаба.*

В 2000 г. в США объявлена крупнейшая научная программа (National Nanotechnology Initiative), направленная на решение актуальных задач в области нанотехнологии и использования наноматериалов.

Ряд целевых программ и проектов существует также в России. С 1996 г. действует программа Минатома «Получение, исследование свойств и применение ультрадисперсных материалов — нанокристаллов».

Программа фундаментальных исследований по наноструктурам и нанотехнологиям включена в 2003 г. в Перечень общеакадемических программ фундаментальных исследований Российской академии наук.

В апреле 2007 г. Президент РФ подписал инициативу “Стратегия развития наноиндустрии”. В июле этого года создана Госкорпорация “Роснано”, преследующая цель коммерциализации достижений нанонауки.

Кабинет Министров Украины в 2001 г. утвердил Международную Украину-Российскую научно-техническую программу “Нанозифика и нанозлектроника”.

Федеральным законом Российской Федерации № 139-ФЗ от 19.07.2007 года “для реализации государственной политики в сфере НТ, развития инновационной структуры в сфере НТ, реализации проектов создания перспективных НТ и наноиндустрии” учреждена Российская корпорация НТ. Ее государственная регистрация состоялась 19.09.2007 г., и 8 октября 2008 года создано Нанотехнологическое общество России с основной задачей “просвещения российской общественности в области НТ”.

С одной стороны, объектами НТ являются индивиды с характеристическими размерами до 100 нм в трех (нанопорошки и наночастицы), двух (нановолокна и нанотрубки) или одном (нанопленки) направлении. С другой, такими объектами могут быть макроскопические индивиды, атомарная структура которых контролируемо управляется с разрешением на уровне отдельных атомов или молекул. При такой работе общепринятые макроскопические технологии неприменимы, потому что намного значительнее становятся микроскопические явления, в привычных масштабах практически неощутимые. В этих условиях главенствующими становятся эффекты таких межмолекулярных взаимодействий, как Ван-дер-Ваальсовы или квантовые.

Одной из важнейших задач НТ является принуждение атомов или молекул к **самоорганизации**, то есть к группированию их заданным способом с целью получить новые материалы с заранее заданными свойствами. Поскольку любая физическая система стремится к термодинамическому равновесию, то настроить ее самоорганизацию — значит организовать ее движение к равновесному состоянию. Этим занимается новый раздел химии, называемый **супрамолекулярной химией**. Известны биополимеры, способные организовываться в особые структуры. Так, белки могут свертываться в глобулярную форму и формировать комплексы из нескольких протеиновых молекул. Или, например, синтез молекул АВ благодаря особо специфическим свойствам молекул комплементарной ДНК. Если два фрагмента ДНК оканчиваются длинными неспаренными нитями, то они формируют двойную спираль с фрагментами определенной последовательности, называемыми комплементарными. Одноцепочечные фрагменты только одного типа соединиться друг с другом не могут, но если фрагменты ДНК одной группы будут комплементарны фрагментам ДНК другой, при смешении они обязательно сформируют прочную двойную спираль. Смешивая вещество ----А с веществом ----В, представля-

ющие собой одинарные комплементарные ДНК с подсоединенными к их концам молекулами А и В, получим соединение  $= = = АВ$ , в котором молекулы А и В притянуты друг к другу за счет водородных связей. Сама молекула ДНК легко удаляется после окончания синтеза. Изменяя длину цепей ДНК, можно получать кристаллы, в которых наночастицы находились бы на различном расстоянии друг от друга. Так были построены трехмерные наноструктуры из золота с ГЦК и ОЦК ячейками.

Новые НТ уже легли в основу создания таких источников лазерного излучения, размеры которых в несколько раз меньше длины волны излучаемого ими света. Размер излучающего тела составляет всего 44 нм, и это позволяет встраивать его в наноразмерные оптические схемы, управляющие световыми пучками (фотонами), аналогично тому, как нынешние микропроцессоры и микросхемы управляют электронами. Такие нанофотонные устройства дают возможность манипулировать светом на уровне отдельных квантов и могут применяться в микроскопах последних поколений, позволяющих рассматривать отдельные молекулы в видимом свете. Кроме того, в новых нанолазерах, размеры рабочих тел которых не могут быть меньше половины длины волны возбуждающего света, для возбуждения излучения применяются не световые лучи, а коллективные колебания электронов — так называемые поверхностные плазмоны (*surface plasmon*). Поэтому такие сферические источники излучения называются «спазерами», и при собственных размерах 44 нм они способны испускать свет с длиной волны 530 нм (зеленый цвет).

Очень широко распространены различные НТ при изготовлении сотен различных типов светодиодов: LED — *Light-Emitting Diode* (светоизлучающий диод), OLED — *Organic Light-Emitting Diode* (органический), FOLED — Flexible OLED (гибкий), SOLED — Staked OLED (сложенный), TOLED — Transparent OLED (прозрачный) и др.

Так, OLED — прибор, изготовленный из органических соединений, эффективно излучающих свет при пропускании через них электрического тока. Светодиодные лампочки, изготавливаются с использованием полимера с наночастицами. В них не используется, как во многих энергосберегающих лампочках, вредная в экологическом смысле ртуть. Гарантированный срок службы составляет 50000 часов сравнительно с 1000 часами лампочек накаливания. Они холодны на ощупь и ударо- и виброустойчивы. Потребляя 10 ватт мощности, они обеспечивают яркость свечения, аналогичную яркости лампочки накаливания мощностью 40 ватт. Технология OLED находит основное применение при создании устройств отображения информации (дисплеев). Производство таких дисплеев намного дешевле, нежели производство жидкокристаллических аналогов. Для создания органических светодиодов (OLED) используются тонкопленочные многослойные структуры, состоящие из слоев нескольких полимеров.

FOLED — гибкие OLED-дисплеи, в которых используется пластик или гибкая металлическая пластина в качестве подложки, с одной стороны, и OLED-ячейки и герметичная тонкая защитная пленка, — с другой. Преимущества FOLED: ультратонкость дисплея, сверхнизкий вес, прочность, долговечность и гибкость, которая позволяет применять OLED-панели в самых неожиданных необходимых местах.

Сложенные OLED — (SOLED дисплеи) используют, управляя каждым цветом независимо. Цвет и яркость регулируется изменением тока, проходящего через три цветных элемента (в не цветных дисплеях используется модуляция ширины импульса). При этом реализуются следующие преимущества: высокая плотность заполнения дисплея органическими ячейками, посредством чего достигается хорошее разрешение и трехкратное увеличение качества сравнительно с ЖК или ЭЛТ дисплеями. Такие дисплеи широко применяются в мобильных телефонах, GPS-навигаторах, для создания приборов ночного видения. Органические дисплеи встраиваются в телефоны, цифровые фотоаппараты, автомобильные бортовые компьютеры, телевизоры, цифровые индикаторы, плееры и т.п.

TOLED — прозрачные светоизлучающие устройства (Transparent and Top-emitting OLED) с более высоким уровнем контрастности. Направление излучения света в таких дисплеях может быть только вверх, только вниз или в обе стороны («прозрачность»). TOLED существенно улучшает контрастность изображения, что улучшает читабельность дисплея при ярком солнечном свете. Эти устройства на 70 % прозрачны, поэтому их можно крепить прямо на лобовое стекло автомобиля, на витрины магазинов или для установки в шлемах виртуальной реальности. Прозрачность TOLED позволяет также использовать их с металлом, фольгой, кремниевым кристаллом и другими непрозрачными подложками для дисплеев с отображением в одну сторону (например, в кредитных карточках). Прозрачность экрана достигается при использовании прозрачных органических элементов и материалов для изготовления электродов. За счёт использования поглотителя с низким коэффициентом отражения для подложки TOLED-дисплея контрастное отношение может на порядок превзойти ЖК изображения (мобильные телефоны, кабины воздушных, водных, ж.-д. и пр. транспортных средств). По технологии TOLED также можно изготавливать многослойные устройства (SOLED) и гибридные матрицы.

На базе новых НТ сейчас разрабатывается специальная бумага, которую можно будет целиком превращать в телевизионный экран. Органические электролюминесцентные OLED придают изображению определенную объемность, а энергопотребление и себестоимость таких экранов в разы меньше, чем у ЖК или плазменных. Уже светодиоды OLED печатаются на гибких подложках аналогично производству газет, так что экраны могут сворачиваться

в рулон. Такие технологии можно будет использовать для печати электронных газет, постеров, баннеров с поверхностью в виде дисплея. Напечатанные таким образом светодиоды будут полезны для гибких сенсоров и солнечных батарей.

Вообще, солнечные батареи во всем мире на 90 % изготавливаются из поликристаллического кремния («поликремния»), как основного полупроводникового материала, применяемого в солнечной энергетике (*фотовольта-нике*) и электронной промышленности. По цене новые тонкопленочные НТ конкурируют с поликремнием. Заметим, что в настоящее время в Европе уже строят дома, где тонкопленочные аморфные фотоэлементы заменяют облицовочные панели, и такие строения превращаются в самостоятельных производителей энергии. В Германии и США функционируют госпрограммы по плавильного оборудования крыш как солнечных батарей.

Уже продаются гибкие солнечные панели (в рулонах) в Украине, равно как и зарядные устройства. Их фотоприемные покрытия выполнены на основе новых наноматериалов. Мощность такой панели 5 Вт, рабочее напряжение 16.5 В, максимальный ток 0.3 А, рабочие температуры имеют диапазон  $40 \div 60^\circ\text{C}$ , вес 270 г, габариты  $25 \times 60 \text{ см}^2$ .

Японские ученые разработали батарею со сроком службы 10 лет или 5000 циклов перезарядки. На 90 % батарея заряжается за 5 минут; емкость такой батареи уменьшится лишь через 3000 циклов перезарядки, и то всего на 10 %. Для создания катода, сепараторов и электролита используются новые наноматериалы. Причем, катод не содержит углерода, а анод покрыт тонким симметричным узором из частиц особого наноматериала. Батареи работают до  $-30^\circ\text{C}$  и устойчивы к перегреву. Они рассчитаны для работы в мобильных телефонах, электрокарах, источниках бесперебойного питания и т. д.

Особенно широко используются новые НТ в средствах передачи информации, записывающей и передающей аппаратуре и т. д. Израильские ученые на выставке 2008 г. продемонстрировали 500-гигабайтный оптический диск для хранения данных с новым полимерным материалом. Специалисты из Германии разработали технологию записи 500 гигабайт данных в виде голографических наноструктур на оптический диск со скоростью записи информации 50 мегабайт в секунду. В разработке соответственно аналоги с емкостью 1 терабайт и скоростью 200 мегабайт в секунду. Американские специалисты разрабатывают сейчас жесткие диски с емкостью в несколько сотен петабайт (1 петабайт = 1024 терабайт) на основе новых наноразмерных никелевых сенсоров с чувствительностью к магнитному полю, в сотни раз превышающей нынешний уровень.

Современное производство карт флэш-памяти позволяет удвоить емкость чипов при добавлении самоформирующихся нанокристаллов металлов еще на



стадии изготовления микросхем. Они удерживают в ячейке памяти значительный больший заряд, чем кремниевые нанокристаллы, и существенно экономят электроэнергию при записи и стирании. Кроме того, количество циклов записи-стирания у них неограниченно.

Множество новых нанотехнологий применяется в медицине и биологии. Например, важным свойством кремниевых нанокристаллов с развитой удельной поверхностью до  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$  (порошки, суспензии, аэрогели) является их высокая адсорбционная активность. При освещении они способны возбуждать кислород воздуха до так называемого синглетного состояния. Это открывает перспективы применения материала в фотодинамической терапии онкозаболеваний, после чего нанокристаллы кремния трансформируются в химически инертные наночастицы  $\text{SiO}_2$ , самовыводящиеся из организма. Многие вещества — фотосенсибилизаторы синглетного кислорода являются довольно токсичными и из организма выводятся с трудом. Американские специалисты разработали сенсор в виде пластины из кремния площадью  $40 \text{ мкм}^2$  с порами суммарным диаметром  $240 \text{ нм}$ . Если в поры такого сенсора попадает инородное тело, спектр лазерного луча, отраженного от него, изменяется. Эти изменения улавливаются детектором, сигнализирующим, какие именно вирусы попали в эти полости сенсора, поскольку размеры вирусов разнообразны. Например, вирус гриппа А имеет диаметр  $100 \text{ нм}$ , а вирус гепатита —  $50 \text{ нм}$ . Очевидно, такие наносенсоры весьма полезны в диагностике различных заболеваний.

Особенно интересуют медиков химически инертные наночастицы, потому что с их помощью можно решить проблемы доставки лекарств через гематоэнцефалический барьер (ГЭБ). ГЭБ — это дополнительный слой клеток (глиальные клетки) в капиллярах большинства отделов головного мозга. Такой барьер предотвращает проникновение вредных веществ в мозг, а также препятствует попаданию туда лекарств или веществ, необходимых для диагностических процедур. Однако, упакованные в нанооболочку лекарства через ГЭБ способны проникать. Кроме того, использование НТ повышает биодоступность некоторых необходимых организму веществ.

В декабре 2008 года в Москве состоялся Первый международный форум по НТ. Помимо обсуждения множества новинок НТ на форуме констатировалось, что динамическое развитие любой производственной отрасли невозможно без применения суперкомпьютеров. И «если уровень сегодняшних компьютеров — это мышь, а компьютеров 2030 года — шимпанзе, то в 2050 году компьютер станет умнее человека» (Жорес Алферов).

Однако нельзя не сказать, что как и все предыдущие «революционные рывки», НТ должны содержаться «в чистых руках и с холодной головой». Потому что новые нанороботы способны не только созидать, но в равной степени

и разрушать. Если нанороботы в результате некоего случайного отказа выйдут из-под контроля, все живое на Земле может стать разобранным на бесконечно копируемые молекулы. И тогда в результате вся планета покроется толстым слоем «серой слизи» (gray goo problem). Этот термин тоже приписывается Эрику Дрекслеру, и уже многие годы наноапокалиптики и нанооптимисты ведут непрерывные дебаты о проклятиях и благословениях НТ.

Тем не менее, оставаясь оптимистом, можно констатировать, что новые НТ буквально ворвались практически во все отрасли современной науки и техники. Особенно они перспективны в медицине, биологии, сельском хозяйстве, извлечении полезных ископаемых, кибернетике, телекоммуникационных системах, фотонике, микро- и макроэлектронике, полупроводниковом материаловедении, производстве источников питания, элементов хранения и передачи информации.

## Литература

- Азаров Л, Бургер М. Метод порошка в рентгенографии./ Пер.с англ. — М.: Изд-во ин. лит., 1961. — 363 с.
- Асланов Л. А. Инструментальные методы рентгеноструктурного анализа. — М.: Изд-во МГУ, 1983. — 288 с.
- Бакуменко. И. Т. Методическое пособие к курсу «Кристаллография и кристалломорфология». — Новосибирск, 1986. — 59 с.
- Бакуменко І. Т. Матеріали до курсу «Кристалографія». — Новосибирск, 1997. — 67 с.
- Бакуменко І. Т. Матеріали до курсу «Кристалографія». Вип. 1, Львів: Вид-во ЛНУ, 2000. — 78 с.
- Бацанов С. С. Экспериментальные основы структурной химии (справочное пособие). — М.: Изд-во стандартов, 1986. — 240 с.
- Бацанов С. С. Структурная рефрактометрия. — М.: Высшая школа, 1976. — 304 с.
- Белов Н. В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. — М.: Изд-во АН СССР, 1947. — 237 с.
- Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. — М.: Недра, 1976. — 344 с.
- Белов Н. В. Очерки по структурной кристаллографии и федоровским группам симметрии. — М.: Наука, 1986. — 279 с.
- Блистанов А. А., Бондаренко В. С., Переломова Н. В. и др. Акустические кристаллы. — М.: Наука, 1982. — 632 с.
- Бляссе Ж. Кристаллохимия феррошпинелей. — М.: Металлургия, 1968. — 184 с.
- Бокий Г. Б. Введение в кристаллохимию. — М.: Изд-во МГУ, 1954. — 490 с.
- Бокий Г. Б. Кристаллохимия. — М.: Наука, 1971. — 400 с.
- Бокий Г. Б., Порай-Кошиц М. А. Рентгеноструктурный анализ. Т. 1. — М.: Изд-во МГУ, 1964. — 489 с.
- Бонд В. Л. Технология кристаллов / Пер.с англ. — М.: Недра, 1980. — 303 с.
- Борисенко А. И., Тарапов Н. Е. Векторный анализ и начала тензорного исчисления. — Харьков: Изд-во Харьк. ун-та, 1986. — 216 с.
- Брэгг У., Кларингбулл Г. Кристаллическая структура минералов/Пер.с англ. — М.: Мир, 1967. — 390 с.
- Бублик В. Т., Дубровина А. Н. Сборник задач и упражнений по курсу «Методы исследования структуры». — М.: Высшая школа, 1988. — 192 с.

- Булах А. Г. Минералогия с основами кристаллографии. — М.: Недра, 1989. — 351 с.
- Булах А. Г. Общая минералогия. — СПб.: Изд-во СПб. ун-та, 2002. — 356 с.
- Вайнштейн Б. К. Современная кристаллография. Т. 1. Симметрия кристаллов. Методы структурной кристаллографии. — М.: Наука, 1979. — 384 с.
- Вайнштейн Б. К., Фридкин В. М., Инденбом В. Л. Современная кристаллография. Т. 2. Структура кристаллов. — М.: Наука, 1979. — 360 с.
- Веневцев Ю. Н., Политова Е. Д., Иванов С. А. Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария. — М.: Химия, 1985. — 256 с.
- Вернадский В. Н. Избранные труды. Кристаллография. — М.: Наука, 1988. — 344 с.
- Верма А., Кришна П. Полиморфизм и политипизм в кристаллах / Пер. с англ. — М.: Мир, 1969. — 274 с.
- Вертушков Г. Н., Авдонин В. Н. Таблицы для определения минералов по физическим и химическим свойствам. — М.: Недра, 1980. — 295 с.
- Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения / Пер. с англ. Т. 1. — М.: Мир, 1988. — 58 с. Т. 2, 1988. — 336 с.
- Вильке К-Т. Выращивание кристаллов / Пер. с нем. — Л.: Недра, 1977. — 600 с.
- Винчелл А. Н., Винчелл Г. Оптические свойства искусственных минералов / Пер. с англ. — М.: Мир, 1967. — 526 с.
- Влох О. Г. Явления пространственной дисперсии в параметрической кристаллооптике. — Львов: Изд-во Льв. ун-та, 1984. — 156 с.
- Ворошилов Ю. В., Сливка В. Ю. Материалы квантовой электроники на основе полупроводниковых соединений сложного состава. Кристаллическая структура. Квантовая электроника. Республиканский межведомственный сборник. — К.: Наукова думка, 1980, вып. 19, с. 36-60.
- Ворошилов Ю. В., Сливка В. Ю. Аноксидные материалы для электронной техники. — Львов: Изд-во Льв. ун-та, 1989. — 200 с.
- Ворошилов Ю. В., Евстигнеева Т. Л., Некрасов Н. Я. Кристаллохимические таблицы тройных халькогенидов. — М.: Наука, 1989. — 224 с.
- Ворошилов Ю. В., Яцкович И. И. Технологические карты лабораторных работ спецпрактикума по курсу кристаллографии и рентгеноструктурного анализа. — Изд. Ужгородского ун-та, 1981. — 54 с.
- Галиулин Р. В. Алмаз — школьнику. Интернет-страница: <http://galiulin.narod.ru/Diamond5.htm>
- Галиулин Р. В. Кристаллоподобная модель Вселенной. Труды Международного симпозиума, посвященного 140-летию Анри Пуанкаре. — Протвино, 1995, с. 180-186.
- Галиулин Р. В. Размышления о жизни. [http://geo.web.ru/conf/CD\\_Smirnov/html\\_97/21\\_gal/index.html](http://geo.web.ru/conf/CD_Smirnov/html_97/21_gal/index.html)

- Гамарник М. Я. Размерный эффект в кварце // ДАН УССР, 1982, №4.
- Гиллесли Р. Геометрия молекул / Пер. с англ. — М.: Мир, 1975. — 278 с.
- Гинзбург В. Л. О науке, о себе и о других. — М.: АТИВО, 2004. — 544 с.
- Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика / Пер. с франц. — М.: Физматлит, 1961. — 602 с.
- Гласкер Дж., Трублад К. Анализ кристаллической структуры / Пер. с англ. — М.: Мир, 1974. — 236 с.
- Гонда С, Сэко Д. Оптоэлектроника в вопросах и ответах / Пер. с япон. — Л.: Энергоатомиздат, 1989. — 182 с.
- Гринь Ю. Н., Бодак О. И., Гладышевский Е. И. Методические указания к лабораторным работам по кристаллохимии. — Львов: ЛГУ, 1983, — 43 с.
- Драго Р. Физические методы в неорганической химии / Пер. с англ. — М.: Мир, 1967. — 464 с.
- Егоров-Тисменко Ю. К., Литвинская Г. П., Загальская Ю. Г. Кристаллография. Под ред. В. С. Урусова. — М.: Изд-во МГУ, 1992. — 288 с.
- Елецкий А. В., Смирнов Б. М. Фуллерены и структуры углерода. — УФН, 1995, т. 165, №9, с. 977-1009.
- Желудев И. С. Электрические кристаллы. — М.: Наука, 1979. — 200 с.
- Желудев И. С. Симметрия и ее приложения. - М.: Энергоатомиздат, 1983. — 304 с.
- Желудев И. С. Физика кристаллов и симметрия. — М.: Наука, 1987. — 192 с.
- Загальская Ю. Г., Литвинская Г. П. Геометрическая кристаллография. — М.: Изд-во МГУ, 1973. — 163 с.
- Загальская Ю. Г., Литвинская Г. П. Геометрическая микрокристаллография. — М.: Изд-во МГУ, 1976. — 241 с.
- Зоркий П. М., Афонина Н. Н. Симметрия молекул и кристаллов. — М.: Изд-во МГУ, 1979. — 176с.
- Зоркий П. М. Задачник по кристаллохимии и кристаллографии. — М.: Изд-во МГУ, 1981. — 39 с.
- Интерметаллические соединения / Пер. с англ. Под ред. Корнилова Н. Н. — М.: Металлургия, 1970. — 440 с.
- Квасница В. Н., Зинчук Н. Н., Коптиль В. И. Типоморфизм микрокристаллов алмаза. — М.: Недра, 1999. — 224 с.
- Кизель В. А., Бурков В. Н. Гиротропия кристаллов. — М.: Наука, 1980. — 304 с.
- Китайгородский А. И. Рентгеноструктурный анализ. — М. — Л.: Госгеолтехиздат, 1950. — 650 с.
- Козлова О. Г. Рост и морфология кристаллов. — М.: Изд-во МГУ, 1980. — 368 с.
- Костов И. Кристаллография / Пер. с болг. — М.: Мир, 1965. — 528 с.
- Кребс Г. Основы кристаллохимии неорганических соединений / Пер. с нем. — М.: Мир, 1971. — 304 с.

- Крипьякевич П. И. Структурные типы интерметаллических соединений. — М.: Наука, 1977. — 290 с.
- Кузьминов Ю. С. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. — М.: Наука, 1982. — 400 с.
- Кушта Г. П. Введение в кристаллографию. — Львов: Изд-во Льв. ун-та, 1976. — 238 с.
- Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. — М.: Мир, 1981. — 736 с.
- Лейтвейн Ф., Зоммер-Кулачевски Ш. Кристаллография / Пер. с нем. — М.: Высшая школа, 1968. — 378 с.
- Либау Ф. Структурная химия силикатов. — М.: Мир, 1988. — 412 с.
- Липсон Г., Кокрен В. Определение структуры кристаллов / Пер. с англ. — М.: Изд-во ин. лит., 1956. — 415 с.
- Липсон Г., Стилл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм / Пер. с англ. — М.: Мир, 1972. — 384 с.
- Лодочников В. Н. Главнейшие пороодообразующие минералы. Под ред. В. С. Соболева. — М.: Недра, 1974. — 248 с.
- Малинецкий Г. Г. Нанотехнологии. От алхимии к химии и дальше // Интеграл, 2007, № 5, с. 4-5.
- Марфунин А. С. Введение в физику минералов. — М.: Недра, 1974. — 328 с.
- Мейер К. Физико-химическая кристаллография / Пер. с нем. — М.: Металлургия, 1972. — 480 с.
- Методологические проблемы кристаллографии / Под ред. Белова Н. В. — М.: Наука, 1985. — 296 с.
- Мильбурн Г. Рентгеновская кристаллография / Пер. с англ. — М.: Мир, 1975. — 256 с.
- Минералогическая интервенция в микро- и наномир: Материалы международного минералогического семинара. — Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2009. — 548 с.
- Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. — М.: Физматгиз, 1961. — 863 с.
- Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. — М.: Госгеолтехиздат, 1957. — 868 с.
- Мохов А. В. Новые ультрадисперсные минеральные фазы лунного реголита по данным аналитической электронной микроскопии: Автореф. дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. — М., 2009. — 51 с.
- Нараи-Сабо Н. Неорганическая кристаллохимия. — Будапешт: Изд-во АН Венгрии, 1969. — 504с.
- Нардов В. В. Практическое руководство по геометрической кристаллографии. — Изд. Ленинград. ун-та, 1974. — 143 с.

- Нарита К. Кристаллическая структура неметаллических включений в стали. — М.: Металлургия, 1960. — 191 с.
- Недома Н. Расшифровка рентгенограмм порошков / Пер. с польск. — М.: Металлургия, 1975. — 424 с.
- Окадзаки К. Пособие по электротехническим материалам / Пер. с япон. — М.: Энергия, 1979. — 432 с.
- Ормонт Б. Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. — М.: Высшая школа, 1982. — 528 с.
- Павлишин В. Основи кристалохімії мінералів. — К.: ВПЦ «Київський університет», 2000. — 186 с.
- Павлишин В. І., Довгий С. О. Мінералогія. — Київ: КНТ, 2008. — 536 с.
- Партэ Э. Некоторые главы структурной неорганической химии / Пер с англ. — М.: Мир, 1993. — 144 с.
- Пенкаля Т. Очерки кристаллохимии / Пер. с польск. — Л.: Химия, 1974. — 496 с.
- Переломова Н. В., Тагиева М. М. Задачник по кристаллофизике. — М.: Наука, 1982. — 288 с.
- Пинес Б. Я. Лекции по структурному анализу. — Харьков: Изд-во Харьк. ун-та, 1967. — 476 с.
- Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов / Пер с англ. — М.: Мир, 1977. Часть 1. — 420 с. Часть 2. — 472 с.
- Поваренных А. С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. — Киев: Наук. думка, 1966. — 547 с.
- Попов Г. М. Шафрановский И. И. Кристаллография. — М.: Высшая школа, 1972. — 352 с.
- Порай-Кошиц М. А. Практический курс рентгеноструктурного анализа. Т. 2, — М.: Изд-во МГУ, 1960. — 632 с.
- Порай-Кошиц М. А. Основы структурного анализа химических соединений. — М.: Высшая школа, 1982. — 151 с.
- Пуцаровский Д. Ю. Структура и свойства кристаллов. — М.: Изд-во МГУ, 1982. — 107 с.
- Пуцаровский Д. Ю. Рентгенография минералов. — М.: ЗАО «Геоинформ-марк», 2000. — 292 с.
- Ревнивцев В. И. и др. Технологическая минералогия обломочных малых частиц. — СПб., 1992
- Розин К. М., Гусев Э. Б. Практическое руководство по кристаллографии и кристаллохимии. — М.: Металлургия, 1982. — 166 с.
- Рост кристаллов. Том 1. Теория роста и методы выращивания кристаллов / Пер. с англ. Под ред. К. Гудмана. — М.: Мир, 1977. — 363 с.
- Руманс К. Структурные исследования некоторых окислов и других халькогенидов при нормальных и высоких давлениях. — М.: Мир, 1969. — 207 с.

- Сиротин Ю. Н., Шаскольская М. П.* Основы кристаллофизики. — М.: Наука, 1979. — 640с.
- Сливка В. Ю., Ворошилов Ю. В., Чепур Д. В.* Материалы квантовой электроники на основе полупроводниковых соединений сложного состава. Физические свойства. Квантовая электроника. Республиканский межведомственный сборник. — К.: Наукова думка, 1981, вып.20, с. 74-93.
- Сонин А. С., Василевская А. С.* Электрооптические кристаллы. — М.: Атомиздат, 1971. — 328 с.
- Сонин А. С.* Беседы о кристаллофизике. — М.: Атомиздат, 1976. — 240 с.
- Стойбер Р., Морзе С.* Определение кристаллов под микроскопом / Пер. с англ. — М.: Мир, 1974. — 281 с.
- Струков Б. А.* Сегнетоэлектричество. — М.: Наука, 1979. — 94 с.
- Сусликов Л. М., Сливка В. Ю., Лисица М. П.* Твердотельные оптические фильтры на гиротропных кристаллах. — Киев: Интерпрес ЛТД, 1998. — 293 с.
- Таусон В. Л., Абрамович М. Г.* Физико-химические превращения реальных кристаллов в минеральных системах. — Новосибирск: Наука, 1988. — 271 с.
- Торопов Н. А., Булак Л. Н.* Кристаллография и минералогия. — Л.: Изд-во лит. по строительству, 1972. — 503 с.
- Торопов Н. А., Булак Л. Н.* Лабораторный практикум по минералогии. — Л.: Изд-во лит. по строительству, 1969. — 240 с.
- Уиттекер Э.* Кристаллография / Пер. с англ. — М.: Мир, 1983. — 268 с.
- Уманский М. М., Золина З. К.,* Сборник задач по рентгеноструктурному анализу. — М.: Изд-во МГУ, 1975. — 232 с.
- Уманский Я. С.* Рентгенография металлов и полупроводников. — М.: Металлургия, 1969. — 496 с.
- Уманский Я. С., Скаков Ю. А., Иванов А. Н. и др.* Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. — М.: Металлургия, 1982. — 632 с.
- Урусов В. С.* Теоретическая кристаллохимия. — М.: Изд-во МГУ, 1987. — 275 с.
- Урусов В. С., Дубровинская Н. А., Дубровинская Л. С.* Конструирование вероятных кристаллических структур минералов. — М.: Изд-во МГУ, 1990. — 128 с.
- Уэллс А.* Структурная неорганическая химия / Пер. с англ. — М.: Мир. Т. 1, 1987. — 408 с. Т. 2, 1987. — 695 с. Т. 3, 1989. — 564 с.
- Федоров Е. С.* Курс кристаллографии. — СПб., 1901. — 438 с.
- Фистуль В. Н.* Новые материалы (состояние, проблемы, перспективы). — М.: МИСИС, 1995. — 142 с.
- Флинт Е. Е.* Начала кристаллографии. — М.: Высшая школа, 1961. — 242 с.
- Харгиттаи Н., Харгиттаи М.* Симметрия глазами химика / Пер. с англ. — М.: Мир, 1989. — 496 с.
- Цернике Ф., Мидвинтер Дж.* Прикладная нелинейная оптика / Пер. с англ. — М.: Мир, 1976. — 261 с.



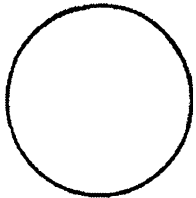
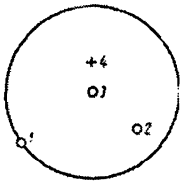
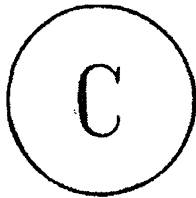
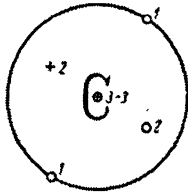
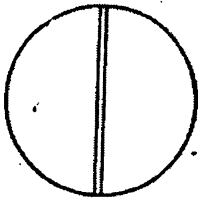
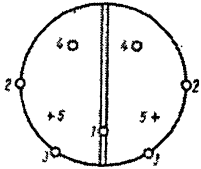
- Чернов А. А., Гиваргизов Е. И., Багдасаров Х. С. и др. Современная кристаллография. Т. 3. Образование кристаллов. — М.: Наука, 1980. — 408 с.
- Чесноков Б. В. Зависимость формы от размеров объектов // Минералы месторождений Южного и Среднего Урала. — Свердловск, 1985.
- Шаскольская М. П. Кристаллография. — М.: Высшая школа, 1984. — 376 с.
- Шафрановский И. И. История кристаллографии в России. — М. — Л.: Изд-во АН СССР, 1962. — 415 с.
- Шафрановский И. И. История кристаллографии (с древнейших времен до начала XIX столетия). — Л.: Наука, 1978. — 297 с.
- Шафрановский И. И. Очерки по минералогической кристаллографии. — Л.: Недра, 1974. — 152 с.
- Шафрановский И. И. Симметрия в природе. — Л.: Недра, 1985. — 168 с.
- Шевченко Л. Л. Кристалохімія. Практикум. — К.: Вища школа, 1981. — 136 с.
- Шевченко Л. Л. Кристалохімія. — К.: Вища школа, 1993. — 174 с.
- Шредингер Э. Что такое жизнь? С точки зрения физика. — М.: Атомиздат, 1972. — 63 с.
- Штукенберг А. Г., Пунин О. Ю. Оптические аномалии в кристаллах. — СПб.: Наука, 2004. — 263 с.
- Шуберт К. Кристаллические структуры двухкомпонентных фаз / Пер. с нем. — М.: Металлургия, 1971. — 531 с.
- Шубников А. В. Оптическая кристаллография. — М. — Л.: Изд-во АН СССР, 1950. — 275 с.
- Шубников А. В. Кристаллы в науке и технике. — М.: Изд-во АН СССР, 1958. — 56 с.
- Шубников А. В. Избранные труды по кристаллографии. — М.: Наука, 1975. — 556 с.
- Шувалов Л. А., Урусовская А. А., Желудев И. С. и др. Современная кристаллография. Т. 4. Физические свойства кристаллов. — М.: Наука, 1981. — 496 с.
- Эткинс П. Порядок и беспорядок в природе / Пер. с англ. — М.: Мир, 1987. — 224 с.
- Юшкин Н. П., Асхабов А. М., Ракин В. И. и др. Наноминералогия. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества. — СПб.: Наука, 2005. — 581 с.
- Юшкин Н. П., Павлишин В. И., Асхабов А. М. Ультрадисперсное состояние минерального вещества и проблемы наноминералогии // Минерал. журн., 2003, №4, с. 7-31.
- Correns Philip. Incommensurate and Composite Structures. — Lecture Notes, UCSB, 1992. — 45 p.
- Fahlman B. D. Materials Chemistry. — Springer: Mount Pleasant, MI, 2007; Vol. 1, p. 282-283.

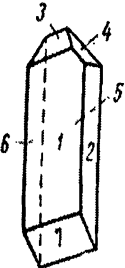
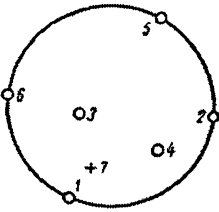
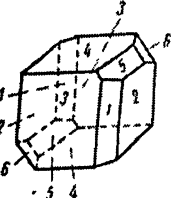
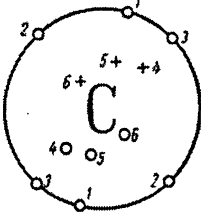
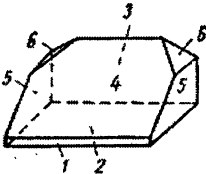
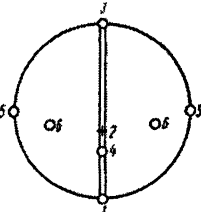
- Gratias D.* Les quasi-cristaux // La Recherche. Juin 1986. Nr. 178. P. 788 – 798. Перевод: *Гратиа Д.* Квазикристаллы. – УФН, 1988. Т. 156, вып. 2, с. 347-364
- International Tables for X-Ray Crystallography. Edited by Norman F.M. Henry & Kathleen Lonsdale. – Vol.1. Symmetry Groups. – 558 p. Vol.2. Mathematical Tables. – 444p. Vol.3. Physical & Chemical Tables. – 362 p. – Kynoch Press, Birmingham, England, 1965.
- Levine D., Steinhardt P. J.* // 1984. Phys. Rev. Lett. V.53, P. 2477
- Koruga D., Hameroff S., Withers J. et al.* Fullerene C<sub>60</sub>. – Amsterdam, 1993. – 381 p.
- Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C. et al.* C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene, Nature, Vol. 318, 1985, p. 162.
- Thomas C. W. Mak, Gong-Du Zhou.* Crystallography in Modern Chemistry. A Resource Book of Crystal Structures. – John Wiley & Sons, Inc., N- Y, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1992. – 1323 p.
- Parthe Erwin.* Crystal Chemistry of Tetrahedral Structures. – Gordon & Breach, N-Y, L., 1964. – 176 p.
- Sander van Smaalen.* Incommensurate Crystal Structures. – Kiel, Germany, 1994. – 202 p.
- Shechtman D., Blech I., Gratias D., Cahn J.* Physical Review Letters, Vol. 53, 1984, p. 1951–1954.
- Wenk Hans-Rudolf, Bulakh Andrei.* Minerals. Their Constitution and Origin. – Cambridge University Press, 2004. – 646 p.
- Yamamoto A.* Crystallography of quasiperiodic crystals // Acta Cryst, 1996, Vol. A52, – p. 506-560.

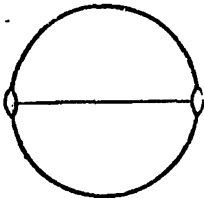
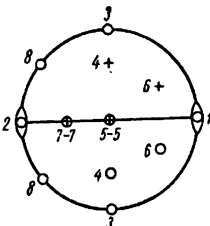
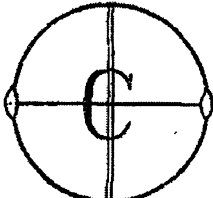
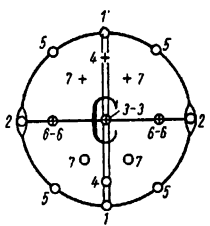
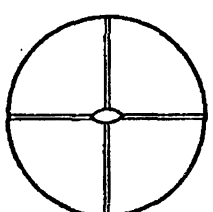
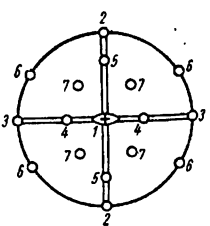
# **Приложение 1**

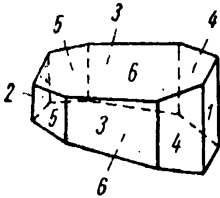
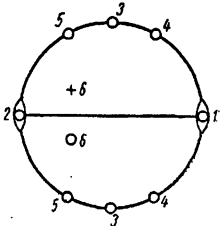
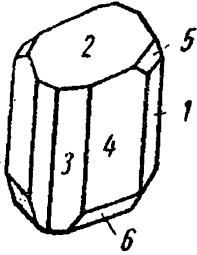
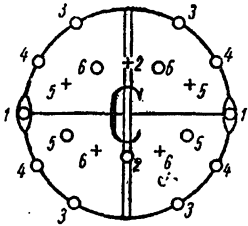
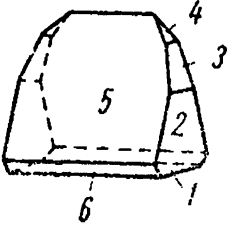
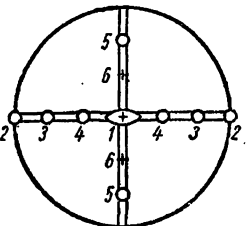
**Таблица классов симметрии кристаллов.**

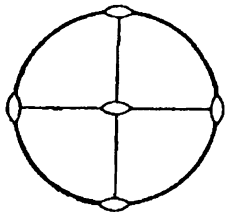
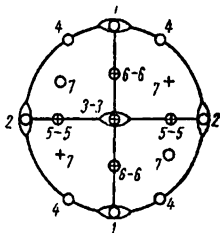
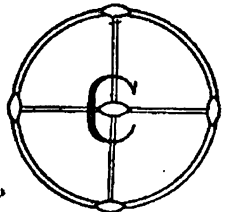
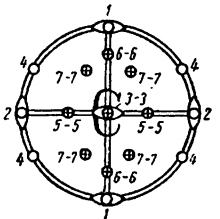
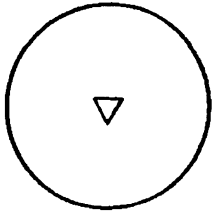
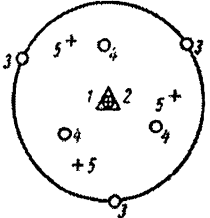
**Простые формы и их комбинации с символами граней  
и стереограммами (Г. М. Попов, И. И. Шафрановский)**

№ п/п	Точечные группы симметрии	Простые формы	Стереограммы
1	2	3	4
1.	<p><i>Примитивный</i> (моноэдрический)</p> <p>1</p> 	<p>Моноэдры (1,2,3,4)</p>	
2.	<p><i>Центральный</i> (пинакоидальный)</p> <p>T</p>  <p>C</p>	<p>Пинакоиды (1,2,3)</p>	
3.	<p><i>Планный</i> (диэдрический безос- ный)</p> <p>m</p>  <p>P</p>	<p>Моноэдр (1) Пинакоид (2) Диэдры (3,4,5)</p>	

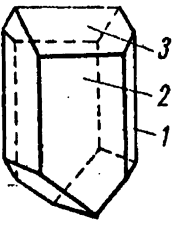
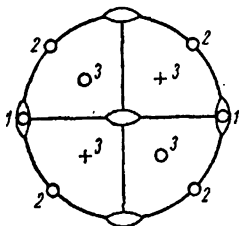
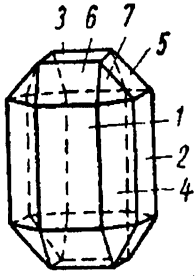
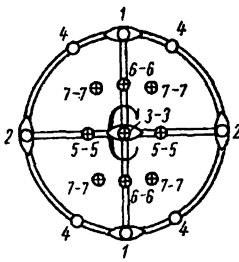
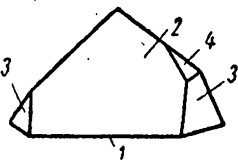
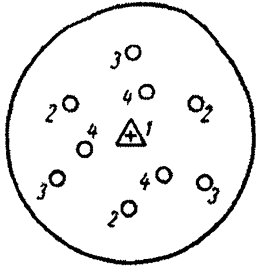
№ п/п	Примеры	Стереогаммы
5	6	7
1.	<p>Кислый правый винно-кислый стронций  <math>\text{Sr}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{H})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}</math></p> 	<p>1.Моноэдр (100)          2.Моноэдр (010)          3.Моноэдр (001)          4.Моноэдр (111)          5.Моноэдр (<math>\bar{1}00</math>)          6.Моноэдр (<math>0\bar{1}0</math>)          7.Моноэдр (<math>00\bar{1}</math>)</p> 
2.	<p>Аксинит  <math>\text{Ca}_2(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Al}_2[\text{OH}(\text{BO}_3)\text{Si}_4\text{O}_{12}]</math></p> 	<p>1.ПинакOID (100)          2.ПинакOID (110)          3.ПинакOID (<math>\bar{1}10</math>)          4.ПинакOID (<math>1\bar{1}1</math>)          5.ПинакOID (101)          6.ПинакOID (111)</p> 
3.	<p>Паратолуидо-изомаслянокислый эфир  <math>\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NHC}_3\text{H}_7\text{COOC}_2\text{H}_5</math></p> 	<p>1.Моноэдр (100)          2.Моноэдр (<math>00\bar{1}</math>)          3.Моноэдр (<math>\bar{1}00</math>)          4.Моноэдр (101)          5.ПинакOID (010)          6.Диэдр (011)</p> 

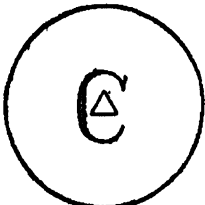
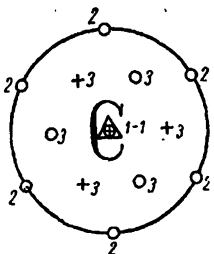
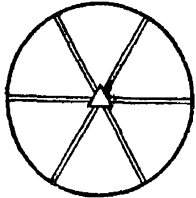
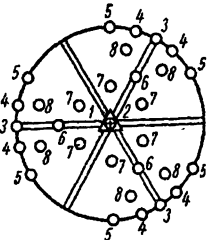
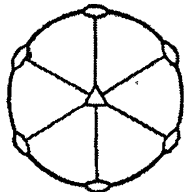
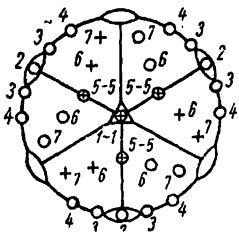
1	2	3	4
4.	<p><i>Аксиальный</i> (диэдрический осевой)</p> <p>2</p>  <p><math>L_2</math></p>	<p>Моноэдры (1,2) Пинакоиды (3,4,5) Диэдры (6,7,8)</p>	
5.	<p><i>Плاناксиальный</i> (призматический)</p> <p>2/m</p>  <p><math>L_2PC</math></p>	<p>Пинакоиды (1,2,3,4) Ромбические при- змы (5,6,7)</p>	
6.	<p><i>Планальный</i> (ромбо-пирамидальный)</p> <p>mm2</p>  <p><math>L_22P</math></p>	<p>Моноэдры (1) Пинакоиды (2,3) Диэдры (4,5) Ромбическая при- зма (6) Ромбическая пи- рамида (7)</p>	

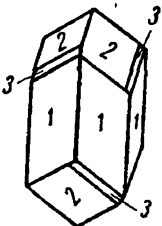
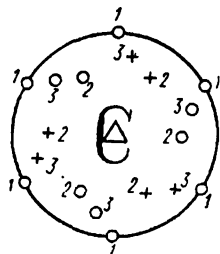
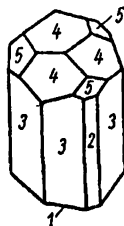
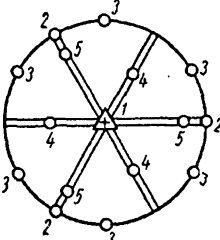
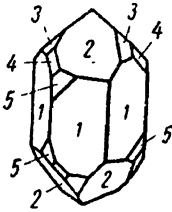
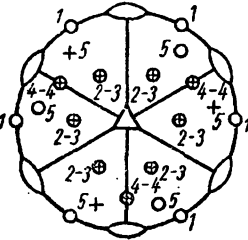
5	6	7
4.	<p>Лактоза — <math>C_{12}H_{24}O_{12}</math></p>  <p>1.Моноэдр (010) 2.Моноэдр (0<math>\bar{1}</math>0) 3.Пинакоид (100) 4.Диэдр (110) 5.Диэдр (1<math>\bar{1}</math>0) 6.Диэдр (0<math>\bar{1}</math>1)</p>	
5.	<p>Реальгар — <math>As_4S_4</math></p>  <p>1.Пинакоид (010) 2.Пинакоид (001) 3.Ромбическая призма (210) 4.Ромбическая призма (110) 5.Ромбическая призма (011) 6.Ромбическая призма (11<math>\bar{1}</math>)</p>	
6.	<p>Струвит — <math>NH_4Mg[PO_4] \cdot 6H_2O</math></p>  <p>1.Моноэдр (00<math>\bar{1}</math>) 2.Пинакоид (010) 3.Диэдр (041) 4.Диэдр (011) 5.Диэдр (101) 6.Диэдр (10<math>\bar{3}</math>)</p>	

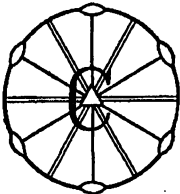
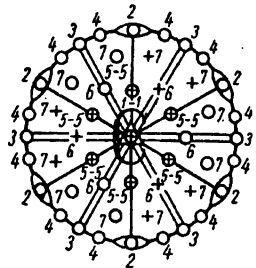
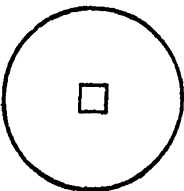
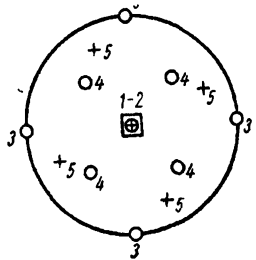
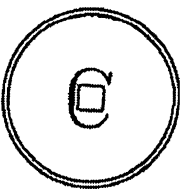
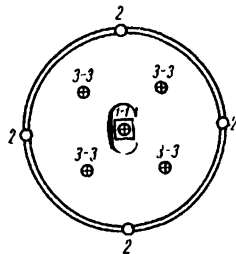
1	2	3	4
7.	<p>Аксиальный (ромбо-тетраэдри- ческий)</p> <p>222</p>  <p><math>3L_2</math></p>	<p>Пинакоиды (1,2,3) Ромбические призмы (4,5,6) Ромбический тетраэдр (7)</p>	
8.	<p>Планаксиальный (ромбо-бипирами- дальный)</p> <p>mmm</p>  <p><math>3L_2 \ 3PC</math></p>	<p>Пинакоиды (1,2,3) Ромбические призмы (4,5,6) Ромбическая бипирамида (7)</p>	
9.	<p>Примитивный (тригонально-пира- мидальный)</p> <p>3</p>  <p><math>L_3</math></p>	<p>Моноэдры (1,2) Тригональная призма (3) Тригональные пирамиды (4,5)</p>	

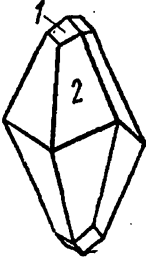
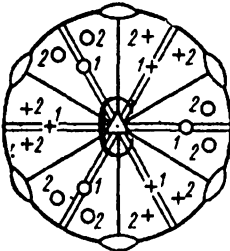
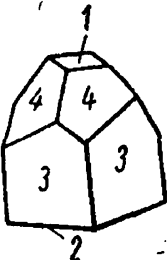
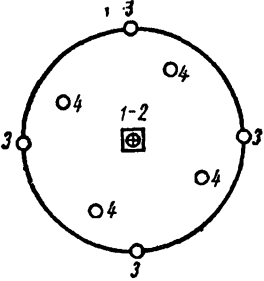
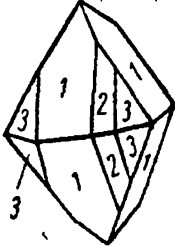
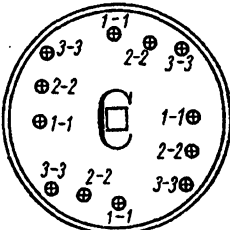


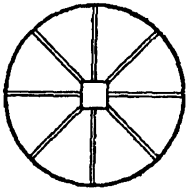
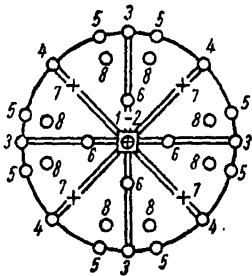
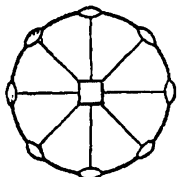
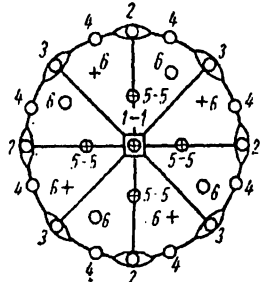
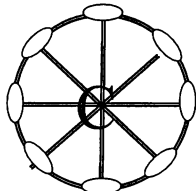
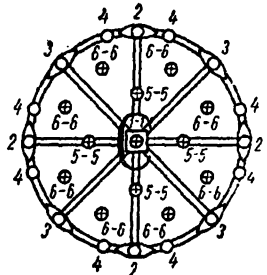
5	6	7
7.	<p>Эпсомит —  <math>\text{Mg}[\text{SO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}</math></p>  <p>1. Пинакоид (010)                  2. Ромбическая призма (110)                  3. Ромбический тетраэдр (121)</p>	
8.	<p>Оливин —  <math>(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{SiO}_4]</math></p>  <p>1. Пинакоид (100)                  2. Пинакоид (010)                  3. Пинакоид (001)                  4. Ромбическая призма (110)                  5. Ромбическая призма (011)                  6. Ромбическая призма (101)                  7. Ромбическая бипирамида (111)</p>	
9.	<p>Метапериодат натрия —                  гексагидрат  <math>\text{Na}_2\text{I}_2\text{O}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}</math></p>  <p>1. Моноэдр (000<math>\bar{1}</math>)                  2. Тригональная пирамида (10<math>\bar{1}</math>1)                  3. Тригональная пирамида (02<math>\bar{2}</math>1)                  4. Тригональная пирамида (hk<math>\bar{1}</math>l)</p>	

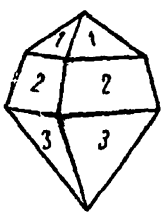
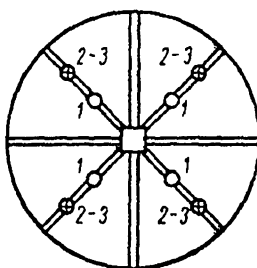
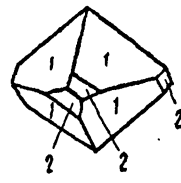
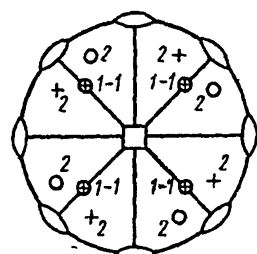
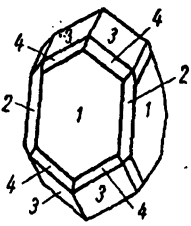
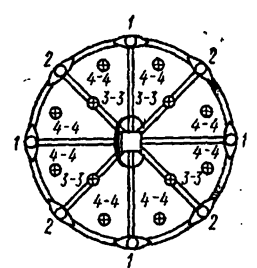
1	2	3	4
10.	<p><i>Центральный</i> (ромбоэдрический)</p> <p><math>\bar{3}</math></p>  <p><math>L_3C</math></p>	<p>Пинакоид (1) Гексагональная призма (2) Ромбоэдр (3)</p>	
11.	<p><i>Планальный</i> (дитригонально-пира- мидальный)</p> <p><math>3m</math></p>  <p><math>L_33P</math></p>	<p>Моноэдры (1,2) Тригональная призма (3) Дитригональная призма (4) Гексагональная призма (5) Тригональная пирамида (6) Гексагональная пирамида (7) Дитригональная пирамида (8)</p>	
12.	<p><i>Аксиальный</i> (тригонально-трапецо- эдрический)</p> <p><math>32</math></p>  <p><math>L_33L_2</math></p>	<p>Пинакоид (1) Тригональная призма (2) Дитригональная призма (3) Гексагональная призма (4) Тригональная бипирамида (5) Ромбоэдр (6) Тригональный трапецоэдр (7)</p>	

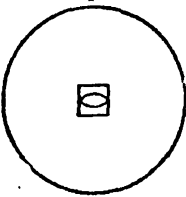
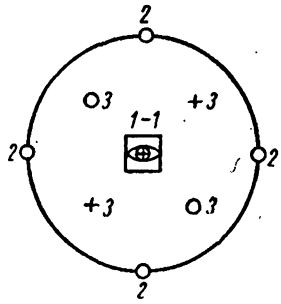
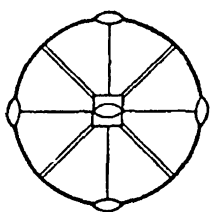
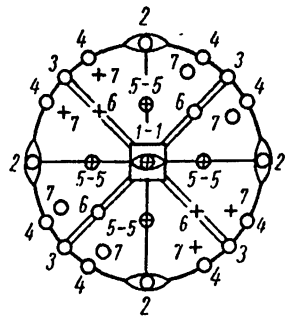
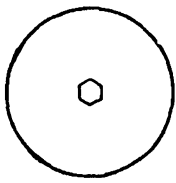
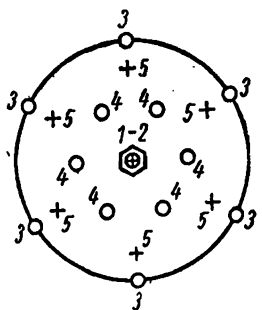
5	6	7
10.	<p>Диоптаз —  <math>\text{Cu}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}</math></p>  <p>1. Гексагональная призма (<math>11\bar{2}0</math>)                  2. Ромбоэдр (<math>10\bar{1}1</math>)                  3. Ромбоэдр (<math>hk\bar{i}l</math>)</p>	
11.	<p>Турмалин —  <math>\text{Na}(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Li}, \text{Al})_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3(\text{OH}, \text{F})_4[\text{Si}_6\text{O}_{18}]</math></p>  <p>1. Моноэдр (<math>000\bar{1}</math>)                  2. Тригональная призма (<math>10\bar{1}0</math>)                  3. Гексагональная призма (<math>11\bar{2}0</math>)                  4. Тригональная пирамида (<math>01\bar{1}2</math>)                  5. Тригональная пирамида (<math>10\bar{1}1</math>)</p>	
12.	<p>Низкотемпературный кварц (<math>\alpha\text{-SiO}_2</math>)</p>  <p>1. Гексагональная призма (<math>10\bar{1}0</math>)                  2. Ромбоэдр (<math>10\bar{1}1</math>)                  3. Ромбоэдр (<math>01\bar{1}1</math>)                  4. Тригональная бипирамида (<math>11\bar{2}1</math>)                  5. Тригональный трапецоэдр (<math>hk\bar{i}l</math>)</p>	

1	2	3	4
13.	<p><i>Планаксиальный</i> (тригонально-скаленоздрический)</p> <p><math>\bar{3}m</math></p>  <p><math>L_3L_23PC</math></p>	<p>Пинакоид (1) Гексагональные призмы (2,3) Дигексагональная призма (4) Гексагональная бипирамида (5) Ромбоэдр (6) Тригональный скаленоздр (7)</p>	
14.	<p><i>Примитивный</i> (тетрагонально-пирамидальный)</p> <p>4</p>  <p><math>L_4</math></p>	<p>Моноэдры (1,2) Тетрагональная призма (3) Тетрагональные пирамиды (4,5)</p>	
15.	<p><i>Центральный</i> (тетрагонально-бипирамидальный)</p> <p><math>4/m</math></p>  <p><math>L_4PC</math></p>	<p>Пинакоид (1) Тетрагональная призма (2) Тетрагональная бипирамида (3)</p>	

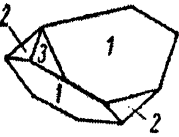
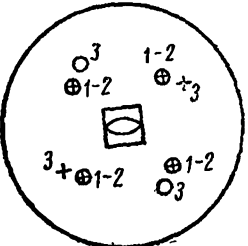
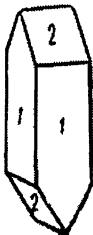
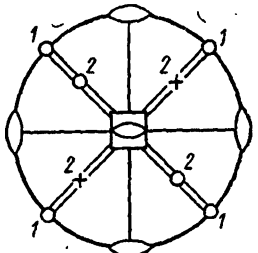
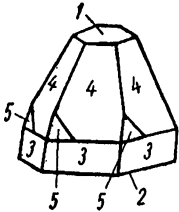
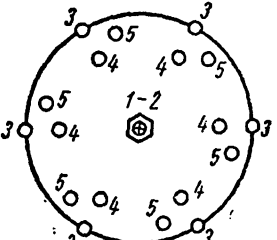
5	6	7
13.	<p>Кальцит — <math>\text{CaCO}_3</math></p>  <p>1. Ромбоэдр (<math>10\bar{1}1</math>) 2. Тригональный скаленоэдр (<math>21\bar{3}1</math>)</p>	
14.	<p>Фергусонит — <math>\text{Y}(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_4</math></p>  <p>1. Моноэдр (<math>001</math>) 2. Моноэдр (<math>00\bar{1}</math>) 3. Тетрагональная призма (<math>230</math>) 4. Тетрагональная пирамида (<math>111</math>)</p>	
15.	<p>Повеллит — <math>\text{CaMoO}_4</math></p>  <p>1. Тетрагональная бипирамида (<math>011</math>) 2. Тетрагональная бипирамида (<math>313</math>) 3. Тетрагональная бипирамида (<math>111</math>)</p>	

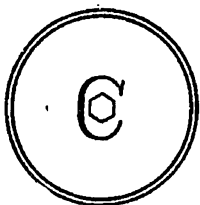
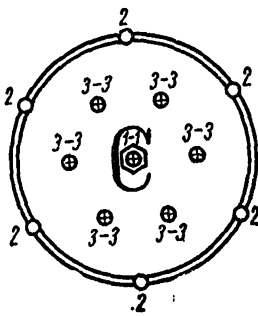
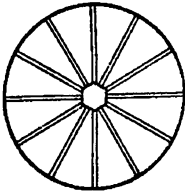
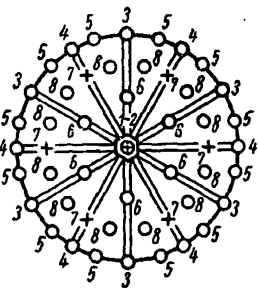
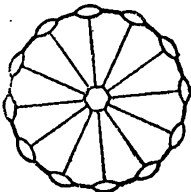
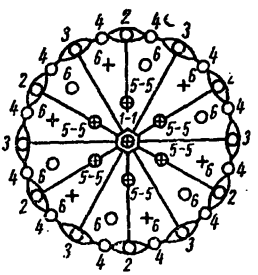
1	2	3	4
16.	<p><i>Планальный</i> (дитетрагонально-пирамидальный)</p> <p>4mm</p>  <p><math>L_44P</math></p>	<p>Моноэдры (1,2) Тетрагональные призмы (3,4) Дитетрагональная призма (5) Тетрагональные пирамиды (6,7) Дитетрагональная пирамида (8)</p>	
17.	<p><i>Аксиальный</i> (тетрагонально-трапецеэдрический)</p> <p>422</p>  <p><math>L_44L_2</math></p>	<p>Пинакоид (1) Тетрагональные призмы (2,3) Дитетрагональная призма (4) Тетрагональная бипирамида (5) Тетрагональный трапецеэдр (6)</p>	
18.	<p><i>Планаксиальный</i> (дитетрагонально-бипирамидальный)</p> <p>4/mmm</p>  <p><math>L_44L_25PC</math></p>	<p>Пинакоид (1) Тетрагональные призмы (2,3) Дитетрагональная призма (4) Тетрагональная бипирамида (5) Дитетрагональная бипирамида (6)</p>	

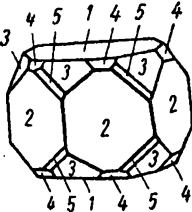
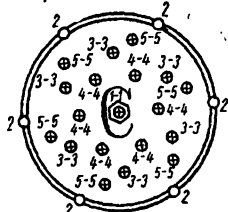
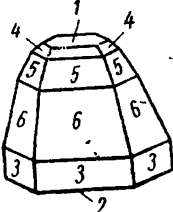
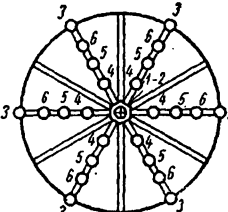
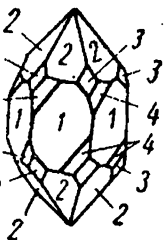
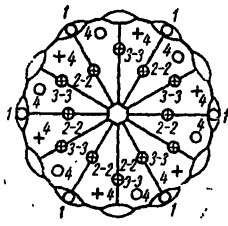
5	6	7
16.	<p>Моногидрат фторида серебра <math>\text{AgF} \cdot \text{H}_2\text{O}</math></p>  <p>1. Тетрагональная пирамида (113) 2. Тетрагональная пирамида (111) 3. Тетрагональная пирамида (11<math>\bar{1}</math>)</p>	
17.	<p>Дитрихлорди-ацетат калия <math>\text{CCl}_3\text{COOK} \cdot \text{CCl}_3\text{COOH}</math></p>  <p>1. Тетрагональная бипирамида (111) 2. Тетрагональный трапецоэдр (311)</p>	
18.	<p>Циркон — <math>\text{ZrSiO}_4</math></p>  <p>1. Тетрагональная призма (100) 2. Тетрагональная призма (110) 3. Тетрагональная бипирамида (111) 4. Дитетрагональная бипирамида (131)</p>	

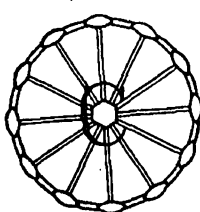
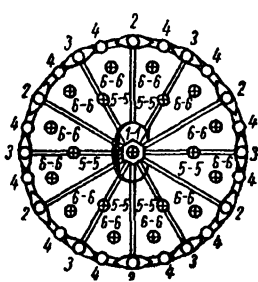
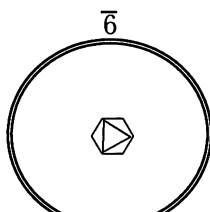
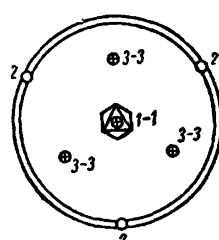
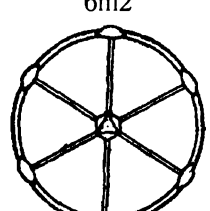
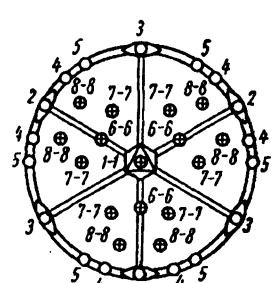
1	2	3	4
19.	<p><i>Инверсионно-примитивный</i> (тетрагонально-тетраэдрический)</p> <p><math>\bar{4}</math></p>  <p><math>L_{14}</math></p>	<p>Пинакоид (1) Тетрагональная призма (2) Тетрагональный тетраэдр (3)</p>	
20.	<p><i>Инверсионно-планальный</i> (тетрагонально-скаленоэдрический)</p> <p><math>\bar{4}2m</math></p>  <p><math>L_{14}2L_22P</math></p>	<p>Пинакоид (1) Тетрагональные призмы (2,3) Дитетрагональная призма (4) Тетрагональная бипирамида (5) Тетрагональный тетраэдр (6) Тетрагональный скаленоэдр (7)</p>	
21.	<p><i>Примитивный</i> (гексагонально-пирамидальный)</p> <p>6</p>  <p><math>L_6</math></p>	<p>Моноэдры (1,2) Гексагональная призма (3) Гексагональные пирамиды (4,5)</p>	

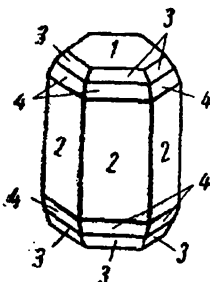
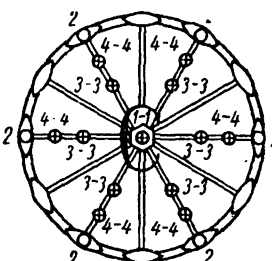
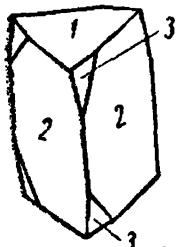
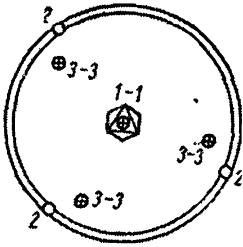
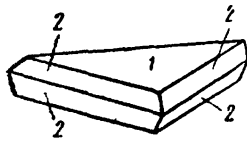
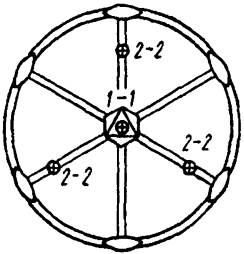


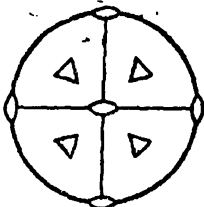
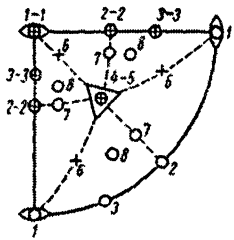
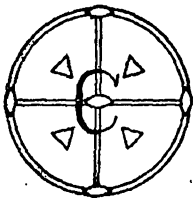
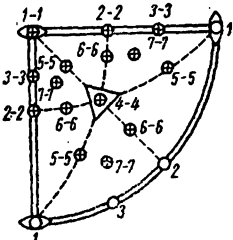
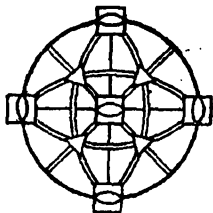
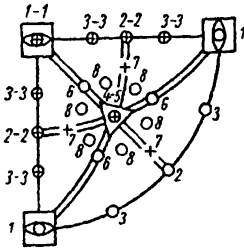
5	6	7
19.	<p>Иодид тетраэтил-аммония  <math>N[C_2H_5]_4I</math></p> 	
20.	<p>Карбамид –  <math>CO[NH_2]_2</math></p> 	
21.	<p>Сульфат лития-ка-                      лия <math>LiK[SO_4]</math></p> 	

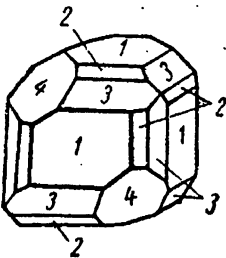
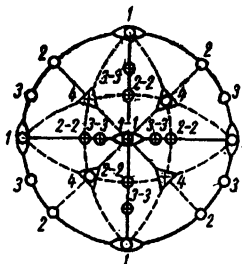
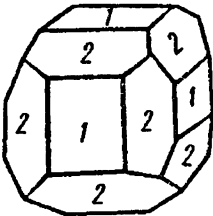
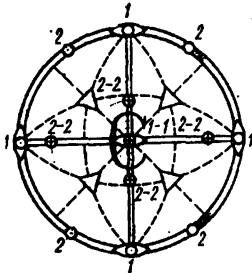
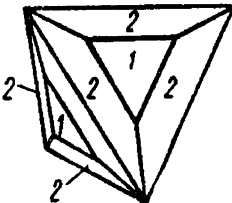
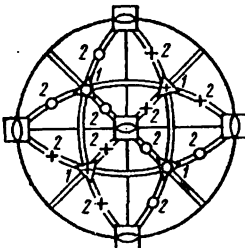
1	2	3	4
22.	<p><i>Центральный</i> (гексагонально-бипира- мидальный)</p> <p>6/m</p>  <p><math>L_6PC</math></p>	<p>Пинакоид (1) Гексагональная призма(2) Гексагональная бипирамида (3)</p>	
23.	<p><i>Планальный</i> (дигексагонально-пира- мидальный)</p> <p>6mm</p>  <p><math>L_66P</math></p>	<p>Моноэдр (1,2) Гексагональные призмы (3,4) Дигексагональ- ная призма (5) Гексагональные пирамиды (6,7) Дигексагональ- ная пирамида (8)</p>	
24.	<p><i>Аксиальный</i> (гексагонально-трапе- цоздрический)</p> <p>622</p>  <p><math>L_66L_2</math></p>	<p>Пинакоид (1) Гексагональные призмы (2,3) Дигексагональ- ная призма (4) Гексагональная бипирамида (5) Гексагональный трапецоздр (6)</p>	

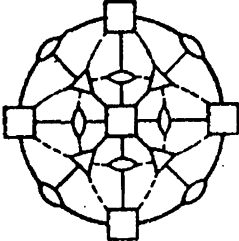
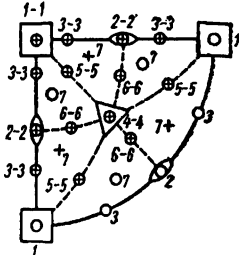
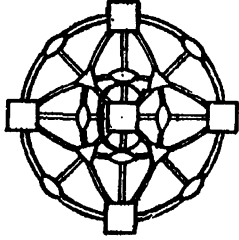
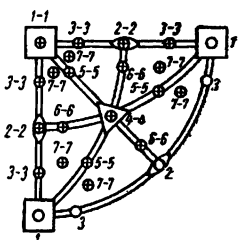
5	6	7
22.	<p>Апатит—  <math>\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})</math></p>  <p>1. Пинакоид  <math>(0001)</math>                  2. Гексагональная                  призма <math>(10\bar{1}0)</math>                  3. Гексагональ-                  ная бипирамида  <math>(11\bar{2}1)</math>                  4. Гексагональ-                  ная бипирамида  <math>(10\bar{1}1)</math>                  5. Гексагональная                  бипирамида <math>(hk\bar{1}l)</math></p>	
23.	<p>Гринокит—<math>\text{CdS}</math></p>  <p>1. Моноэдр <math>(0001)</math>                  2. Моноэдр <math>(000\bar{1})</math>                  3. Гексагональная                  призма <math>(10\bar{1}0)</math>                  4. Гексагональная                  пирамида <math>(10\bar{1}2)</math>                  5. Гексагональная                  пирамида <math>(10\bar{1}1)</math>                  6. Гексагональная                  пирамида <math>(20\bar{2}1)</math></p>	
24.	<p>Высокотемпературный                  кварц (<math>\beta</math>— <math>\text{SiO}_2</math>)</p>  <p>1. Гексагональная                  призма <math>(10\bar{1}0)</math>                  2. Гексагональ-                  ная бипирамида  <math>(10\bar{1}1)</math>                  3. Гексагональ-                  ная бипирамида  <math>(11\bar{2}1)</math>                  4. Гексагональный                  трапецоэдр <math>(hk\bar{1}l)</math></p>	

1	2	3	4
25.	<p><i>Планаксиальный</i> (дигексагонально-бипирамидальный) 6/mmm</p>  <p><math>L_6 L_2 7 PC</math></p>	<p>Пинакоид (1) Гексагональные призмы (2,3) Дигексагональная призма (4) Гексагональная бипирамида (5) Дигексагональная бипирамида (6)</p>	
26.	<p><i>Инверсионно-примитивный</i> (тригонально-бипирамидальный) <math>\bar{6}</math></p>  <p><math>L_{16}(L_3 P)</math></p>	<p>Пинакоид (1) Тригональная призма (2) Тригональная бипирамида (3)</p>	
27.	<p><i>Инверсионно-планальный</i> (дитригонально-бипирамидальный) <math>\bar{6}m2</math></p>  <p><math>L_{16} 3 L_2 3 P = L_3 3 L_2 4 P</math></p>	<p>Пинакоид (1) Тригональные призмы (2,3) Дитригональная призма (4) Гексагональная призма (5) Тригональная бипирамида (6) Гексагональная бипирамида (7) Дитригональная бипирамида (8)</p>	

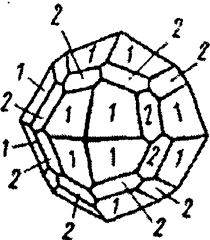
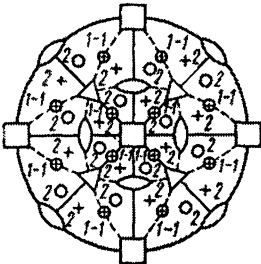
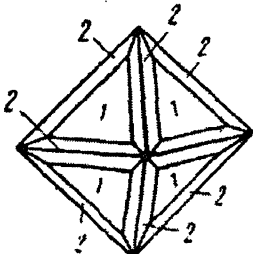
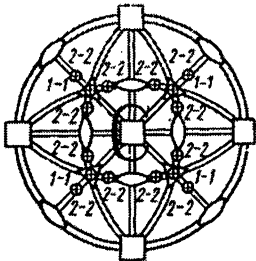
5	6	7
25.	<p>Берилл—<math>\text{Al}_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]</math></p>  <p>1. Пинакоид (0001)                  2. Гексагональная призма (<math>10\bar{1}0</math>)                  3. Гексагональная бипирамида (<math>10\bar{1}1</math>)                  4. Гексагональная бипирамида (<math>20\bar{2}1</math>)</p>	
26.	<p>Кислый фосфат серебра—<math>\text{Ag}_2\text{H}[\text{PO}_4]</math></p>  <p>1. Пинакоид (0001)                  2. Тригональная призма (<math>10\bar{1}0</math>)                  3. Тригональная бипирамида (<math>hk\bar{1}l</math>)</p>	
27.	<p>Ферросилиций—<math>\text{Si}_n\text{Fe}_m</math></p>  <p>1. Пинакоид (0001)                  2. Тригональная бипирамида (<math>2\bar{1}\bar{1}1</math>)</p>	

1	2	3	4
28.	<p>Примитивный (пентагон-тритетраэдрический)</p> <p>23</p>  <p><math>4L_3 3L_2</math></p>	<p>Гексаэдр (куб) (1) Ромбо-додекаэдр (2) Пентагон-додекаэдр (3) Тетраэдры (4,5) Тригон-тритетраэдр (6) Тетрагон-тритетраэдр (7) Пентагон-тритетраэдр (8)</p>	
29.	<p>Центральный (дидодекаэдрический)</p> <p>m3</p>  <p><math>4L_3 3L_2 3PC</math></p>	<p>Гексаэдр (куб) (1) Ромбо-додекаэдр (2) Пентагон-додекаэдр (3) Октаэдр (4) Тетрагон-триоктаэдр (5) Тригон-триоктаэдр (6) Дидодекаэдр (7)</p>	
30.	<p>Планальный (гексатетраэдрический)</p> <p><math>\bar{4}3m</math></p>  <p><math>3L_4 4L_3 6P</math></p>	<p>Гексаэдр (куб) (1) Ромбо-додекаэдр (2) Тетрагексаэдр (3) Тетраэдры (4,5) Тригон-тритетраэдр (6) Тетрагон-тритетраэдр (7) Гексатетраэдр (8)</p>	

5	6	7
28.	<p>Хлорноватоокислый натрий—<math>\text{Na}[\text{ClO}_3]</math></p>  <p>1. Гексаэдр (куб) (100)                  2. Ромбо-додэкаэдр (110)                  3. Пентагон-додэкаэдр (120)                  4. Тетраэдр (<math>1\bar{1}1</math>)</p>	
29.	<p>Пирит—<math>\text{FeS}_2</math></p>  <p>1. Гексаэдр (куб) (100)                  2. Пентагон-додэкаэдр (210)</p>	
30.	<p>Тетраэдрит—<math>\text{Cu}_{12}[\text{SbS}_3]_4\text{S}</math></p>  <p>1. Тетраэдр (111)                  2. Тригон-трикетраэдр (211)</p>	

1	2	3	4
31.	<p>Аксиальный (пентагон-триоктаэдри- ческий)</p> <p>432</p>  <p><math>3L_4 4L_3 6L_2</math></p>	<p>Гексаэдр (куб) (1) Ромбо-додикаэдр (2) Тетрагексаэдр (3) Октаэдр (4) Тетрагон-триок- таэдр (5) Тригон-триокта- эдр (6) Гексоктаэдр (7)</p>	
32.	<p>Планаксиальный (гексоктаэдрический)</p> <p>m3m</p>  <p><math>3L_4 4L_3 6L_2 9PC</math></p>	<p>Гексаэдр (куб) (1) Ромбо-додикаэдр (2) Тетрагексаэдр (3) Октаэдр (4) Тетрагон-триок- таэдр (5) Тригон-триокта- эдр (6) Гексоктаэдр (7)</p>	



5	6	7
31.	<p>Хлористый аммоний— <math>\text{NH}_4\text{Cl}</math></p> 	
32.	<p>Свинцовый блеск—<math>\text{PbS}</math> (галенит)</p> 	

## Приложение 2

### Кристаллографический практикум

1. **Точечные группы симметрии.** Симметрия кристаллических многогранников и молекул.  
Закрытые элементы симметрии и их взаимодействие.  
Размножающее действие элементов симметрии.  
Симметрические операции и их матрицы. .... 1-37\*
2. **Морфология кристаллов.** Простые формы и комбинации.  
Их определение на моделях многогранников и по их гномостереографическим проекциям ..... 38-76
3. **Кристаллографическая символика.** Символы граней и ребер кристалла. Использование закона зон ..... 77-111
4. **Гониометрия.** Построение стереограммы кристаллического многогранника по данным его гониометрических измерений и кристаллографический анализ кристалла (категория, сингония, точечная группа симметрии, простая форма или комбинация), углы между гранями и направлениями ..... 112-136
5. **Внутреннее строение кристаллов и открытая симметрия.**  
Решетки Браве и типы элементарных ячеек структур.  
Пространственные группы симметрии. Открытые элементы симметрии и их взаимодействие. Размножающее действие элементов симметричности в ячейках ..... 137-187
6. **Кристаллографические преобразования.** Матричные превращения координатных систем структур, параметров ячеек, символов атомных плоскостей и направлений в структуре, координат атомов в ячейке при трансформациях координатного репера ..... 188-203
7. **Структурные типы.** Анализ структурных типов простых и сложных веществ. Родственность структурных типов.  
Кристаллохимические радиусы и их использование.  
Плотнейшие шаровые упаковки и кладки.

---

\* Номера заданий

Взаимосвязь состава соединения, плотности и его кристаллометрических характеристик .....	204-281
8. <b>Симметрия и свойства кристаллов.</b> Предельные группы симметрии. Основной закон кристаллофизики и принцип суперпозиции Кюри. Физические свойства кристаллов и их зависимость от симметрии структуры .....	282-380
9. <b>Рентгеновский анализ кристаллов.</b>	
Метод поликристаллов .....	381-402
Методы монокристаллов .....	403-411
Анализ кристаллической структуры .....	412
10. <b>Апериодические структуры, квазикристаллы, нанокристаллы, фуллерены и нанотехнологии</b> .....	413-427

# 1. Точечные группы симметрии

**Симметрия кристаллических многогранников и молекул. Закрытые элементы симметрии. Размножающее действие элементов симметрии. Симметрические операции и их матрицы**

## Виды симметрии (ТГС)

Категория	Сингония	Виды симметрии (точечные группы симметрии)						
		Примитивный	Центральный	Аксиальный	Планальный	Планаксиальный	Инверсионно-примит. планал.	
Низшая	Триклинная	1	$\bar{1}$					
	Моноклинная			2	m	2/m		
	Ромбическая			222	mm2	mmm		
Средняя	Тригональная	3	$\bar{3}$	32	3m	$\bar{3}m$		
	Тетрагональная	4	4/m	422	4mm	4/mmm	$\bar{4}$	$\bar{4}2m$
	Гексагональная	6	6/m	622	6mm	6/mmm	$\bar{6}$	$\bar{6}m2$
Высшая	Кубическая	23	m3	432	$\bar{4}3m$	m3m		

1. Перечислить, какими элементами симметрии обладают следующие многогранники и определить их принадлежность к классам симметрии (в номенклатуре Бравэ и международной):

- 1) косоугольный параллелепипед
- 2) прямой параллелепипед
- 3) прямоугольный параллелепипед

- 4) ромбический тетраэдр
- 5) тригональная пирамида
- 6) тетрагональная призма
- 7) гексагональная бипирамида
- 8) ромбоэдр
- 9) тетрагональный тетраэдр
- 10) кубический тетраэдр
- 11) октаэдр
- 12) пентагонтриоктаэдр

## 2. Определить элементы и классы симметрии следующих объемных тел:

- 1) бабочка
- 2) двух-, трехлопастной пропеллер
- 3) кирпич
- 4) стул
- 5) прямоугольный, квадратный или овальный стол
- 6) карандаш
- 7) чайная чашка
- 8) комната с двумя одинаковыми окнами в центрах противоположных стен при отсутствии или наличии где-либо одной двери

## 3. Перечислить элементы симметрии плоских молекул и определить виды их симметрии:

- 1) вода ( $\text{H}_2\text{O}$ )
- 2) этилен ( $\text{C}_2\text{H}_4$ )
- 3) дихлорбензол ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ )
- 4) бромбензол ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ )
- 5) дифенил ( $\text{C}_6\text{H}_5$ )<sub>2</sub>
- 6) нафталин ( $\text{C}_{10}\text{H}_8$ )
- 7) борная кислота ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )

## 4. По найденным элементам симметрии объемных молекул определить их виды симметрии:

- 1)  $\text{BrF}_5$  (тетрагональная пирамида)
- 2)  $\text{SbCl}_5$  (тригональная бипирамида)
- 3)  $\text{SF}_6$  (октаэдр)
- 4)  $\text{XeO}_2\text{F}_4$  (тетрагональная бипирамида)
- 5) катион ( $\text{Mo}_6\text{Cl}_8$ )<sup>4+</sup> (октаэдр из атомов молибдена, против каждой грани которого размещается атом хлора)

5. Определить симметрию молекул:

- 1) метан  $\text{CH}_4$
- 2) хлористый метил  $\text{CH}_3\text{Cl}$
- 3) хлористый метилен  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$
- 4) хлороформ  $\text{CHCl}_3$
- 5) транс-дихлорэтан  $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl}$

6. Определить классы симметрии тел, которые получены рассечением плоскостью на две *равные* части:

- 1) тригональной, тетрагональной или гексагональной призмы
- 2) тригональной, тетрагональной или гексагональной пирамиды
- 3) кубического тетраэдра
- 4) гексаэдра
- 5) октаэдра
- 6) кирпича
- 7) груши
- 8) конической формы абажура
- 9) рюмки или бутылки
- 10) табуретки

7. Обозначить международными символами следующие виды симметрии и указать, которые из них невозможны в кристаллах соединений:

- 1)  $L_3P$ ,  $L_4L_2$ ,  $L_6L_27PC$
- 2)  $3L_2$ ,  $3L_23PC$ ,  $L_2PC$ ,  $L_44L_25PC$
- 3)  $L_33L_2$ ,  $L_33P$ ,  $L_33L_23PC$ ,  $L_33L_24P$
- 4)  $L_77P$ ,  $L_88L_2$
- 5)  $3L_44L_36L_29PC$

8. Следующие точечные группы обозначить в учебной символике Бравэ и нарисовать их стереограммы

- 1)  $\bar{1}$ ,  $2/m$ ,  $222$
- 2)  $3m$ ,  $\bar{6}m2$ ,  $\bar{1}62m$
- 3)  $4/m$ ,  $6$ ,  $\bar{6}$
- 4)  $\bar{4}$ ,  $6mm$ ,  $8/mmm$
- 5)  $m\bar{3}$ ,  $432$ ,  $\bar{4}3m$

9. Изобразить на проекциях размещение элементов симметрии точечных групп:

- 1)  $2/m$
- 2)  $mmm$

- 3) 32
- 4) 23
- 5) 3m
- 6) m3
- 7) 422
- 8) 432
- 9) m3m
- 10)  $\overline{6}$  m2

10. Определить классы симметрии (международная и учебная символика) многогранников с осями 5 порядка:

- 1) пентагональная пирамида
- 2) пентагональная призма
- 3) пентагональная антипризма
- 4) правильный (все ребра равны) пентагондодекаэдр
- 5) икосаэдр

11. Определить классы симметрии тел, обладающих среди прочих элементами симметрии:

- 1) две плоскости симметрии, пересекающиеся под углом  $30^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $90^\circ$
- 2) две взаимно перпендикулярные оси симметрии 4 и 2 (или 2 и 2, 3 и 2, 6 и 2)
- 3) две оси 2, пересекающиеся под углом  $30^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $60^\circ$
- 4) к элементам симметрии пунктов (1-3) добавить центр симметрии
- 5) ось 3 как биссектриса телесного угла из трех взаимно перпендикулярных осей 2
- 6) к осям симметрии пункта 5 добавить центр симметрии
- 7) к осям симметрии пункта 5 добавить плоскость симметрии, перпендикулярную одной из двойных осей
- 8) в плоскости симметрии взаимно перпендикулярно размещены оси  $L_{i6}$  и  $L_2$
- 9) две взаимно перпендикулярные оси симметрии  $L_{i4}$
- 10) оси симметрии 2, 3 и 4 в кристаллическом классе

12. Доказать, что число плоскостей симметрии, пересекающихся в оси симметрии  $n$ -го порядка, равно  $n$ .

13. Доказать, что число двойных осей симметрии, перпендикулярных оси  $n$ -го порядка, равно  $n$ .

14. Изобразить стереограммы точечных групп на основе порождающих операций симметрии и обозначить их в символике Бравэ и международной:

- 1) отражение в двух взаимно перпендикулярных плоскостях симметрии и вращение вокруг двойной оси, нормальной к одной из плоскостей и расположенной в другой плоскости
- 2) вращение вокруг двух двойных осей симметрии, пересекающихся под углом  $30^\circ$ , и отражение в плоскости симметрии, в которой они размещены
- 3) вращение вокруг двух двойных осей симметрии, пересекающихся под углом  $60^\circ$ , и отражение в точке их пересечения

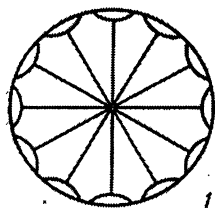
15. Изобразить стереограммы следующих точечных групп

- 1) 2
- 2) m
- 3)  $2/m$
- 4)  $mm2$
- 5)  $\bar{3}$
- 6)  $3m$
- 7)  $\bar{3}2$
- 8)  $\bar{3}m$
- 9)  $4/m$
- 10)  $4/mmm$
- 11)  $4/m$
- 12)  $\bar{4}$
- 13) 6
- 14)  $6mm$
- 15)  $\bar{6}m2$
- 16)  $6mm$
- 17) 23
- 18)  $m\bar{3}$
- 19)  $432$
- 20)  $m\bar{3}m$
- 21)  $\bar{4}3m$

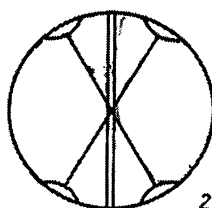
16. Определить сингонию и категорию видов симметрии задачи 15

17. С помощью теорем взаимодействия закрытых элементов симметрии дорисовать проекции точечных групп № 1-43 и обозначить их в символах Бравэ, международных и по Шенфлису.

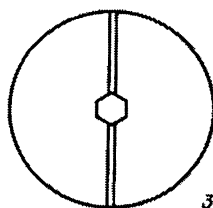




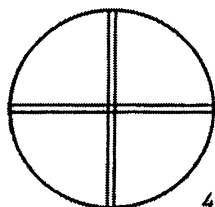
1



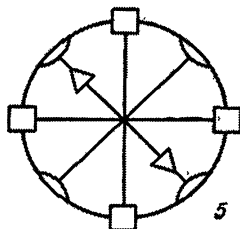
2



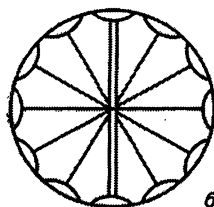
3



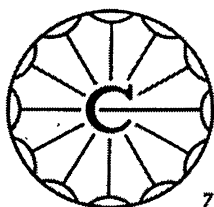
4



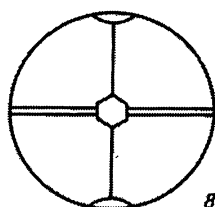
5



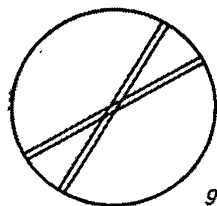
6



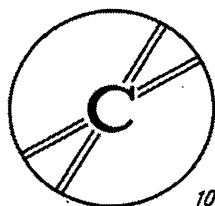
7



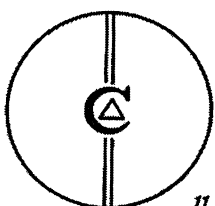
8



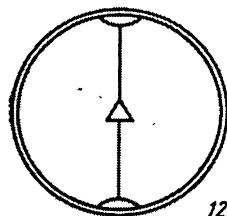
9



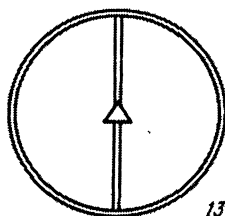
10



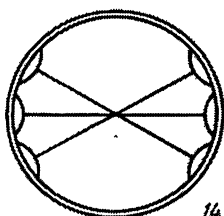
11



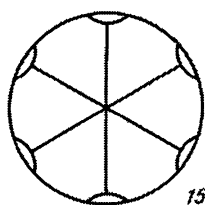
12



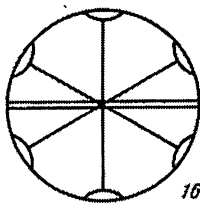
13



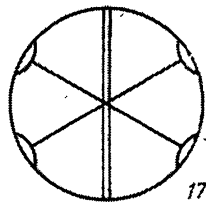
14



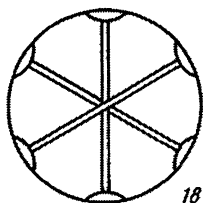
15



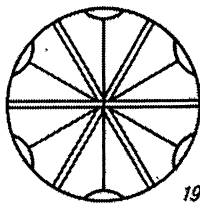
16



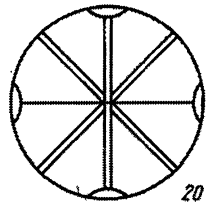
17



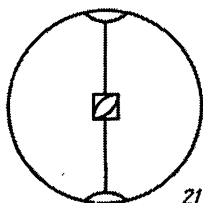
18



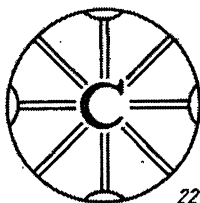
19



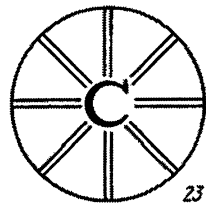
20



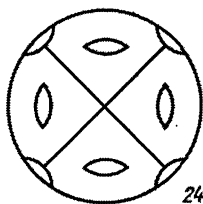
21



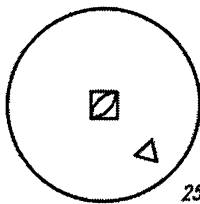
22



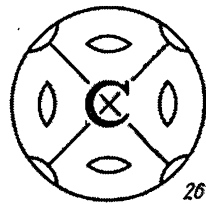
23



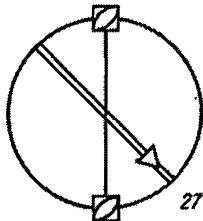
24



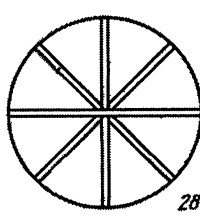
25



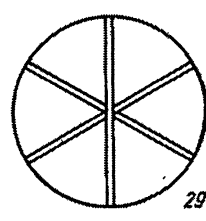
26



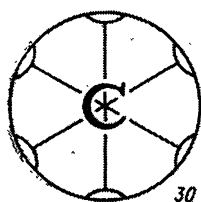
27



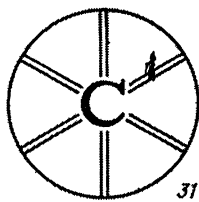
28



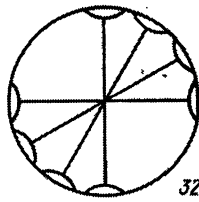
29



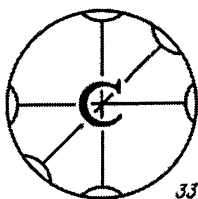
30



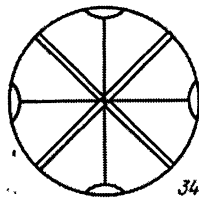
31



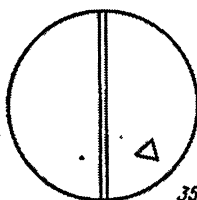
32



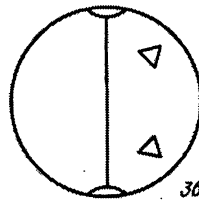
33



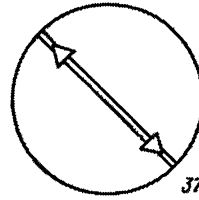
34



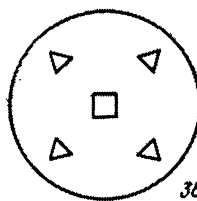
35



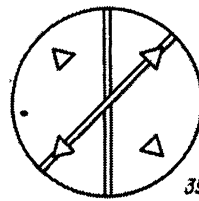
36



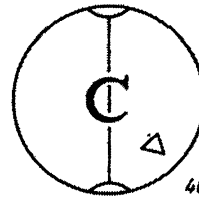
37



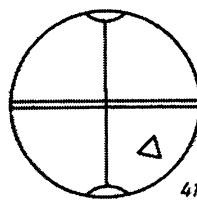
38



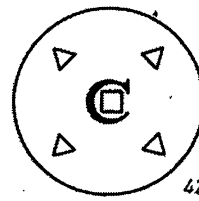
39



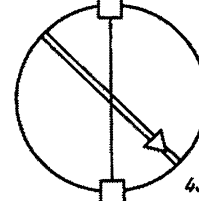
40



41



42



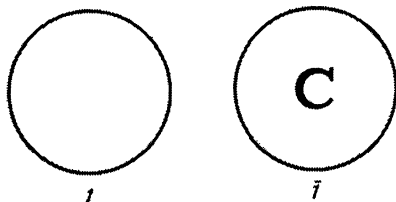
43

18. Записать обозначения точечных групп задачи 15 в символах Браве и по Шенфлису.

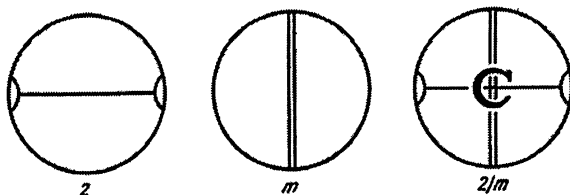
19. Нарисовать проекции элементов симметрии точечных групп (1.  $D_2$  (V); 2.  $C_{2v}$ ; 3.  $C_{3v}$ ; 4.  $S_4$ ; 5.  $C_{4h}$ ; 6.  $C_{6v}$ ; 7.  $D_{6h}$ ; 8.  $T_h$ ; 9. O 10.  $T_d$ ) и обозначить их в символах Браве и международных.

20. Описать следующие точечные группы симметрии в символах Браве и Шенфлиса:

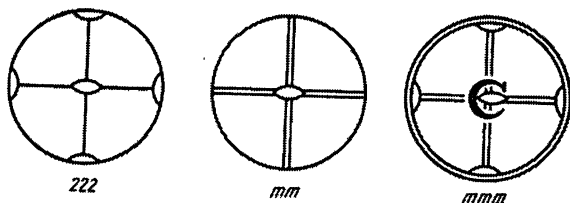
Триклинные



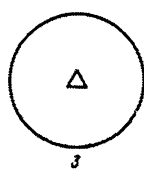
Моноклинные



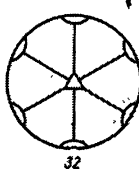
Ромбические



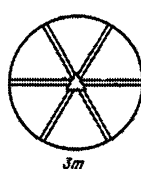
# Тригональные



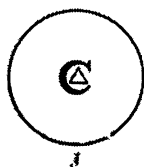
3



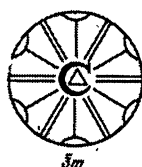
32



3m

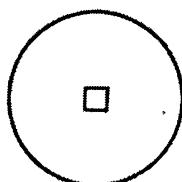


3

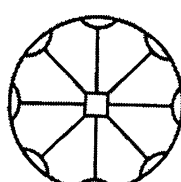


3m

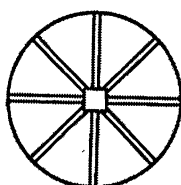
# Тетрагональные



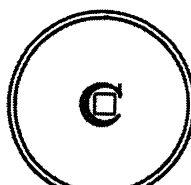
4



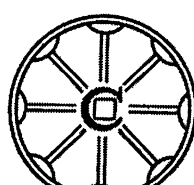
422



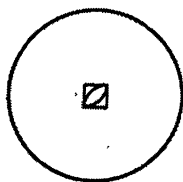
4mm



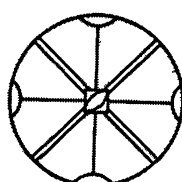
4/m



4/mmm

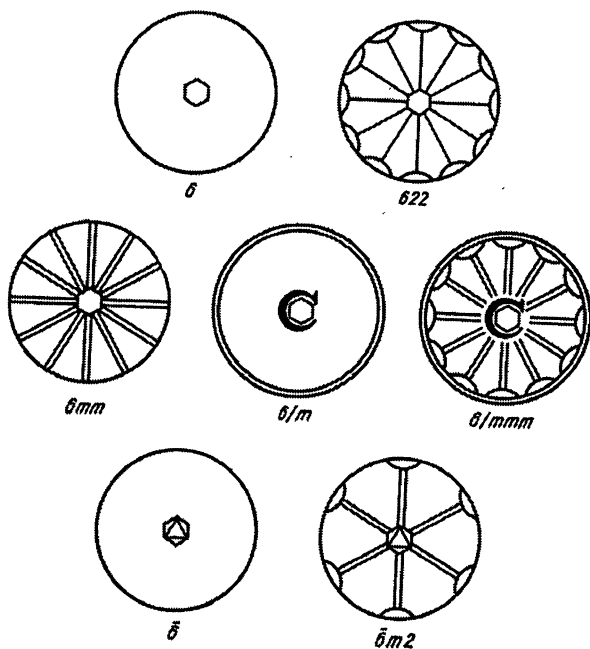


4

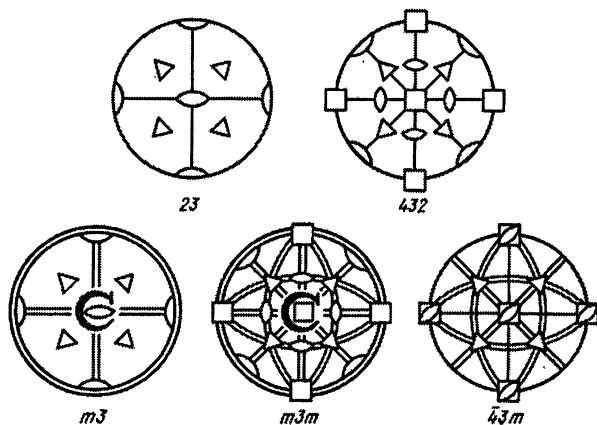


42m

# Гексагональные



# Кубические



21. В классе  $L_6 PC$  размножить грани, параллельную  $L_6$  и перпендикулярную  $L_6$  и определить собственную симметрию полученного изоэдра.

22. В классах 23 и 32 размножить грани, перпендикулярные осям 2 и 3. Какова собственная симметрия полученных многогранников?

23. Размножить следующие грани:

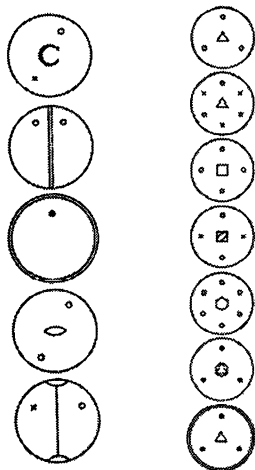
- 1) в классе  $42m$  грань, перпендикулярную оси 4 и грань, перпендикулярную оси 2;
- 2) в классе  $43m$  грань, перпендикулярную оси 4 и грань, перпендикулярную оси 3;
- 3) в классе  $422$  грань, перпендикулярную оси 4 и грань, перпендикулярную оси 2;
- 4) в классе  $432$  грань, перпендикулярную оси 4 и грань, перпендикулярную оси 2;
- 5) в классе  $3m$  грань, перпендикулярную оси 3 и грань, параллельную оси 3
- 6) в классе  $m3$  грань, перпендикулярную оси 3;
- 7) в классе  $222$  грань, перпендикулярную каждой из осей 2;
- 8) в классе  $422$  грань, перпендикулярную оси 4, и грань, перпендикулярную оси 2;
- 9) в классе  $\bar{3}$  грань общего положения;
- 10) в классе  $\bar{6}$  грань общего положения;

Какова собственная симметрия полученных многогранников?

24. В классе  $D_3$  размножить:

- 1) грань, перпендикулярную оси высшего порядка;
- 2) грань, перпендикулярную двойной оси; определить собственную симметрию полученных многогранников

25. Размножить грани, добавив к первому классу площадь симметрии, параллельную обозначенным граням, а к другим — центр симметрии и определить собственную симметрию полученных многогранников.



26. Размножить грани в классах 32 и 422, добавив горизонтальную плоскость симметрии, и определить собственную симметрию полученных многогранников

27. Определить, каким симметрическим операциям соответствуют матрицы, и рассчитать обратные матрицы этих превращений. Произведением прямой и обратной матриц убедиться в правильности расчетов.

$$1. \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{vmatrix}$$

$$2. \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{vmatrix}$$

$$3. \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

$$4. \begin{vmatrix} 0 & 0 & \bar{1} \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

$$5. \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

$$6. \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ \bar{1} & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$



$$7. \begin{vmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{vmatrix}$$

$$8. \begin{vmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{vmatrix}$$

$$9. \begin{vmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

$$10. \begin{vmatrix} 0 & 0 & \bar{1} \\ 0 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

$$11. \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

$$12. \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

28. В матричной форме доказать теоремы взаимодействия элементов симметрии:

$$1) m(y) \cdot (1) = 2(y)$$

$$2) 2(z) \cdot m(z) = (1)$$

$$3) 2(x) \cdot m(xy) = 4(z)$$

$$4) 6(z) \cdot (1) = m(z)$$

$$5) 2(xy) \cdot (1) = m(x \bar{y})$$

29. Показать в матричной форме, что  $\bar{6}(z) \neq m(z)$ ;  $\bar{6}^2(z) \neq m(z)$ ;  $\bar{6}^3(z) = m(z)$ ;

30. Записать матрицы следующих симметрических операций:

- 1)  $2(xz)$ ; 2)  $4^3(z)$ ; 3)  $4(y)$ ; 4)  $\bar{2}(xz)$ ; 5)  $\bar{2}(y)$ ; 6)  $\bar{4}(z)$ ; 7)  $\bar{4}(y)$ ;  
 8)  $\bar{3}(xyz)$ ; 9)  $m(y)$ ; 10)  $m(xz)$ ; 11)  $m(yz)$ ; 12)  $\bar{m}(x)$ ; 13)  $\bar{m}(x \bar{y})$ ;  
 14)  $6^4(z)$ ; 15)  $\bar{3}^2(xyz)$ .

31. Записать матрицы симметрических операций:

- 1)  $3(z)$ ; 2)  $3^2(z)$ ; 3)  $\bar{3}(z)$ ; 4)  $\bar{3}^2(z)$ ; 5)  $6(z)$ ; 6)  $4(z)$ ; 7)  $6^2(z)$ ; 8)  $6^3(z)$ ;  
 9)  $6^5(z)$ ; 10)  $\bar{6}^5(z)$ .

32. Вычислить результат произведения операций, используя их матрицы:

- 1)  $2(x)$  и  $2(z)$ ; 2)  $2(y)$  и  $m(z)$ ; 3)  $2(y)$  и  $m(y)$ ; 4)  $2(x)$  и  $\bar{1}$ ; 5)  $m(x)$  и  $m(z)$ ;  
 6)  $3(z)$  и  $m(z)$ ; 7)  $3(z)$  и  $m(x)$ ; 8)  $6(z)$  и  $2(x)$ ; 9)  $4(z)$  и  $m(z)$ ; 10)  $4(y)$  и  $4(z)$ .

33. Операцию какого рода - первого или второго - изображают матрицы?

$$\begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}, \begin{vmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{vmatrix}, \begin{vmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix}, \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & \bar{1} & 0 \end{vmatrix}?$$

34. Определить порядок группы по матричным представлениям операции, задающей эту группу

$$1. \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}, \quad 2. \begin{vmatrix} \bar{1} & \bar{1} & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{vmatrix}, \quad 3. \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{vmatrix}.$$

35. Группа задана операциями:

$$\begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \text{ и } \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{vmatrix}.$$

Определить группу и дать матричные представления остальных операций.

36. Какую операцию изображает каждая из перечисленных матриц? Составляют ли они группу?

$$1. \begin{vmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}, \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}, \begin{vmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{vmatrix} \text{ и } \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix};$$

$$2. \begin{vmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}, \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{vmatrix}, \begin{vmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{vmatrix} \text{ и } \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix};$$

$$3. \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}, \begin{vmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{vmatrix}, \begin{vmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{vmatrix} \text{ и } \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix};$$

$$4. \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}, \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ \bar{1} & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \text{ и } \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}.$$

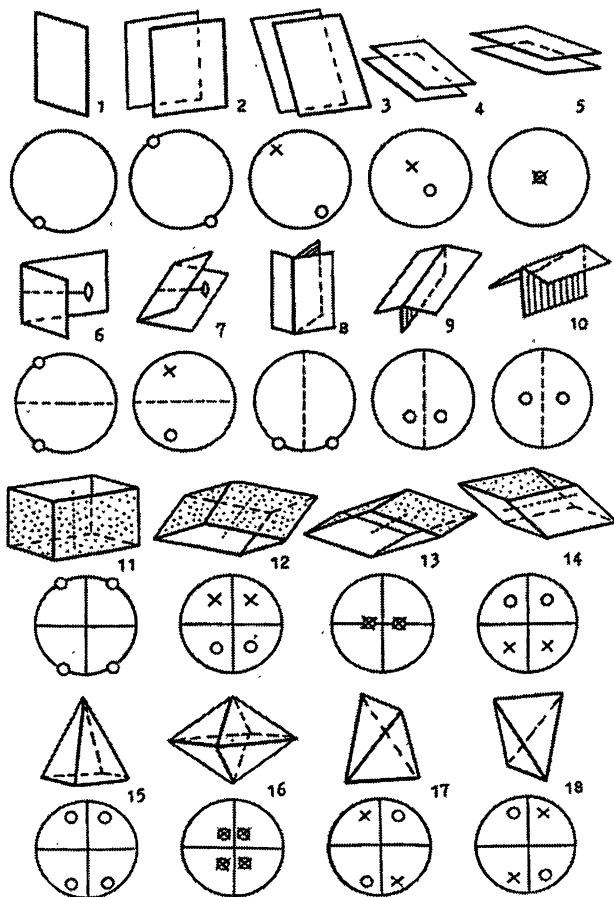
37. Определить порядок группы по матричным представлениям операции, задающей эту группу:

$$1. \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}, \quad 2. \begin{vmatrix} \bar{1} & \bar{1} & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{vmatrix}, \quad 3. \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{vmatrix}.$$

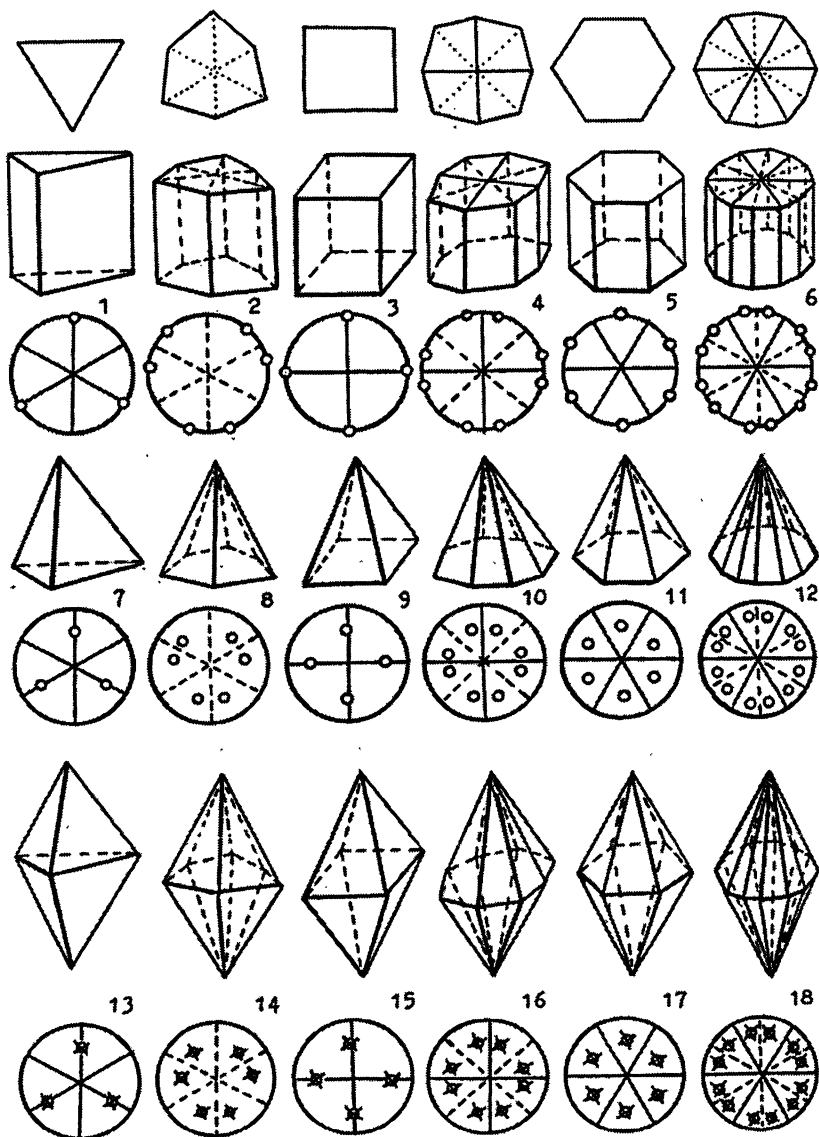
## 2. Морфология кристаллов

**Простые формы и комбинации.**  
**Их определение на моделях многогранников**  
**и по гномостереографическим проекциям**

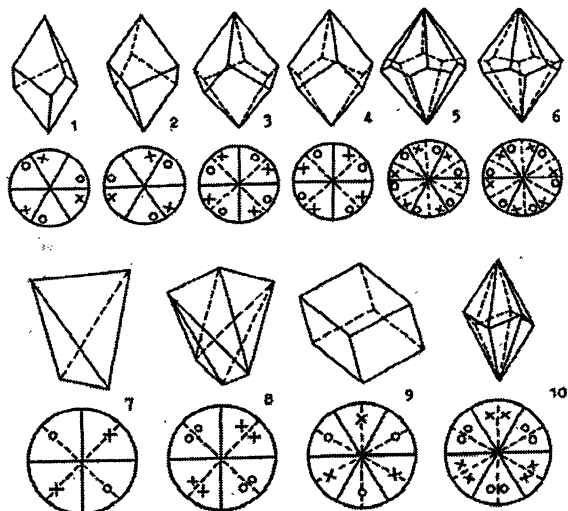
38. Назвать нижеприведенные простые формы низшей категории (1 - 18):



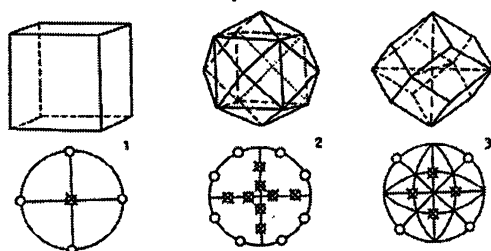
39. Назвать простые формы средней категории (1 - 18):



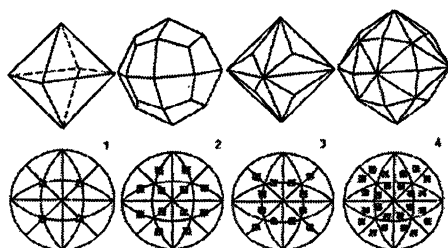
40. Назвать простые формы средней категории (1 - 10):



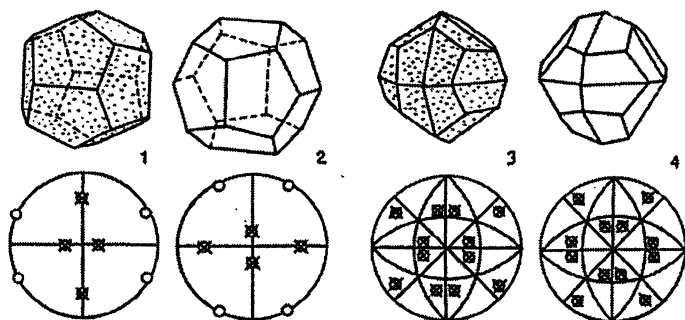
41. Назвать простые формы высшей категории (1 - 3):



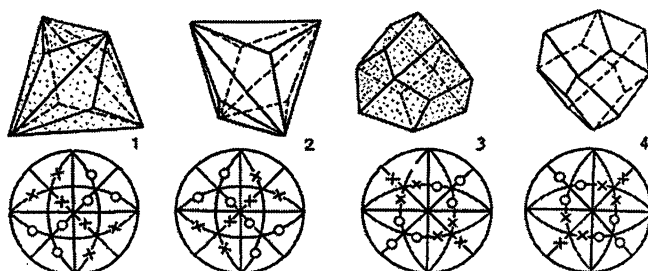
42. Назвать простые формы высшей категории (1 - 4):



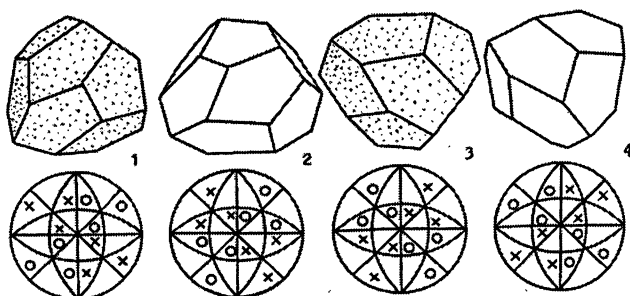
43. Назвать простые формы высшей категории ( 1 - 4):



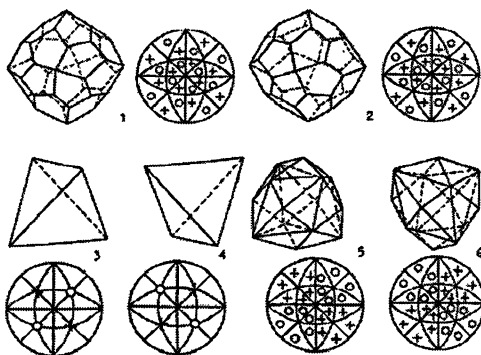
44. Назвать простые формы высшей категории ( 1 - 4):



45. Назвать простые формы высшей категории ( 1 - 4):



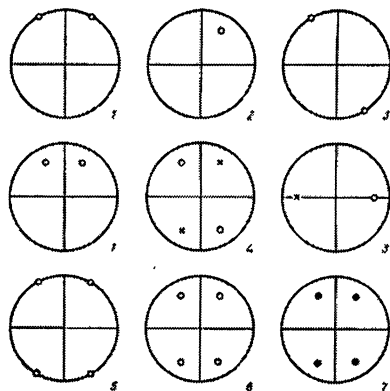
46. Назвать простые формы высшей категории ( 1 - 6):



47. Определить минимальное количество граней замкнутых многогранников следующей симметрии:

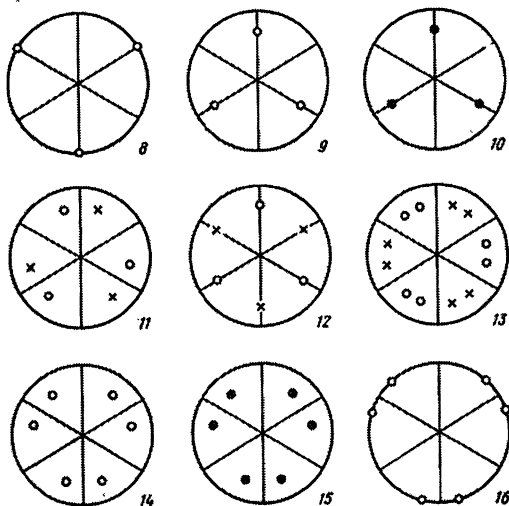
- |                |                 |                   |                   |
|----------------|-----------------|-------------------|-------------------|
| 1) 1;          | 7) 222;         | 13) $\bar{3}m$ ;  | 19) 622;          |
| 2) $\bar{1}$ ; | 8) mmm;         | 14) $\bar{4}$ ;   | 20) $\bar{6}$ ;   |
| 3) 2;          | 9) 3;           | 15) $\bar{4}2m$ ; | 21) $\bar{6}m2$ ; |
| 4) m;          | 10) $\bar{3}$ ; | 16) 4/m.          | 22) 6/mmm;        |
| 5) 2/m;        | 11) 3m;         | 17) 4/mmm;        | 23) 6;            |
| 6) mm2;        | 12) 32;         | 18) 6mm;          | 24) 6/m;          |

48. Назвать простые формы, стереограммы которых приведены на рис. 1-7

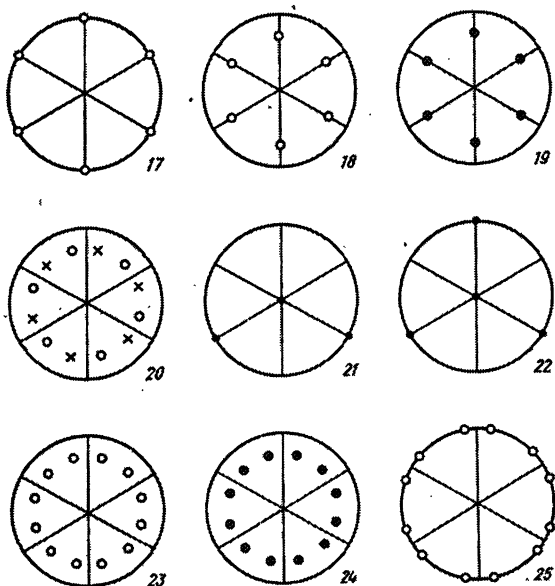




49. Назвать простые формы, стереограммы которых приведены на рис. 8-16



50. Назвать простые формы, стереограммы которых приведены на рис. 17-25



51. Определить симметрию замкнутого: 1. четырехгранника; 2. пятигранника

52. Определить симметрию молекулы из: 1. трех *одинаковых* атомов; 2. четырех; 3. пяти

53. Определить симметрию молекул состава: 1.  $AB_2$ ; 2.  $A_2B_2$ ; 3.  $A_2B_3$

54. В каких классах симметрии могут существовать только открытые формы?

55. В каких классах симметрии могут существовать только закрытые формы?

56. Почему формы типа ромбоэдра невозможны в классах с главными осями 4 и 6?

57. Который из трех типов тетраэдров представляет собой общую или отдельную форму и почему?

58. Привести примеры энантиоморфных форм во всех трех категориях

59. Чем отличается сфеноид от домы?

60. Дать сравнительную характеристику тетраэдров трех симметрий

61. Как еще можно назвать ромбический тетраэдр и почему?

62. Сопоставить пентагон-додекаэдр, ромбододекаэдр и дидодекаэдр (симметрия и число граней).

63. Показать штриховкой разницу гексаэдров всех 5-ти кубических классов симметрии

64. В огранке кристаллов каких классов могут фигурировать: 1. один пинакоид; 2. два пинакоида; 3. три пинакоида; 4. неограниченное число пинакоидов?

65. К каким классам симметрии относится кристалл, ограненный тремя пинакоидами?

66. Тетрагональный кристалл какого класса может быть четырехгранным?

67. Из каких простых форм состоит комбинация в виде шестигранного кристалла класса 222?

68. К каким классам симметрии может относиться кристалл в виде 4 пи-накоидов?

69. В каких классах симметрии ромбического кристалла возможна принадлежность всех его граней к одной простой форме?

70. К какому классу симметрии можно отнести кубический кристалл с: 1. 4 гранями; 2. 8 гранями; 3. 10 гранями?

71. К каким простым формам принадлежат грани 4-гранного кристалла класса 2 или  $m$ ?

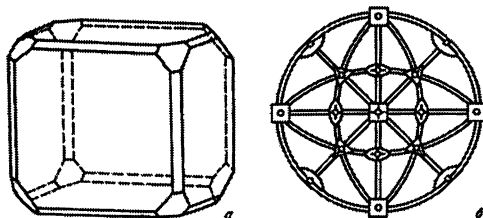
72. Какова симметрия комбинации двух ромбоэдров или ромбоэдра и тригонального скаленоэдра?

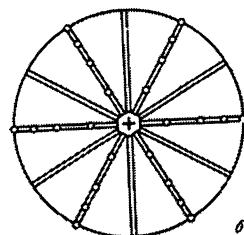
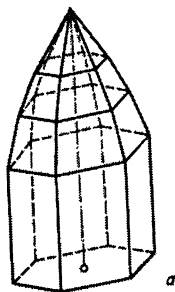
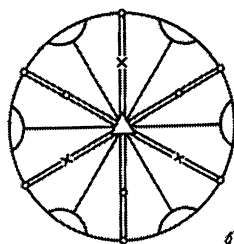
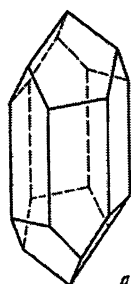
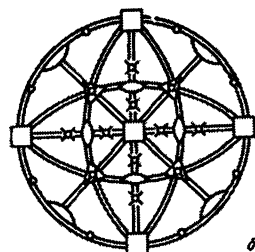
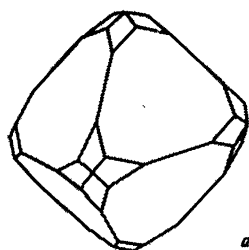
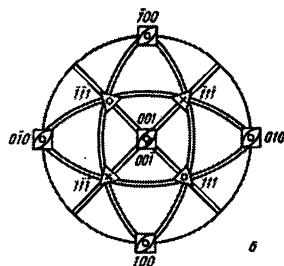
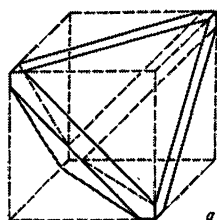
73. Какова симметрия комбинации тригональной призмы, тригональной пирамиды и двух моноэдров?

74. К какому классу отнести кристалл в виде комбинации: 1. тетрагональных призмы и тетраэдра; 2. тетрагональных призмы, пирамиды и моноэдра?

75. Какова может быть симметрия комбинаций: 1. куба и октаэдра; 2. октаэдра и пентагон-додекаэдра; 3. тетраэдра и ромбододекаэдра?

76. Комбинация каких простых форм в сопровождении их стереограмм показана на рисунках?:





### 3. Кристаллографическая символика

#### Символы граней и ребер кристалла. Применение закона зон

77. Отрезки, отсекаемые гранью кристалла по  $X$ ,  $Y$  и  $Z$ , в осевых единицах равнялись 6, 12 и 3. Рассчитать символ грани.

78. Определить символ грани, параметры которой 2, 2 и 1.

79. Найти символ грани с параметрами  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{\sqrt{3}}{2}$ , 2, если параметры единичной грани равны 1,  $2\sqrt{3}$ , 4.

80. Нормаль к грани кристалла составляет с координатными осями углы  $51^\circ$ ,  $54.5^\circ$  и  $60^\circ$ , а соответствующие углы нормали к единичной грани  $42.5^\circ$ ,  $70^\circ$  и  $54.25^\circ$ . Рассчитать символ грани.

81. Определить символ ребра кристалла между гранями (100) и (010).

82. Рассчитать символ грани, образующей с координатными осями углы  $74.5^\circ$ ,  $57^\circ$  и  $36^\circ$ .

83. Каков символ грани гексагональной призмы, параллельной координатной оси  $Y$ ?

84. Каков символ грани тригональной призмы, параллельной координатной оси  $X$ ?

85. Вертикальная грань гексагонального кристалла отсекает на осях  $X$  и  $U$  2 и  $-3$  осевых единицы. Рассчитать символ грани.

86. Параметры грани ромбического кристалла 2, 6 и 3 осевые единицы. Каков ее символ?

87. Какой особенностью обладают символы граней, проекции которых размещаются на:

1) горизонтальном диаметре стереограммы кристалла;

- 2) вертикальном диаметре стереограммы;
- 3) на большом круге проекций ?

88. Чем отличаются символы граней, связанных :

- 1) горизонтальной плоскостью симметрии;
- 2) центром симметрии;
- 3) вертикальной осью симметрии ?

89. Единичная грань отсекает на координатных осях отрезки соответственно 1, 2 и 3 см. Рассчитать символ грани, отсекающей на тех же осях отрезки 2, 2 и 3 см.

90. Грани ромбического кристалла отсекают на координатных осях отрезки: грань А - 1, 2, 3 см; грань Б - 2, 1, 3 см.

Рассчитать символы граней, если единичной является грань А; грань Б.

91. Параметры одной из граней кристалла симметрии  $m\bar{3}m$  2, 2 и 1 см. Определить простую форму и символы ее граней, которые проектируются в первый октант.

92. Параметры двух граней соответственно 2, 4, 3 см и 3, 1, 2 см. Рассчитать символ первой грани, если символ второй (123).

93. Параметры грани А = 2, 2 и 1 см; грани В = 3, 4 и 2 см. Рассчитать символ грани В, если грань А индицирована как (321).

94. Дать сравнительную характеристику форм  $\{111\}$  в классах:

- 1.  $mmm$ ,  $4/m\bar{3}m$  и  $m\bar{3}m$ ; 2.  $222$ ,  $42m$  и  $\bar{4}3m$ .

95. Как назвать формы  $\{111\}$  в классах  $mm2$  и  $4mm$ ? в чем их разница?

96. Почему грани (001) и (00  $\bar{1}$ ) в классе 1 называются моноэдрами, а в классе  $\bar{1}$  — пинакоидом?

97. Может ли форма типа ромбоэдра представлять тетрагональный или гексагональный кристалл?

98. Как могут индицироваться моноэдры в:

- 1) гексагональной сингонии;

- 2) тетрагональной сингонии;
- 3) моноклинной сингонии;
- 4) триклинной сингонии?

99. Проиндцировать четырехгранный тетрагональный кристалл.

100. Проиндцировать многогранники классов 3 и  $\bar{3}$  с минимальным числом граней.

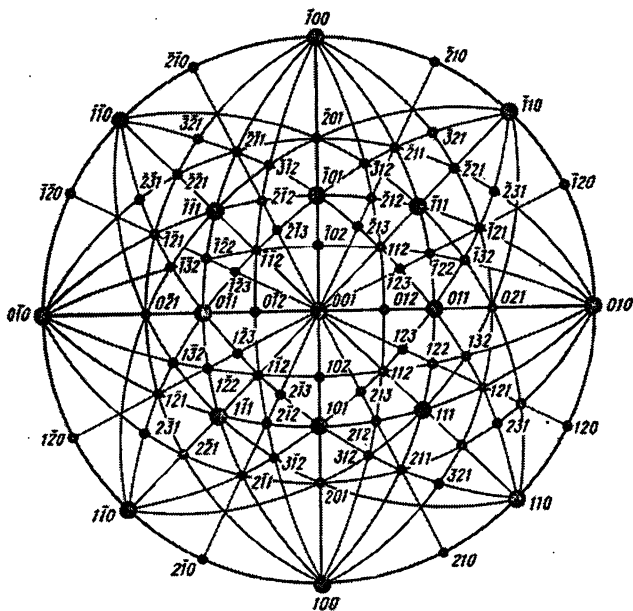
101. Проиндцировать пятигранный гексагональный кристалл.

102. Каковы символы двойных осей в классах 222, 422, 32 и 432?

103. Проиндцировать грани кубических кристаллов (тетраэдр, гексаэдр, октаэдр, ромбодекаэдр, пентагон-додекаэдр), как простых форм.

104. В скольких зонах концентрируются грани ромбодекаэдра и тетрагексаэдра?

Чем они характерны? (см. рисунок стереограммы кубической сингонии)



105. Определить символы ребер кубических кристаллов:

- 1) тетраэдра;
- 2) гексаэдра;
- 3) октаэдра.

106. Определить символы осей зон, к которым относятся грани кубических кристаллов:

- 1) тетраэдра;
- 2) гексаэдра;
- 3) октаэдра.

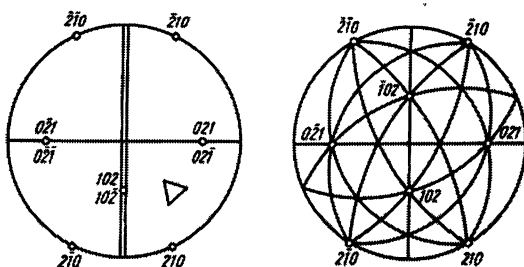
107. Рассчитать символ ребра между гранями  $(321)$  и  $(132)$  дидодекаэдра.

108. Определить условие принадлежности граней октаэдра к зоне, сформированной двумя его гранями  $(111)$  и  $(\bar{1}\bar{1}1)$ . Учесть, что индексы символа оси зоны  $u:v:w$  и символа грани  $(hkl)$  связаны уравнением:  $hu + kv + lw = 0$ .

109. Определить символы граней, относящихся к зоне  $[120]$ .

(Напоминаем, что зона может объединять грани разных простых форм).

110. Определить зоны, к которым принадлежат грани пентагондодекаэдра  $\{102\}$ . (см. рис.)



111. Определить типичные зоны и рассчитать их символы для следующих кристаллов кубической сингонии (общие символы граней даны в фигурных скобках)

- |                   |           |
|-------------------|-----------|
| 1) гексаэдр       | $\{100\}$ |
| 2) ромбододекаэдр | $\{110\}$ |
| 3) тетрагексаэдр  | $\{120\}$ |



4) пентагондодекаэдр	{120}
5) тетраэдр	{111}
6) октаэдр	{111}
7) тригонритетраэдр	{112}
8) тетрагонтриоктаэдр	{112}
9) тетрагонритетраэдр	{221}
10) тригонтриоктаэдр	{122}
11) дидодекаэдр	{123}
12) пентагонритетраэдр	{123}
13) пентагонтриоктаэдр	{123}
14) гексатетраэдр	{123}
15) гексоктаэдр	{123}.

## 4. Гониометрия

**Построение стереограммы кристаллического многогранника по данным гониометрических измерений и кристаллографический анализ кристалла (категория, сингония, ТГС, простая форма или комбинация), углы между гранями и направлениями**

В следующих заданиях даются сферические координаты  $\varphi$  и  $\rho$  граней кристалла или направлений. Пользуясь сеткой Вульфа по этим данным строится его гномостереографическая проекция. По полученной стереограмме кристалла требуется определить:

- 1) все элементы и класс симметрии кристалла, его категорию и сингонию;
- 2) простую форму или комбинацию;
- 3) символы граней и одного из ребер простой формы с гранью, заданной звездочкой\* ;
- 4) углы между гранями простой формы.

Задача №	№ грани	$\varphi^\circ$	$\rho^\circ$
112	1*	52	52
	2	172	52
	3	292	52
	4	-	180
113	1*	25	42
	2	65	138
	3	205	42
	4	245	138
114	1*	28	65
	2	208	65
	3	118	115
	4	298	115
115	1*	42	48
	2	222	48
	3	98	132
	4	278	132
116	1*	54	70
	2	146	70
	3	90	30
	4	270	150
	5	284	110
	6	326	110
117	1*	60	90
	2	134	90
	3	240	90
	4	314	90
	5	97	25
	6	277	155
118	1*	26	49
	2	86	131
	3	146	49
	4	206	131
	5	266	49
	6	326	131
119	1*	40	57
	2	160	57
	3	280	57
	4	85	123
	5	205	123
	6	325	123

120	1*	45	33
	2	165	33
	3	285	33
	4	45	147
	5	165	147
	6	285	147
121	1*	33	90
	2	75	90
	3	218	90
	4	255	90
	5	54	57
	6	234	57
	7	144	152
	8	324	152
122	1	32	32
	2	85	32
	3	212	32
	4	265	32
	5*	32	148
	6	85	148
	7	212	148
	8	265	148
123	1	30	50
	2	120	50
	3	210	50
	4	300	50
	5*	45	130
	6	135	130
	7	225	130
	8	315	130
124	1	102	90
	2	192	90
	3	282	90
	4	12	90
	5*	57	45
	6	147	45
	7	237	45
	8	327	45
	9	-	0
	10	-	180

125	1*	25	43
	2	205	43
	3	115	137
	4	295	137
	5	32	55
	6	212	55
	7	122	125
	8	302	125
126	1	35	90
	2	125	90
	3	215	90
	4	305	90
	5	35	65
	6	125	65
	7	215	65
	8	305	65
	9*	35	48
	10	125	48
	11	215	48
	12	305	48
	13	-	0
	14	-	180
127	1	-	0
	2	-	180
	3	93	90
	4	183	90
	5	273	90
	6	3	90
	7*	48	38
	8	138	38
	9	228	38
	10	318	38
	11	48	142
	12	138	142
	13	228	142
	14	318	142

128	1	65	90
	2	125	90
	3	185	90
	4	245	90
	5	305	90
	6	5	90
	7	35	68
	8	95	68
	9	155	68
	10	215	68
	11	275	68
	12	335	68
	13*	35	112
	14	95	112
	15	155	112
	16	215	112
	17	275	112
	18	335	112
129	1	0	90
	2	45	90
	3	90	90
	4	135	90
	5	180	90
	6	225	90
	7	270	90
	8	315	90
	9*	45	42
	10	135	42
	11	225	42
	12	315	42

130	1	0	57
	2	90	57
	3	180	57
	4*	270	57
	5	17	58
	6	107	58
	7	197	58
	8	287	58
	9	30	60
	10	120	60
	11	210	60
	12	300	60
	13	45	65
	14	135	65
	15	225	65
	16	315	65
131	1	0	90
	2	90	90
	3	180	90
	4*	270	90
	5	45	90
	6	135	90
	7	225	90
	8	315	90
	9	45	70
	10	135	70
	11	225	70
	12	315	70
	13	45	61
	14	135	61
	15	225	61
	16	315	61
	17	45	42
	18	135	42
	19	225	42
	20	315	42
	21	18	64
	22	72	64
	23	108	64
	24	162	64
	25	198	64
	26	252	64
	27	288	64
	28	342	64

**132.** Построить гномостереографические проекции граней кристаллов и определить углы между гранями:

- 1)  $A (\varphi=90^\circ, \rho=45^\circ)$ ,  $B (\varphi=180^\circ \rho=45^\circ)$
- 2)  $A (\varphi=75^\circ, \rho=90^\circ)$ ,  $B (\varphi=120^\circ \rho=90^\circ)$
- 3)  $A (\varphi=48^\circ, \rho=24^\circ)$ ,  $B (\varphi=80^\circ \rho=130^\circ)$

**133.** Определить углы между двумя направлениями, заданными своими сферическими координатами:

- 1)  $A (\varphi=95^\circ, \rho=35^\circ)$ ,  $B (\varphi=320^\circ \rho=48^\circ)$
- 2)  $A (\varphi=132^\circ, \rho=67^\circ)$ ,  $B (\varphi=25^\circ \rho=125^\circ)$
- 3)  $A (\varphi=180^\circ, \rho=90^\circ)$ ,  $B (\varphi=180^\circ \rho=35^\circ)$

**134.** Определить углы между двумя направлениями, заданными сферическими координатами, без построения стереографических проекций :

- 1)  $A (\varphi=90^\circ, \rho=90^\circ)$ ,  $B (\varphi=\dots^\circ \rho=0^\circ)$
- 2)  $A (\varphi=0^\circ, \rho=90^\circ)$ ,  $B (\varphi=\dots^\circ \rho=0^\circ)$
- 3)  $A (\varphi=0^\circ, \rho=90^\circ)$ ,  $B (\varphi=120^\circ, \rho=90^\circ)$
- 4)  $A (\varphi=90^\circ, \rho=0^\circ)$ ,  $B (\varphi=90^\circ, \rho=120^\circ)$

**135.** С помощью сетки Вульфа построить стереографические проекции осей симметрии кубических кристаллов класса  $m\bar{3}m$  :

- а) двойных ;
- б) тройных ;
- в) четверных, и определить все возможные углы между ними ( $2^2$ ,  $2^3$ ,  $2^4$ ,  $3^2$ ,  $3^4$ ,  $4^4$ ).

**136.** Построить гномостереографические проекции следующих исходных граней, размножить их с помощью заданных элементов симметрии и определить полярные координаты полученных граней:

№ п/п	координаты исходной грани		Заданный элемент симметрии	координаты нормали к действующей плоскости или оси симметрии	
	$\varphi^\circ$	$\rho^\circ$		$\varphi^\circ$	$\rho^\circ$
1	-	0	Плоскость симметрии	45	55
2	-	0		90	45
3	-	0		60	30
4	0	90		90	45
5	0	90		30	60
6	90	90		-	0
7	0	45		90	45
8	0	45		30	60
9	90	45		45	55
10	90	45		-	0
11	135	90		60	30
12	135	90		0	90
13	90	0	Двойная ось	45	55
14	90	0		90	45
15	0	90		90	45
16	90	90		-	0
17	90	90		45	45
18	90	45		45	55
19	-	0	тройная ось	0	90
20	-	0		90	90
21	45	55		0	90
22	45	55		45	55
23	45	55		60	30
24	-	0	четверная ось	60	30
25	-	0		45	55
26	90	90		0	90



27	-	0	шестерная ось	0	90
28	-	0		60	30
29	-	0	тройная инверсионная ось	0	30
30	-	0		45	45
31	-	0	четверная инверсионная ось	0	30
32	-	0		45	55
33	0	90		-	0
34	0	90		0	90
35	-	0	шестерная инверсионная ось	0	30
36	-	0		90	30

## 5. Внутреннее строение кристаллов и открытая симметрия

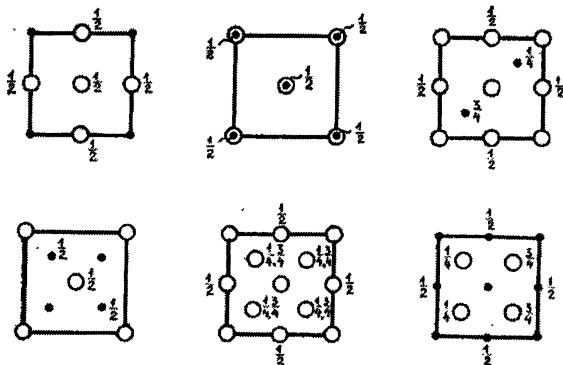
Решетки Бравэ и элементарные ячейки структур.

Пространственные группы симметрии. Открытые элементы симметрии и их взаимодействие.

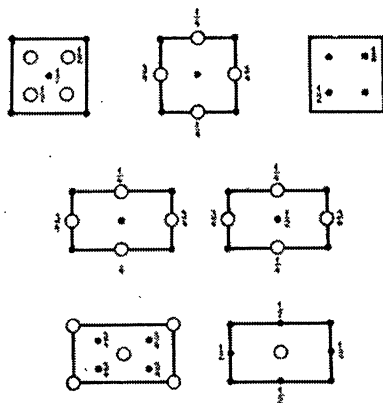
Размножающее действие элементов симметричности в ячейках

137. Проекция элементарных ячеек структур показаны на рис.1 (кубические), 2,4 (низкосимметричные), 3(гексагональные). Установить тип решетки и состав бинарных веществ ( $A_xB_y$ )

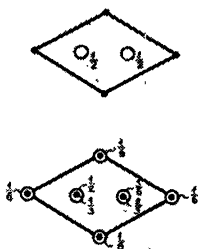
1)



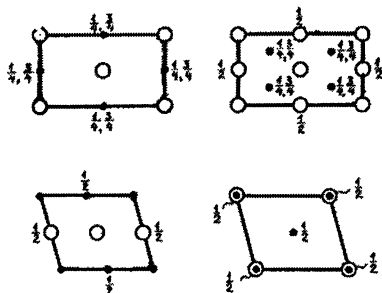
2)



3)



4)



138. В ячейках атомы А располагаются в начале координат. Координаты некоторых атомов В и тип решетки даны в таблице. Изобразить проекцию ячейки и определить состав соединения.

№	Решетка Бравэ	Координаты некоторых атомов В
1	Р куб.	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
2	I куб.	$\frac{1}{2} 00, 0 \frac{1}{2} 0, 00 \frac{1}{2}$
3	F куб.	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$
4	Р гекс.	$\frac{1}{3} \frac{2}{3} 0, \frac{2}{3} \frac{1}{3} 0$
5	R гекс.	$00 \frac{1}{4}$
6	Р тетр.	$\frac{1}{2} 00, 0 \frac{1}{2} 0$
7	I тетр.	$00 \frac{1}{2}$
8	Р ромб.	$\frac{1}{2} \frac{1}{3} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \frac{2}{3} \frac{1}{2}$
9	I ромб.	$0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
10	F ромб.	$00 \frac{1}{2}$
11	C ромб.	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0, \frac{3}{4} \frac{3}{4} 0$
12	Р мон.	$\frac{1}{4} 0 \frac{1}{2}, \frac{3}{4} 0 \frac{1}{2}$
13	B мон.	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$
14	Р трикл.	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$

**139.** Прimitивная ячейка обладает следующими линейными и угловыми параметрами:  $a_1, a_2, a_3, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ . Атомы размещаются только в вершинах ячейки. Установить тип решетки, если:

- 1)  $a_1 = a_2 = a_3, \alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 \neq 90^\circ$ ;
- 2)  $a_1 = a_2 \neq a_3, \alpha_1 = \alpha_2 = 90^\circ, \alpha_3 \neq 90^\circ$ ;

**140.** Установить тип решетки, возникающей при деформации ячейки указанной структуры растяжением в показанном направлении

№	Ячейка	Направление деформации
1	$\alpha$ -Po - Ркуб.	диагональ грани
2	$\alpha$ -Po - Ркуб.	объемная диагональ
3	$\alpha$ -Fe - Iкуб.	координатная ось
4	$\alpha$ -Fe - Iкуб.	диагональ грани
5	Cu - Fкуб.	координатная ось
6	Cu - Fкуб.	диагональ грани
7	Cu - Fкуб.	объемная диагональ
8	$\text{Cu}_3\text{Au}$ - Ркуб.	диагональ грани
9	$\text{Cu}_3\text{Au}$ - Ркуб.	объемная диагональ
10	$\text{CuAu}$ - Ркуб.	координатная ось X

11	CuAu - Ркуб.	диагональ грани
12	CsCl - Ркуб.	координатная ось
13	CsCl - Ркуб.	диагональ грани
14	ReO <sub>3</sub> - Ркуб.	диагональ грани
15	ReO <sub>3</sub> - Ркуб.	объемная диагональ

141. В кубической ячейке координаты атомов А и В соответственно:  $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$  и  $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$ . Определить тип решетки Бравэ, если атомы А и В одинаковы или разные.

142. Почему отсутствует «диклинная» ячейка?

143. Почему отсутствует дважды базоцентрированная ячейка?

144. Почему отсутствует базоцентрированная кубическая ячейка?

145. В гексагональной решетке выбрать ромбическую ячейку минимально-го объема. Выразить ее периоды через периоды примитивной гексагональной.

$$(a_{\text{ромб}} = a_{\text{гекс}}, b_{\text{ромб}} = a_{\text{гекс}} \cdot \sqrt{3}, c_{\text{ромб}} = c_{\text{гекс}})$$

146. Ячейка в форме куба. Атомы А размещаются по вершинам ячейки, атом В - в произвольной точке. Указать пространственную группу структур, если атомы А и В одинаковые или разные.

147. Каковы углы ромбоэдров у примитивных вариантов следующих кубических ячеек: Р, I, F?

148. Перейти от пространственных групп структур к точечным группам их кристаллов:

- 1) Pban; 2) Cmca; 3) Imma; 4) Fddd; 5) C2/m; 6) P2; 7) I222;  
8) Ama2; 9) P4<sub>2</sub>/m; 10) P4<sub>3</sub>,2,2; 11) I4/mcm; 12) R  $\bar{3}$ ; 13) P3<sub>1</sub>;  
14) R32; 15) P  $\bar{3}$ 1m; 16) P  $\bar{3}$ m1; 17) R  $\bar{3}$ c; 18) P6/m; 19) P6<sub>3</sub>/m;  
20) P  $\bar{6}$ 2m; 21) P  $\bar{6}$ m2; 22) P6<sub>3</sub>/mmc; 23) I23; 24) Pn3; 25) Pm3;  
26) Pa3; 27) F432; 28) F  $\bar{4}$  3m; 29) I4<sub>1</sub>32; 30) Fd3m.

149. Дать определение правильной системы точек -ПСТ (системы эквивалентных позиций - СЭП), их кратности и вариантности.

150. Сопоставить кратности правильных систем точек общего и частного положений. Каков порядок группы симметрии?

151. Во сколько раз увеличится кратность СЭП при увеличении числа дополнительных трансляций трансформацией ячейки из  $P$  в  $C(A, B)$ ,  $I$ ,  $R$  или  $F$ ?

152. Количественным показателем степени симметричности позиции является **величина симметрии**. Ее произведение на кратность СЭП постоянно и равно порядку группы. Определить величину симметрии позиций  $m$ ,  $mm$  и  $mmm$  и порядок группы, если их кратности соответственно = 8, 4 и 2. (2,

153. Указать вариантность позиций с собственной симметрией:  $2/m$ ,  $\bar{1}$ ,  $2$ ,  $m$ .

154. В группе  $C2/m$  имеется следующий набор СЭП с соответствующими координатами:  $2(a):000, \dots$ ;  $2(b):0\frac{1}{2}0, \dots$ ;  $2(c):00\frac{1}{2}, \dots$ ;  $2(d):0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \dots$ ;  $4(e):\frac{1}{4}\frac{1}{4}0, \dots$ ;  $4(f):\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{2}, \dots$   $4(g):0y0, \dots$   $4(h):0y\frac{1}{2}, \dots$   $4(i):x0z, \dots$   $8(j):xyz, \dots$  Указать порядок пространственной группы, кратности и вариантности всех СЭП.

155. Соединение  $AlCl_3$  кристаллизуется в группе  $C2/m$  (см. № 154). Учитывая, что  $Z=4$  и что атомы  $Al$  в позиции  $4(g)$ , разместить атомы хлора в двух других параметрических СЭП.

156. Указать вариантности позиций со следующими координатами:

- 1)  $000$ ; 2)  $\frac{1}{4}0\frac{1}{2}$ ; 3)  $\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3}z$ ; 4)  $xy\frac{1}{4}$ ; 5)  $x, \frac{1}{4}+x, \frac{1}{2}$ ; 6)  $xxx$ ; 7)  $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, z$ ; 8)  $\frac{1}{2}, y, y+\frac{1}{2}$ ; 9)  $00z$ ; 10)  $x\ y, \frac{1}{2}+y$ .

157. В таблице даны кристаллографические данные соединений. Определить сингонию, ТГ кристаллов, число  $Z$  формульных единиц в структурах, количество координатных параметров атомов и вариантность занятых позиций.

№	Соединение	ПГ	Атомы	СЭП	Координаты
1	$FeS_2$	$Pnnm$	Fe S	$2a$ $4g$	$000$ $xy0$
2	$SO_2$	$Aba2$	S O	$4a$ $8b$	$00z$ $xyz$
3	$CuO$	$C2/c$	Cu O	$4d$ $4e$	$\frac{1}{4}\frac{1}{4}0$ $0y\frac{1}{4}$
4	$TiO_2$	$P4_2/mnm$	Ti O	$2a$ $4f$	$000$ $xx0$

5	PtS	$P4_2/mmc$	Pt S	2c 2e	$0\frac{1}{2}0$ $00\frac{1}{4}$
6	NiAs	$P6_3/mmc$	Ni As	2a 2c	000 $\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{4}$
7	CdI <sub>2</sub>	$P\bar{3}m1$	Cd I	1a 2d	000 $\frac{1}{3}\frac{2}{3}\bar{z}$
8	CdCl <sub>2</sub>	$R\bar{3}m$	Cd Cl	3a 6c	000 00z
9	ZnS(в.)	$P6_3mc$	Zn S	2b 2b	$\frac{1}{3}\frac{2}{3}0$ $\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{5}{8}$
10	HgS	$P3_121$	Hg S	3a 3b	$x0\frac{1}{3}$ $x0\frac{5}{6}$
11	CaF <sub>2</sub>	Fm3m	Ca F	4a 8c	000 $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$
12	SiO <sub>2</sub> (куб)	Fd3m	Si O	8a 16c	000 $\frac{1}{8}\frac{1}{8}\frac{1}{8}$
13	CuFeS <sub>2</sub>	$I\bar{4}2d$	Cu Fe S	4a 4b 8d	000 $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ $x\frac{1}{4}\frac{1}{8}$
14	InPS <sub>4</sub>	$I\bar{4}$	In P S	2a 2d 8g	000 $0\frac{1}{2}\frac{3}{4}$ xyz
15	CaTiO <sub>3</sub>	Pm3m	Ca Ti O	1b 1a 3d	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ 000 $\frac{1}{2}00$

158. Как назвать горизонтальную плоскость  $a$  после вращения вокруг оси X, Y или Z на  $90^\circ$ ? То же самое — для вертикальной плоскости  $a$ .

159. Как назвать вертикальную плоскость  $a$ , если поменять местами оси X и Z; Y и X?

160. Плоскость  $c$  нормальна оси X. Какие она примет наименования при ее последовательных вращениях на  $90^\circ$  вокруг осей X, Y и Z?

**161.** Каков тип решетки Бравэ, если в тетрагональной структуре чередуются плоскости  $c$  и  $b$ ?

**162.** Объяснить, почему в структуре с примитивной тетрагональной решеткой в координатных направлениях чередуются плоскости одинакового типа, а в диагональных - разного.

**163.** Какова разница между осями  $4_1$  и  $4_3$ ,  $6_2$  и  $6_4$ ? )

**164.** К какому типу относится решетка Бравэ структуры, обладающей осями:

1)  $4_1$  и  $4_3$ ; 2)  $3_1$  и  $3_2$ ?

**165.** Если главной осью симметрии в структуре является ось  $6$ , каким еще будет добавочный комплекс осей? То же самое для осей  $6_1$ ,  $6_2$ ,  $6_3$ ,  $6_4$ ,  $6_5$ .

**166.** Почему в тетрагональных структурах с примитивной решеткой горизонтальная плоскость не может быть типа  $a$  ?

**167.** Почему в гексагональных структурах горизонтальная плоскость может быть только зеркальной?

**168.** Почему зеркальная плоскость не может быть перпендикулярной оси  $4_1$  структуры?

**169.** В структурах каких сингоний и в каких классах симметрии возможны энантиоморфные ПГ?

**170.** Возможны ли энантиоморфные пары пространственных групп в классе тригональной сингонии? Какой при этом должна быть решетка Бравэ?

**171.** Имеется пара тетрагональных энантиоморфных групп  $R_{4_1}2_12$  и  $R_{4_3}2_12$ . Почему при наличии группы  $I_{4_1}22$  энантиоморфная ей группа  $I_{4_3}22$  не существует?

**172.** Почему  $Amm$  и  $Cmmm$  символизируют одну и ту же ПГ, а  $Amm2$  и  $Cmm2$  - разные?

**173.** В структурах каких сингоний исключены СЭП с координатами:

1)  $x00$ ; 2)  $0yz$ ; 3)  $x0z$ ; 4)  $xx0$ ; 5)  $xxx$ ?

174. Какие координаты получит точка  $xyz$  общего положения при вращении вокруг оси 2 (или  $2_1$ ), совпадающей с координатными осями Z; Y; X ?

175. Зеркальные плоскости симметрии нормальны осям X, Y или Z. Какими координатами обладают точки, симметричные точке  $xyz$  ?

176. Какими координатами опишутся точки, полученные размножением точки  $xyz$  осью 4 (или  $4_1$ ), совпадающей с осями X; Y; Z ?

177. В гексагональной ячейке размножить точку  $xyz$  осями 3 или  $6_1$ , совпадающими с осью Z.

178. Какие операции связывают две точки со следующими координатами:

1)  $xyz$  и  $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$

2)  $xyz$  и  $\bar{x}\bar{y}z$

3)  $xyz$  и  $\bar{x}y\bar{z}$

4)  $xyz$  и  $\frac{1}{2}-x, \bar{y}, \bar{z}$

5)  $xyz$  и  $\frac{1}{2}-x, y, \bar{z}$  ?

179. Перечислить возможную симметрию и кратности позиций в следующих ПГ:

№	ПГ	№	ПГ	№	ПГ	№	ПГ
1	P2	6	P2/m	11	Pnma	16	P $\bar{4}$
2	C2	7	P $2_1$ /m	12	Pmmm	17	P6 <sub>2</sub>
3	Pm	8	P2/c	13	P3 <sub>1</sub>	18	P6 <sub>3</sub>
4	Pc	9	P $2_1$ /c	14	P3	19	P $\bar{6}$
5	Cc	10	I2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	15	P4/m	20	P6

180. Определить симметрию и кратность позиции атомов в СТ  $\alpha$ -Fe (ПГ - Im3m). Какую симметрию будут иметь позиции атомов при деформации ячейки вдоль : 1. оси 4, 2. оси 3, 3. оси 2? В какие ПГ трансформируется структура?

181. Определить координаты узлов элементарных параллелепипедов I, F, A, B, R, C, если координаты исходного узла 000.



182. Определить формулы бинарных соединений и число  $Z$  формульных единиц в ячейках, атомы которых имеют следующие кратности:

№	Кратность	
	A	B
1	1	4
2	6	2
3	6	4
4	2	3
5	4	4

183. Выбрать правильные ПГ при определении простых веществ, если дифракционные методы исследований дали альтернативу:

1) при  $Z=8$   $P6/mmc$  или  $P\bar{6}2c$ ; 2) при  $Z=1$   $P6/mmm$  или  $P6_3/mmc$ .

184. Выбрать правильную ПГ при расшифровке структуры интерметаллического соединения  $AH$ , если  $Z=2$ :  $I4_1/a$  или  $I\bar{4}$ .

185. Структурные единицы определенного вещества имеют в структуре собственную симметрию  $mmm$ . В которой из трех возможных ПГ -  $I4/mmm$ ,  $I\bar{4}m2$  или  $I422$  кристаллизуется это вещество и чему равняется  $Z$ ? )

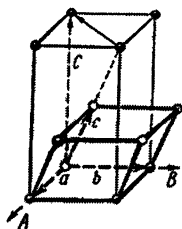
186. В какой из трех возможных ПГ кристаллизуется вещество, если его молекулы имеют собственную симметрию  $mmm$ :  $Pmmm$ ,  $Pcca$ ,  $P222$ ? Определить  $Z$ .

187. Дифракционные характеристики рентгенограмм соединения  $AH_3$  удовлетворяют трем ПГ:  $P6_3/mmc$ ,  $P\bar{6}$ ,  $P\bar{6}m2$ . Которая из них при  $Z=2$  разрешает единственный вариант структуры?

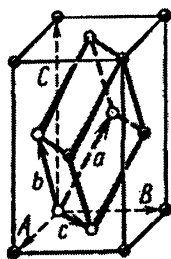
## 6. Кристаллографические преобразования

### Матричные превращения координатных систем структур, периодов решеток, символов атомных плоскостей и направлений в структурах, координат атомов в ячейке при трансформациях координатного репера

188. Координаты некоторой точки в примитивной ячейке  $xuz$  ( $x=0.4$ ;  $y=0.3$ ;  $z=0.1$ ). Какие координаты получит эта точка, если за оси координат выбрать оси объемноцентрированного параллелепипеда? (рис.)



189. Координаты точки в примитивной ячейке  $xuz$ . Рассчитать ее координаты относительно осей гранецентрированной ячейки (рис).



190. Даны векторные соотношения старых  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  и новых  $\vec{A}, \vec{B}, \vec{C}$  периодов решетки (таблица). Рассчитать: 1. прямую  $M$  и обратную  $M^{-1}$  матрицы превращения координатных реперов от старых к новым и назад с соответствующей проверкой их произведением; 2. детерминанты матриц и сопоставить соответствующие объемы ячеек; 3. по  $M$  рассчитать новые символы граней (100), (010), (001) и единичной (111) старого базиса; 4. по  $M^{-1}$  рассчитать

старые символы новых граней; 5. в новой ячейке по  $(M^{-1})'$  рассчитать координаты атомов, центрирующих все три базисных грани, т.е. атомов с координатами  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ ,  $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ ,  $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$  и  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ , и объем старой ячейки.

№	$\vec{A}$	$\vec{B}$	$\vec{C}$
1	$\vec{b} + \vec{c}$	$\vec{a} + \vec{c}$	$\vec{a} + \vec{b}$
2	$\vec{a} + \vec{c}$	$\vec{a} + 2\vec{b}$	$2\vec{b} + \vec{c}$
3	$2\vec{a} + \vec{b}$	$\vec{b} + 2\vec{c}$	$2\vec{a} + 2\vec{c}$
4	$2\vec{b} + \vec{c}$	$\vec{a} + 2\vec{c}$	$2\vec{a} + \vec{b}$
5	$2\vec{a} + \vec{b}$	$\vec{b} + \vec{c}$	$\vec{a} + 3\vec{c}$
6	$2\vec{b} + 2\vec{c}$	$2\vec{a} + 2\vec{c}$	$2\vec{a} + 2\vec{b}$
7	$2\vec{a} + 2\vec{c}$	$2\vec{a} + 4\vec{b}$	$4\vec{b} + 2\vec{c}$
8	$\vec{a} + \vec{c}$	$\vec{a} + \vec{b}$	$\vec{b} + \vec{c}$
9	$\vec{a} + \vec{b}$	$\vec{b} + \vec{c}$	$\vec{a} + \vec{c}$
10	$\vec{a} + 2\vec{b}$	$2\vec{b} + \vec{c}$	$\vec{a} + \vec{c}$
11	$2\vec{b} + \vec{c}$	$\vec{a} + \vec{c}$	$\vec{a} + 2\vec{b}$
12	$\vec{b} + 2\vec{c}$	$2\vec{a} + 2\vec{c}$	$2\vec{a} + \vec{b}$
13	$2\vec{a} + 2\vec{c}$	$2\vec{a} + \vec{b}$	$\vec{b} + 2\vec{c}$
14	$\vec{a} + 2\vec{c}$	$2\vec{a} + \vec{b}$	$2\vec{b} + \vec{c}$
15	$2\vec{a} + \vec{b}$	$2\vec{b} + \vec{c}$	$\vec{a} + 2\vec{c}$

**191.** Нарисовать проекции пар ячеек Бравэ с общим началом координат. Рассчитать прямые  $M$  и обратные  $M^{-1}$  матрицы преобразования ячеек и рассчитать их детерминанты:

- 1)  $P \rightarrow I (I \rightarrow P)$ ; 2)  $P \rightarrow F (F \rightarrow P)$ ; 3)  $P \rightarrow C (C \rightarrow P)$ ; 4)  $H \rightarrow O (O \rightarrow H)$   
5)  $R \rightarrow H (H \rightarrow R)$ .

**192.** Установить, трансформацию каких ячеек Бравэ описывают следующие матрицы?

$$1. \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 1/2 \end{vmatrix};$$

$$2. \begin{vmatrix} 1 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix};$$

$$3. \begin{vmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ 2 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix};$$

$$4. \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ \bar{1} & \bar{1} & 2 \end{vmatrix};$$

$$5. \begin{vmatrix} \bar{1} & 1 & 1 \\ 1 & \bar{1} & 1 \\ 1 & 1 & \bar{1} \end{vmatrix};$$

$$6. \begin{vmatrix} 0 & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 0 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \end{vmatrix};$$

$$7. \begin{vmatrix} 1/2 & 1/2 & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix};$$

$$8. \begin{vmatrix} 1 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 1 & \bar{1} \\ 1 & 1 & 1 \end{vmatrix};$$

$$9. \begin{vmatrix} 1/2 & 1/2 & 0 \\ -1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix};$$

$$10. \begin{vmatrix} 2/3 & 1/3 & 1/3 \\ -1/3 & 1/3 & 1/3 \\ -1/3 & -2/3 & 1/3 \end{vmatrix}.$$

**193.** Параметры кристаллов гипса:  $a=10.53\text{\AA}$ ,  $b=15.18\text{\AA}$ ,  $c=6.29\text{\AA}$ ,  $\beta=99^\circ 17'$  (минералогическая установка). При расшифровке структуры получены структурные параметры:  $a=10.53\text{\AA}$ ,  $b=15.18\text{\AA}$ ,  $c=6.55\text{\AA}$ ,  $\beta=151^\circ 40'$ . Нарисовать проекцию соответствующих ячеек с общим началом координат, определить векторные соотношения их параметров, матрицу перехода от минералогической (М) к структурной (С) установке, соотношение объемов их ячеек и рассчитать символы габитусных граней (010), (110), (111) и (103), плоскости (100) двойникования и направление [001] штриховки граней в структурной установке.

**194.** Структурная установка кристалла класса 4/mmm отличается от морфологической поворотом координатного репера вокруг оси Z на  $45^\circ$  против часовой стрелки ( $A = a/\sqrt{2}$ ). Рассчитать матрицу перехода координатного репера от М- к С-установке и определить новые символы граней (012), (111), (011), (010) и ребра [021].

**195.** На условиях, аналогичных таковым задачи 194, принять  $A = a\sqrt{2}$ .

**196.** Матрица перехода от координатного репера I к реперу II  $M_{I \rightarrow II} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$ ,

а от репера II к реперу III  $M_{II \rightarrow III} = \begin{vmatrix} \bar{1} & 0 & \bar{1} \\ 0 & \bar{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$ . Рассчитать  $M_{I \rightarrow III}$  и символы

граней (001), ( $\bar{1}11$ ) и (021) установки I в установке III.

**197.** Матрица преобразования реперов от старой установки кристалла к новой:

$M = \bar{1} \ 0 \ -1/3 \ / \ 0 \ \bar{1} \ 0 \ / \ 0 \ 0 \ -2/3$ . Рассчитать символы граней (111), (100), (010) в старой установке.

**198.** Рассчитать символ грани (123) новой установки в старой и символ ребра [011] старой установки в новой, если матрица трансформации реперов  $M = \frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2} \ / \ 0 \ 1 \ 0 \ / \ -\frac{3}{2} \ 0 \ \frac{1}{2}$ .

**199.** Матрица преобразования координатных осей кристалла от старой установки к новой  $M = \frac{1}{2} \ 0 \ -1/6 \ / \ -1/2 \ -1/2 \ 0 \ / \ -1/2 \ 0 \ -1/6$ . Рассчитать обратную матрицу преобразования, соответствующие детерминанты матриц, обратную транспонированную матрицу и определить, как изменятся символы новой грани (112) и нового ребра [103] в старой установке, а также символы старой грани (221) и старого ребра [011] в новой.

**200.** Дана матрица трансформации координатных реперов кристалла

$$M = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{vmatrix}.$$

Рассчитать символы старых базальных граней (100), (010), (001) и координатных осей в новой установке.

**201.** Координатный репер преобразуется матрицей симметрической операции  $M = 010 \ / \ 001 \ / \ 100$ . Определить этот элемент симметрии и сингонию кристалла.

**202.** Как изменится объем и симметрия ячейки при трансформации координатного репера матрицей  $M = 1 \ 0 \ 0 \ / \ 0 \ \frac{1}{2} \ 0 \ / \ 0 \ 0 \ 2$ ?

**203.** Матрица преобразования периодов решетки  $M = \frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \ 0 \ / \ -\frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \ 0 \ / \ 001$ . Рассчитать новые периоды  $a'$ ,  $c'$  тетрагональной решетки кристалла и объем  $V'$  ячейки, если исходные заданы как  $a$ ,  $c$  и  $V$ . Дать геометрическую интерпретацию такого преобразования.

## 7. Структурные типы

**Анализ структурных типов простых и сложных веществ. Родственность структурных типов. Кристаллохимические радиусы и их использование. Плотнейшие шаровые упаковки и кладки. Взаимосвязь состава вещества, плотности и его кристаллометрических характеристик**

**204.** В какой структурный тип (СТ) трансформируется структура вещества, если провести с ней следующие превращения?

№	СТ	Превращения СТ
1 2 3 4	$\alpha$ -Рс	все ребра ячейки центрируются атомами другого сорта; все пустоты заполняются атомами собственного сорта; все пустоты заполняются атомами другого сорта; удвоение числа атомов в ячейке;
5	ПГК	все пустоты заполняются атомами другого сорта;
6 7	Mg	половина тетраэдрических пустот заполняется атомами собственного сорта; половина тетраэдрических пустот заполняется атомами другого сорта;
8 9 10	C(алмаз)	свободные тетраэдрические пустоты заполняются тетраэдрами атомов другого сорта; атомами другого сорта заполняются свободные тетраэдрические и все октаэдрические пустоты; упорядоченно извлекается половина атомов;
11	C(лонсдейлит)	половина атомов упорядоченно замещается атомами другого сорта;
12 13 14	$\alpha$ -Fe (W)	атом в центре ячейки замещается атомом другого сорта; атом в начале координат замещается атомом другого сорта; извлекается половина атомов;

15	Cu	четверть тетраэдрических пустот упорядоченно заполняется атомами другого сорта; атомы в углах ячейки замещаются атомами друго- го сорта;
16		все атомы замещаются трехатомными молекулами
17		типа $AB_2$ ;
18		половина тетраэдрических пустот заполняется атомами другого сорта;
19		половина тетраэдрических пустот заполняются атомами собственного сорта;
20		все тетраэдрические пустоты заполняются атома- ми другого сорта;
21		все пустоты заполняются атомами другого сорта;
22		все октаэдрические пустоты заполняются атомами другого сорта;
23		удаляются атомы, центрирующие все грани ячейки;
24	NaCl	атомы одного сорта замещаются двухатомными молекулами типа $A_2$ ;
25		удаляются все атомы одного сорта;
26	ZnS(сфалерит)	все атомы становятся одного сорта;
27		удаляются атомы цинка;
28		удаляются атомы серы;
29	ZnS(вюртцит)	все атомы становятся одного сорта;
30		удаляются атомы цинка;
31	CsCl	удаляются атомы хлора;
32		удаляются атомы металла;
33	NiAs	упорядоченно удваивается число атомов As;
34		удаляется половина атомов Ni;
35	NaTl	удаляются атомы одного сорта;
36		половина атомов Na упорядоченно замещается атомами Tl;
37	CaF <sub>2</sub>	упорядоченно удаляется половина атомов F;
38		удаляются все атомы F;
39		удаляются все атомы Ca;
40	MgCu <sub>2</sub>	половина атомов Mg замещается атомами Cu;
41		удаляются все атомы Cu;
42	CO <sub>2</sub>	молекулы CO <sub>2</sub> замещаются атомами одного сорта;

43 44	$\text{FeS}_2$ (пирит)	удаляются все молекулы $\text{S}_2$ ; молекулы $\text{S}_2$ замещаются атомами одного сорта;
45	$\text{CdI}_2$	удваивается число атомов Cd;
46 47	$\text{Cu}_2\text{O}$	удваивается число атомов кислорода; удаляются все атомы кислорода;
48 49	$\text{AlB}_2$	половина атомов Al замещается атомами B; удаляется одна половина атомов B, а вторая половина замещается атомами Al;
50	$\text{ReO}_3$	удаляется весь кислород;
51 52 53 54 55	$\text{BiF}_3$	треть атомов F упорядоченно замещается атомами Bi; удаляется весь Bi и треть атомов F упорядоченно; удаляется две трети F упорядоченно; удаляется треть атомов F; удаляются все атомы F;
56	$\text{Cu}_3\text{Au}$	все атомы меди замещаются золотом и наоборот;
57	$\text{AuBe}_5$	20% атомов Be упорядоченно замещаются золотом;
58	$\text{CaCu}_5$	20% атомов меди упорядоченно замещаются кальцием;
59	$\text{CuFeS}_2$	все атомы металлов замещаются атомами одного сорта;
60 61	$\text{MgAl}_2\text{O}_4$	удаляются все атомы кислорода; удаляются все атомы Al и O;

205. Охарактеризовать простейшие СТ : сингония, число Z - формульных единиц в ячейке (для простых веществ - атомов), кч, КМ.

- 1)  $\alpha$ -Po
- 2)  $\alpha$ -Fe (W)
- 3) Cu
- 4) Mg
- 5) C (алмаз)
- 6) C (графит)
- 7) C (лонсдейлит)
- 8) As
- 9) S



- 10) Se
- 11)  $I_2$
- 12) CsCl
- 13) NaCl
- 14) ZnS(сфалерит)
- 15) ZnS(вюртцит)
- 16) NiAs
- 17) NaI
- 18) CuAu
- 19) BN
- 20)  $Cu_2O$
- 21)  $H_2O$
- 22)  $Ni_2In$
- 23)  $CdI_2$
- 24)  $CdCl_2$
- 25)  $CaF_2$
- 26)  $Na_2S$
- 27)  $FeS_2$ (пирит)
- 28)  $AlB_2$
- 29)  $MgCu_2$
- 30)  $TiO_2$
- 31)  $CO_2$
- 32)  $BiF_3$
- 33)  $AuCu_3$
- 34)  $ReO_3$
- 35)  $CuFeS_2$
- 36)  $CaTiO_3$
- 37)  $MgAl_2O_4$

**206.** Определить слойность (число слоев в периоде) следующих плотнейших шаровых упаковок: 1....кг...2. ...кгг...3....ккг...4....ккгг...5....кггг...6....кккг...7....кккгг...8....кгкгг...

**207.** Которые из следующих шестислойных плотнейших упаковок эквивалентны?

- 1) ...АВАВАС...; 2) ...АВСАСВ...; 3) ...АВАСВС...; 4) ...АВАВСВ... .

**208.** Рассчитать коэффициент упаковки:

- 1) - простой кубической кладки(ПКК);
- 2) - кубической объемно-центрированной кладки(ОЦК);

- 3) - простой гексагональной кладки (ПГК);
- 4) - двуслойной плотнейшей упаковки (ГП);
- 5) - трехслойной плотнейшей упаковки (КП = ГЦК);
- 6) - алмазного мотива (алм.)

**209.** Сколько атомов в ячейке: 1) ПКК; 2) ПГК; 3) ОЦК; 4) ГП; 5) КП; 6) 4-слойной плотнейшей; 7) 9-слойной плотнейшей ?

**210.** В структуре  $\text{CsNiCl}_3$  атомы Cs и Cl совместно формируют двуслойную шаровую упаковку, а атомы Ni размещаются в октаэдрических пустотах. Которая их часть заполнена?

**211.** В соединении  $\text{A}_x\text{B}_y\text{C}_z$  атомы A и C совместно формируют плотнейшую шаровую упаковку, а атомы B занимают  $1/8$  октаэдрических пустот. В другом соединении такого же состава упаковку формируют атомы B и C, а атомы A занимают половину тетраэдрических пустот. Найти состав соединений.

**212.** В структуре соединения  $\text{A}_2\text{B}_x$  атомы A формируют ОЦК кладку, а атомы B занимают все тетрагонально-бипирамидальные пустоты. Найти x.

**213.** В основе структуры соединения  $\text{AB}_2\text{C}_4$  плотнейшая упаковка атомов C. Кч атомов A и B соответственно 4 и 6. Каков тип занятых пустот? Какая часть пустот заполнена?

**214.** Атомы C в соединении  $\text{A}_x\text{B}_y\text{C}_{12}$  формируют плотнейшую упаковку. Атомы A заполняют  $3/8$  тетраэдрических пустот, атомы B -  $2/3$  октаэдрических. Установить состав соединения.

**215.** В структуре соединения состава  $\text{A}_x\text{B}_y\text{C}_9$  атомы C строят плотнейшую упаковку. Атомы A и B заполняют соответственно  $2/3$  тетраэдрических и  $5/9$  октаэдрических пустот. Найти x и y.

**216.** В структуре соединения  $\text{A}_x\text{B}_2\text{C}_y$  атомы A занимают  $1/4$  тетраэдрических пустот, а атомы B - все октаэдрические пустоты плотнейшей упаковки из атомов C. Найти x и y.

**217.** В соединении  $\text{A}_x\text{B}_{2-x}\text{C}_y$  атомы A и B совместно формируют простую гексагональную кладку, в которой атомы C заполняют половину тригонально-призматических пустот. Найти y.

218. В соединении  $A_x B_{2-x} C_y$  атомы А и В совместно формируют простую кубическую кладку, а атомы С занимают половину кубических пустот. Найти у.

219. В кристаллах  $A_x B_y$  атомы В строят 4-слойную плотнейшую упаковку, в которой атомы А послойно занимают половину октаэдрических пустот. Установить состав соединения, число формульных единиц в ячейке и характер структуры.

220. Атомы кислорода занимают позиции плотной двуслойной упаковки, в которой атомы металла заполняют  $2/3$  октаэдрических пустот. Определить СТ.

221. В ячейке формы куба размещаются атом А ( $1/4 \cdot 1/4 \cdot 1/4$ ) и атом В ( $3/4 \cdot 3/4 \cdot 3/4$ ). Определить СТ, кч и КМ атомов.

222. Атомы А размещаются по вершинам кубической ячейки, атом В - в ее центре, атомы С - в центрах всех граней. Найти кч и КМ всех атомов и СТ.

223. Определить симметрию структуры, где атомы располагаются по вершинам ортогональной примитивной ячейки, если 1)  $a:b:c=1:2:3$ ; 2)  $a:b:c=1:1:3$ ; 3)  $a=b=c$ ;

224. Элементарная ячейка ионной структуры состава АВ имеет форму куба. Ионы А в вершинах ячейки. Определить зависимость кч и характера структуры от размещения ионов В.

225. Кратчайшее межатомное расстояние в одной из модификаций Sr  $4.18 \text{ \AA}$  (СТ W). Определить плотность вещества.

226. Найти соотношение плотностей алмаза и графита, если  $a_{\text{алм.}} = 3.56 \text{ \AA}$ ,  $a_{\text{гр.}} = 2.46$ ,  $c_{\text{гр.}} = 6.7 \text{ \AA}$ . В ячейке алмаза 8 атомов, в ячейке графита 4 атома С.

227. Определить плотность кристаллов сфалерита, если период решетки  $a = 5.41 \text{ \AA}$ .

228. Межатомное расстояние Cs - Cl в соединении CsCl  $3.46 \text{ \AA}$ . Определить плотность кристалла.

229. В соединении  $\text{SrCl}_2$  (СТ  $\text{CaF}_2$ ) межатомное расстояние Sr - Cl  $3.02 \text{ \AA}$ . Определить плотность кристаллов.

**230.** Периоды решетки соединения  $\text{MnBi}$  (CT NiAs)  $a = 4.26$ ,  $c = 6.12 \text{ \AA}$ . Определить плотность.

**231.** Плотность кристаллов хлорида ртути  $5.44 \text{ г/см}^3$ . Определить, является ли это соединение тетрагональной каломелью  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  ( $a = 4.47$ ,  $c = 10.89 \text{ \AA}$ ,  $Z = 2$ ) или ромбической сулемой  $\text{HgCl}_2$  ( $a = 5.96$ ,  $b = 12.74$ ,  $c = 4.32 \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ ).

**232.** Кубический метациннабарит  $\text{HgS}$  имеет параметр решетки  $a = 5.84 \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ . Для его гексагональной модификации - киновари  $a = 4.16$ ,  $c = 9.54 \text{ \AA}$ ,  $Z = 3$ . Плотность кристаллов  $7.73 \text{ г/см}^3$ . Какая это модификация?

**233.** Насыщенный углеводород с плотностью  $0.93 \text{ г/см}^3$  и периодами ромбической решетки  $a = 7.452$ ,  $b = 4.965$ ,  $c = 81.60 \text{ \AA}$  имеет 4 молекулы в ячейке. Определить соединение.

**234.** Параметры моноклинной решетки галогенида меди:  $a = 6.85$ ,  $b = 6.70$ ,  $c = 3.30 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 121^\circ$ ,  $Z = 2$ . Плотность кристаллов  $3.44 \text{ г/см}^3$ . Определить состав соединения.

**235.** Определить состав селитры —  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  или  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , если параметры ее ромбической решетки  $a = 5.13$ ,  $b = 9.17$ ,  $c = 6.45 \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$  при плотности  $2.11 \text{ г/см}^3$ .

**236.** Определить состав кристаллов бромзамещенного бензола  $\text{C}_6\text{H}_{3-x}\text{Br}_x$ , если плотность его кристаллов  $2.26 \text{ г/см}^3$ , а параметры моноклинной решетки  $a = 15.46$ ,  $b = 5.80$ ,  $c = 4.11 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 112.5^\circ$ ,  $Z = 2$ .

**237.** Моноклинные кристаллы галогенида меди с плотностью  $4.89 \text{ г/см}^3$  имеют такие параметры решетки:  $a = 7.18$ ,  $b = 7.14$ ,  $c = 3.46 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 121.4^\circ$ ,  $Z = 2$ . Определить состав соединения.

**238.** Плотность моноклинных кристаллов  $\text{MgSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$   $1.75 \text{ г/см}^3$ . Определить, сколько молекул воды в составе соединения, если параметры решетки:  $a = 10.0$ ,  $b = 24.3$ ,  $c = 7.2 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 98.6^\circ$ ,  $Z = 8$ .

**239.** Параметры моноклинной решетки кристаллов  $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$   $a = 10.47$ ,  $b = 6.28$ ,  $c = 15.15 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 99^\circ$ ,  $Z = 8$ . Определить число молекул воды в составе соединения, если плотность кристаллов  $2.32 \text{ г/см}^3$ .

**240.** Сколько молекул воды в формульной единице тетрагонального  $\text{BeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , если плотность кристаллов  $1.71 \text{ г/см}^3$  и параметры решетки  $a = 8.02$ ,  $c = 10.75 \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ ?

**241.** Гексагональная ячейка  $\text{CaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  имеет параметры  $a = 7.86$ ,  $c = 3.91 \text{ \AA}$ ,  $Z = 1$ . Определить состав соединения, если плотность кристаллов  $1.72 \text{ г/см}^3$ .

**242.** Ребро кубической ячейки квасцов  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  равно  $12.13 \text{ \AA}$ . Определить содержание воды в соединении, если плотность кристаллов  $1.75 \text{ г/см}^3$ , а  $Z = 4$ .

**243.** Алмаз обладает плотностью  $3.51 \text{ г/см}^3$ . Определить объем ячейки и межатомное расстояние в структуре.

**244.** Найти параметр ячейки кубического кристалла Si (СТ алмаза) и межатомное расстояние, если плотность  $2.23 \text{ г/см}^3$ .

**245.** Плотность кристаллов BeTe (СТ сфалерита)  $5.59 \text{ г/см}^3$ . Рассчитать межатомное расстояние.

**246.** Кристаллы кухонной соли имеют плотность  $2.163 \text{ г/см}^3$ . Определить период решетки и межатомное расстояние.

**247.** Определить параметр кубической ячейки  $\text{Cu}_3\text{Au}$  и межатомное расстояние, если плотность кристаллов  $12.2 \text{ г/см}^3$ .

**248.** Моноклинные кристаллы дифенила ( $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}_6\text{H}_5$ ), трифенила ( $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_5$ ) и тетрафенила ( $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_5$ ) имеют сходное строение: с увеличением молекулы возрастает параметр при неизменных  $a, b$  и  $u$ . Дифенил имеет  $c = 9.39 \text{ \AA}$  и плотность  $1.18 \text{ г/см}^3$ ; плотность трифенила  $1.23 \text{ г/см}^3$ , а для тетрафенила  $c = 17.81 \text{ \AA}$ . Определить  $c$  трифенила и плотность тетрафенила.

**249.** Рассчитать число атомов в кубической ячейке:

1) свинца,  $a = 4.92 \text{ \AA}$ ,  $\rho = 11.48 \text{ г/см}^3$

2) хрома,  $a = 2.87$   $\rho = 7.22$

3) лития,  $a = 3.5$   $\rho = 0.53$

4) вольфрама,  $a = 3.16$   $\rho = 19.33$

- 5) платины,  $a = 3.91$   $\rho = 21.45$   
 6) кальция,  $a = 5.56$   $\rho = 1.54$

**250.** При температурах ниже  $900^\circ\text{C}$  устойчивой является  $\alpha$ -модификация железа ( $a = 2.90\text{\AA}$ ). При повышении температуры структура трансформируется в ГЦК  $\gamma$ -модификацию ( $a = 3.63\text{\AA}$ ). Как изменяется при этом плотность и почему именно так?

**251.** Определить периоды решетки следующих кристаллов (в скобках даны СТ): 1- $\alpha$ -Fe, 2-Ba ( $\alpha$ -Fe); 3-Cu, 4-Al ( Cu ); 5-Mg, 6-Be ( Mg ); 7-CsCl, 8-MgLa ( CsCl ); 9-NaCl, 10-MgO ( NaCl); 11-CaF<sub>2</sub>, 12-SrCl<sub>2</sub>, 13-Mg<sub>2</sub>Sn (CaF<sub>2</sub> ); 14-C ( алм. ), используя данные кристаллохимических радиусов.

**252.** Определить периоды решетки кристаллов La (4-слойная плотнейшая упаковка) и Sm (9- слойная плотнейшая упаковка).

**253.** В структуре кристобалита атомы Si размещены по мотиву алмаза в узлах ГЦК ячейки и в центрах четырех из 8 октантов через один; атомы О - по центрам всех кратчайших расстояний Si-Si . Рассчитать период решетки.

**254.** Рассчитать радиус атома Zn и определить плотность кристаллов сфалерита (ZnS) , если параметр его кубической ячейки  $5.41\text{\AA}$ . Связь считать ковалентной.

**255.** Натрий кристаллизуется в двух модификациях (СТ Cu и W), параметр одной из которых  $4.28\text{\AA}$ . Определить, какая это модификация, и рассчитать ее плотность.

**256.** Рассчитать плотность двух модификаций стронция (СТ Mg и  $\alpha$ -Fe ).

**257.** Плотность образца железа  $7.98\text{ г/см}^3$ . Определить, является этот образец  $\alpha$ - или  $\gamma$ -Fe (СТ Cu), или их смесь 1:1.

**258.** Плотность образца Ti  $4.5\text{ г/см}^3$ . Определить, это модификация  $\alpha$ -Ti (СТ Mg) или  $\beta$ -Ti (СТ  $\alpha$ -Fe ), или их смесь 1:1.

**259.** Рассчитать плотность кристаллов алмаза и лонсдейлита (“гексагонального алмаза”-аналога вюртцита ( $z_{zn}=0.375$ ) со всеми атомами одного сорта).

**260.** Плотность изоструктурных кристаллов меди и золота 8.96 и 19.3 г/см<sup>3</sup>. Рассчитать их металлические радиусы.

**261.** Рассчитать ковалентный радиус атома Si, если плотность кристаллов (СТ алмаза) 2.23 г/см<sup>3</sup>.

**262.** Найти коэффициенты плотности упаковки следующих ионных и металлических кристаллов: СТ CaF<sub>2</sub> (1 - CaF<sub>2</sub>; 2 - BaF<sub>2</sub>; ), СТ CsCl ( 3 - CsCl; 4 - TiCo; 5 - CuZn ).

**263.** Найти коэффициенты плотности упаковки двух модификаций RbCl (СТ NaCl и CsCl).

**264.** Рассчитать плотность кристаллов п - дихлорбензола, если коэффициент плотности упаковки 0.7, а объемы атомных групп C - H и C - Cl равны соответственно 13.9 и 29.0 Å<sup>3</sup>.

**265.** Коэффициент плотности упаковки кристаллов 1,2,4,5-тетраметилбензола = 0.7. Рассчитать плотность кристаллов, если объемы атомных групп C - H и C - CH<sub>3</sub> соответственно 13.9 и 27.6 Å<sup>3</sup>.

**266.** Найти соотношение плотностей кристаллов хлорбензола и дихлорбензола, если объем атомных групп C - H = 13.9, C - Cl = 29.0 Å<sup>3</sup>.

**267.** Представить следующие структурные типы в кодах Пирсона: 1. Cu; 2 - W; 3 - Mg; 4 - NaCl, C(алм), ZnS(сфал.); 5 - ZnS (вюрт.); 6 - FeS<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>; 7 - CaC<sub>2</sub>

**268.** Пользуясь данными № 204, привести 10 примеров гомеотипных структур.

**269.** Назвать металлы с аномальными структурами и пояснить это.

**270.** Перечислить структуры элементарных полупроводников и на примерах координации их атомов сформулировать правило Юм-Розери.

**271.** Показать сходство и разницу структурных типов CdI<sub>2</sub> и CdCl<sub>2</sub> в терминах плотнейших упаковок.

**272:** Привести сравнительную характеристику СТ фаз Лавеса MgCu<sub>2</sub>, MgZn<sub>2</sub> и MgNi<sub>2</sub>.

**273.** Привести примеры структур соединений с корундовым мотивом. Пояснить термин.

**274.** Дать структурную характеристику перовскиту и натрий-вольфрамовым бронзам. Что иллюстрирует фактор толерантности?

**275.** Дать структурную характеристику  $K_2NiF_4$  и сложным 123-сверхпроводникам.

**276.** Дать структурную характеристику шпинелей. Пояснить термины - «нормальная», «обратная» и «смешанная» шпинель. Что такое ферриты?

**277.** Охарактеризовать кристаллохимические особенности семейства алмаза. Что характеризует все алмазоподобные структуры?

**278.** Что такое нормальные, дефицитные и избыточные соединения? Как рассчитываются коэффициенты дефицитности или избыточности соединения?

**279.** Изложить принципы классификации Эванса органических структур. Привести примеры.

**280.** Что называют жидкими кристаллами и как они систематизируются? Чем характеризуется мезофазное состояние?

**281.** Дать определение изоморфизма, полиморфизма и политипизма. Твердые растворы. Привести примеры.



## 8. Симметрия и свойства кристаллов

**Предельные группы симметрии. Основной закон кристаллофизики и принцип суперпозиции Кюри. Физические свойства кристаллов и их зависимость от симметрии структуры.**

**Свойства кристаллов соответствующей симметрии**

Класс симметрии	Оптически-			Опт.-нелинейные $d_{ijk}^{2\omega}$	Электро-оптические		Акусто-оптические $P_{ijkl}$	Пиро-электрические $\gamma$	Пьезо-электрические $d_{ijk}$	Оптически-активные	
	изотропные	одноосные	двухосные		линейно $\gamma_{ijk}$	квадратично $R_{ijkl}$					Гиротропные $g_{ij}$
1			+	+	+	+	+	+	+		+
$\bar{1}$			+			+	+				
2			+	+	+	+	+	+	+	+	+
m			+	+	+	+	+	+	+		+
2/m			+			+	+				
222			+	+	+	+	+		+	+	+
mm2			+	+	+	+	+	+	+		+
mmm			+			+	+				
4		+		+	+	+	+	+	+	+	+
422		+		+	+	+	+		+	+	+
4/m		+				+	+				

4mm		+		+	+	+	+	+	+		+
4/mm		+				+	+				
4		+		+	+	+	+		+		+
4 2m		+		+	+	+	+		+		+
3		+		+	+	+	+	+	+	+	+
32		+		+	+	+	+		+	+	+
3m		+		+	+	+	+	+	+		+
3		+				+	+				
3 m		+				+	+				
6		+		+	+	+	+	+	+	+	+
622		+		+	+	+	+		+	+	+
6/m		+				+	+				
6mm		+		+	+	+	+	+	+		+
6/mm		+				+	+				
6		+		+	+	+	+		+		
6 m2		+		+	+	+	+		+		
23	+			+	+	+	+		+	+	+
m3	+					+	+				
4 3m	+			+	+	+	+		+		
432	+					+	+			+	+
m3m	+					+	+				

## Характеристики симметрии

Сингония	Классы симметрии					
	Энан- тио- морф- ные	Не энантио- морфные		Энан- тио- морф- ные	Не энантиоморфные	
	Ацентрич- ные		Центро- симмет- ричные	Ацентричные		Центросим- метричные
Триклин- ная	1		1			
Моно- клинная	2	m	2/m			
Ромби- ческая				222	mm2	mmm
Триго- нальная	3		3	32	3m	3 m
Тетраго- нальная	4	$\bar{4}$	4/m	422	4mm, 4 2m	4/mmm
Гексаго- нальная	6	$\bar{6}$	6/m	622	6mm, $\bar{6}$ m2	6/mmm
Кубичес- кая	23		m3	432	$\bar{4}$ 3m	m3m

Матрицы пьезомодулей ( $d_{ij}$ )

Класс 2 (2||Y)

Класс m ( $m \perp Y$ )

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & 0 & d_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{34} & 0 & d_{36} \end{pmatrix} (8)$$

$$\begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & d_{35} & 0 \end{pmatrix} (10)$$

Класс 222

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{36} \end{pmatrix} (3)$$

Класс mm2

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} (5)$$

Классы 4 и 6

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & -d_{14} & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} (4)$$

Класс  $\bar{4}$

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -d_{15} & d_{14} & 0 \\ d_{31} & -d_{31} & 0 & 0 & 0 & d_{36} \end{pmatrix} (4)$$

Классы 422 и 622

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{14} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} (1)$$

Классы 4mm и 6mm

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} (3)$$

Класс  $\bar{4}2m$  (2||X)

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{36} \end{pmatrix} (2)$$

Класс 3

$$\begin{pmatrix} d_{11} & -d_{11} & 0 & d_{14} & d_{15} & -2d_{22} \\ -d_{22} & d_{22} & 0 & d_{15} & -d_{14} & 2d_{11} \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} (6)$$

Класс 3m (m ⊥ X)

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & -2d_{22} \\ -d_{22} & d_{22} & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} (4)$$

Класс 32

$$\begin{pmatrix} d_{11} & -d_{11} & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{14} & -2d_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} (2)$$

Класс  $\bar{6}$

$$\begin{pmatrix} d_{11} & -d_{11} & 0 & 0 & 0 & -2d_{22} \\ -d_{22} & d_{22} & 0 & 0 & 0 & -2d_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} (2)$$

Класс  $\bar{6}m2$  (m ⊥ X)

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2d_{22} \\ -d_{22} & d_{22} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} (1)$$

Классы  $\overline{4}3m$  и 23

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} \end{pmatrix} \quad (1)$$

Класс 432

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (0)$$

**282.** Чем отличается полярное направление в кристалле от неполярного? Что означает особенное полярное направление?

**283.** Дать обозначения предельных групп симметрии и примеры сред, симметрия которых характеризуется такими группами:

- 1) вращающийся конус;
- 2) скрученный цилиндр;
- 3) вращающийся цилиндр;
- 4) неподвижный конус;
- 5) неподвижный цилиндр;
- 6) оптически активная сфера;
- 7) изотропная сфера.

**284.** Назвать 10 классов симметрии с особенными полярными направлениями.

**285.** Назвать 11 классов симметрии с полярно-нейтральными направлениями.

**286.** Назвать 11 centrosимметричных классов симметрии.

**287.** Назвать 11 энантиоморфных классов симметрии.

**288.** Что означает характеристическая симметрия явления?

**289.** Может ли симметрия кристалла превышать симметрию явления в нем?

**290.** Сформулировать принцип суперпозиции Кюри и привести пример.

**291.** Дать определение тензора свойств.

**292.** Что характеризует ранг тензора? Сколько компонент имеет тензор  $n$ -го ранга?

**293.** Какую форму имеет характеристическая поверхность свойства, описываемого тензором 2 ранга для кристаллов высшей, средней и низшей категорий?

**294.** Как изменится форма кристаллов всех категорий, обработанных в виде сферы, при нагревании?

**295.** Характеристическая поверхность электропроводности пироэлектрического кристалла имеет форму эллипсоида вращения. К какому классу симметрии может относиться кристалл? Мог бы изотропный по электропроводности кристалл проявить пироэффект?

**296.** Почему кубические кристаллы не проявляют пироэффекта?

**297.** Какие простые формы встречаются только в группах симметрии, разрешающих пироэффект?

**298.** Почему при наличии пироотклика кристаллы всегда обладают и пьезоэффектом, а наоборот - не всегда?

**299.** Какими свойствами - пироэффект, пьезоэффект или оптическая активность - обладают:

1) кристаллы кварца ( $\text{SiO}_2$ , симметрия 32) - ?

2) кристаллы симметрий: а) - 1, б) - 222, в) - 3m, г-4 3m ?

3) кристаллы с природной огранкой в виде: д) косоугольный параллелепипед, е) ромбоэдр, ж) тригональная бипирамида, з) тригональная пирамида с моноэдром, и) тригональный скаленоэдр, к) тригональный трапецоэдр?

**300.** Перечислить классы симметрии кристаллов: 1) акустооптических, но не пироэлектриков; 2) акустооптических, но не гиротропных; 3) акустооптических, но не пьезоэлектрических; 4) пьезоэлектрических, но не пироэлектрических; 5) гиротропных, но не пироэлектрических; 6) пьезоэлектрических, но не гиротропных; 7) гиротропных, но не пьезоэлектрических; 8) оптически-активных, но пиронеактивных; 9) гиротропных, но оптически-неактивных; 10) негиротропных пьезоэлектриков. (использовать таблицу свойств кристаллов соответствующих симметрий )

**301.** Нарисовать проекции энантиоморфных пар - ромбических тетраэдров, тригональных трапецеэдров и пентагон-тритетраэдров. Какими свойствами из перечисленных в таблице они обладают?

**302.** Как с помощью пиро- и пьезотестов можно различить кристаллы классов  $1 - 4/m$ ,  $2 - 422$ ,  $3 - 4mm$  ?

**303.** Определить симметрию пьезо- и оптически-активного кристалла с изотропной электропроводностью.

**304.** Оптически одноосные кристаллы обладают пирозэффектом и вращают плоскость поляризации света. Какой может быть их симметрия?

**305.** В поляризационном микроскопе кристаллы оптически изотропны. Какова их симметрия, если они пьезо- и оптически- активны? Если не пьезо-активны, но оптически активны?

**306.** Какие среднесимметричные пиронеактивные кристаллы обладают пьезоэффектом и оптической активностью?

**307.** Почему кристаллы класса  $432$  не обладают пьезоактивностью не смотря на ацентричность?

**308.** Почему два кубических ацентричных кристалла разных классов  $\bar{4} 3m$  и  $23$  имеют одинаковые матрицы пьезомодулей?

**309.** Как с помощью пьезотеста различить кристаллы симметрий  $222$ ,  $\bar{4} 2m$  и  $\bar{4} 3m$  ?

**310.** Которые из ориентированных — нормально осям  $2$  или  $3$  — пластин кварца (симметрия  $32$ ) могут работать в качестве приемников одноосного сжатия? Могут ли датчики из кварца быть чувствительными к гидростатическому сжатию?

**311.** Как необходимо вырезать пластину из кристалла сегнетовой соли (симметрия  $222$ ), чтобы под действием одноосного сжатия возник пьезоэффект?

**312.** Какой симметрией станет обладать кубический кристалл класса  $m\bar{3}m$ , если на него подействовать одноосным сжатием в направлении: 1)  $[100]$ ; 2)  $[111]$ ; 3)  $[110]$ ; 4)  $[hk0]$ ?

**313.** Возникнет ли пьезоэлектрическая поляризация в пластине Z-среза сфалерита (симметрия  $\bar{4} 3m$  ) под действием нормального к ней одноосного растяжения (симметрия  $\infty/mmm$ ) ?

**314.** Монокристаллический кубик галита (симметрия  $m\bar{3}m$ ) помещают в постоянное однородное электрическое поле (симметрия  $\infty m$ ) с вектором напряжения, поочередно совпадающим с направлениями кристалла: 1 -  $[001]$ , 2 -  $[111]$ , 3 -  $[110]$ , 4 -  $[hk0]$ . Как будет изменяться оптическая индикатриса кристалла в каждом случае?

**315.** К кристаллу KDP (симметрия  $\bar{4}2m$ ) прикладывают электрическое поле (симметрия  $\infty m$ ) вдоль направлений а) -  $[001]$ ; б) -  $[110]$ ; в) -  $[010]$ . Какую симметрию приобретет при этом кристалл?

**316.** Кристалл симметрии  $mm2$  помещают в электрическое поле, направление которого совпадает с: 1 -  $[001]$ , 2 -  $[010]$  кристалла. Какую симметрию приобретет кристалл?

**317.** Вдоль каких кристаллографических направлений необходимо растягивать гексагональный кристалл симметрии  $6/mmm$ , чтобы его симметрия понизилась до ромбической или моноклинной?

**318.** Какими группами предельной симметрии можно описать:

- 1) постоянное однородное электрическое поле;
- 2) постоянное однородное магнитное поле;
- 3) механическое напряжение сдвига;
- 4) одноосное растяжение или сжатие;
- 5) гидростатическое сжатие;
- 6) вращение плоскости поляризации?

**319.** Возможно ли прикладыванием к кристаллу симметрии  $432$  одноосного механического сжатия в направлении  $[110]$  преобразовать его симметрию в полярную? Можно ли такое преобразование реализовать наложением электрического поля в том же направлении?

**320.** Определить возможные изменения ТЭС сегнетоэлектрического кристалла класса  $222$ , если в нем реализуется сегнетоэлектрический переход. Вектор спонтанной поляризации располагается вдоль направлений  $[100]$ ,  $[010]$ ,  $[001]$ ,  $[hk0]$ .

**321.** Как изменится симметрия в момент сегнетоэлектрического фазового превращения: А - кубического кристалла при возникновении спонтанной поляризации в направлениях  $[100]$ ,  $[111]$ ,  $[110]$ ,  $[hk0]$ ,  $[hkl]$ ; Б - гексагонального и ромбоэдрического кристалла при возникновении спонтанной



поляризации в направлениях  $[0001]$ ,  $[10\bar{1}0]$ ,  $[11\bar{2}0]$ ,  $[hki0]$ ,  $[hkil]$ ; В - тетрагонального кристалла при возникновении спонтанной поляризации в направлениях  $[001]$ ,  $[100]$ ,  $[110]$ ,  $[hk0]$ ,  $[hkl]$ ; Г - низкосимметричного кристалла при возникновении спонтанной поляризации в направлениях  $[001]$ ,  $[010]$ ,  $[100]$ ,  $[hk0]$ ,  $[hkl]$ ?

**322.** Одноосное растяжение вдоль каких кристаллографических направлений не изменит симметрию кристалла?

**323.** Вдоль каких направлений необходимо растягивать кристалл симметрии  $6/m\bar{3}m$ , чтобы его симметрия понизилась до ромбической и моноклинной?

**324.** К кристаллу симметрии  $\bar{6}$  приложили электрическое поле вдоль направлений  $[0001]$  и  $[1010]$ . Определить симметрию кристалла в поле.

**325.** Найти кристаллографические направления, вдоль которых необходимо приложить электрическое поле к кристаллу симметрии  $6m2$ , чтобы его симметрия понизилась до тригональной  $3m$ , ромбической  $m\bar{3}m$  или моноклинной  $m$ .

**326.** Определить симметрию кристалла в поле одноосного механического напряжения вдоль направлений  $[100]$ ,  $[110]$ ,  $[111]$ ,  $[hk0]$ ,  $[hkl]$ , если его симметрия в ненапряженном состоянии  $432$ .

**327.** Кристаллы какой симметрии выявят пьезоэффект при всестороннем сжатии?

**328.** К кристаллу приложено электрическое поле вдоль направлений  $[100]$ ,  $[111]$ ,  $[110]$ ,  $[hk0]$ . Найти симметрию кристалла в поле, если его собственная симметрия: 1)  $23$ ; 2)  $432$ ; 3)  $\bar{4}3m$ .

**329.** Для каких среднесимметричных классов приложение электрического поля в направлении главной оси изменит симметрию оптической индикатрисы?

**330.** Вдоль каких кристаллографических направлений необходимо приложить электрическое поле к кристаллу симметрии  $622$  с целью понижения ее до моноклинной?

**331.** Пластина кристалла  $\text{LiNbO}_3$  (симметрия  $3m$ ) размещена в электрическом поле таким образом, что направление вектора напряженности поля совпало с направлением  $[10\bar{1}0]$  или  $[11\bar{2}0]$  кристалла. Определить симметрию кристалла в поле.

**332.** Определить симметрию кристалла под действием одноосного механического растяжения в направлениях  $[100]$ ,  $[111]$ ,  $[110]$ ,  $[hk0]$ ,  $[hkl]$ , если его симметрия в ненапряженном состоянии  $23$  или  $m\bar{3}$ .

**333.** Определить изменения точечной группы сегнетоэлектрического кристалла класса  $2/m$ , если в нем реализуется фазовый переход. Вектор спонтанной поляризации может иметь направления  $[100]$ ,  $[010]$ ,  $[001]$ ,  $[hk0]$ .

**334.** Определить симметрию кристалла  $\text{BaTiO}_3$  (симметрия  $m\bar{3}m$ ), в котором реализуется сегнетоэлектрический фазовый переход, если вектор спонтанной поляризации имеет направления  $[100]$ ,  $[111]$ ,  $[110]$ ,  $[hk0]$ .

**335.** Симметрия кристаллов:  $1, 2, 3, 4, 6, m, mm2, 3m, 4mm, 6mm$ . При измерении микротвердости кристалла на его грани остается оттиск четырехгранной алмазной пирамидки (симметрия  $4mm$ ). Установить симметрию, которую приобретает оттиск при вдавливании пирамидки в грани указанных кристаллов разных симметрий.

**336.** Какую симметрию приобретет однородная непрерывная изотропная среда (например, расплав) в электрическом или магнитном полях?

**337.** Можно ли использовать пластинки  $(100)$ ,  $(110)$ ,  $(001)$  ADP ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  симметрии  $\bar{4}2m$ ) для получения поляризации в направлении приложенного нормально к ним одноосного механического напряжения? Какова симметрия пластин под напряжением?

**338.** Можно ли изменить форму оптической индикатрисы кристалла, размещая его в магнитном поле?

**339.** К кристаллу симметрии  $\bar{3}m$  приложили магнитное поле в направлениях  $[0001]$  или  $[10\bar{1}0]$ . Определить его симметрию в поле.

**340.** В кристаллах каких классов симметрии вектор спонтанной поляризации пьезоэлектрика с изменением температуры может изменять как свою величину, так и направление?

**341.** Может ли проявлять пирозэффект полидоменный сегнетоэлектрик?

**342.** Почему кристаллы классов симметрии 422 и 622 не обладают продольным пьезоэффектом?

**343.** Рабочие грани пластинки сфалерита нормальны к направлению [110]. Каким пьезомодулем определяется деформация сдвига по толщине пластинки, если электрическое поле приложено к ее рабочим граням?

**344.** Кристалл сфалерита (класс  $\bar{4}3m$ ) сжат в направлении [110]. Как изменилась его симметрия и оптическая индикатриса?

**345.** В кристаллах каких классов симметрии электрическое поле любого направления, в том числе и вдоль [001] стимулирует изменение симметрии оптической индикатрисы?

**346.** Можно ли пластинки Z-среза кварца использовать с целью модуляции на основе линейного электрооптического эффекта?

**347.** Тензором какого ранга является скалярная величина? векторная величина?

**348.** Привести примеры тензорных и соответствующих им матричных индексов по „правилу девятки”.

**349.** Какова разница между характеристической и указательной поверхностями тензоров свойств?

**350.** Что характеризуют материальные и полевые тензоры?

**351.** Привести шкалу плотности кристаллов минералов. От чего она зависит?

**352.** Что такое спайность? Привести классификацию.

**353.** Привести шкалу Мооса твердости кристаллов минералов. Разместить кристаллы кварца, полевого шпата, флюорита, топаза, апатита и кальцита по мере возрастания твердости.

**354.** Дать характеристику тензора электропроводности.

**355.** Какие свойства описываются тензором 2-го ранга? Эти свойства являются центросимметричными или ацентричными?

**356.** Какова разница между электрокалорическим и пирозлектрическим эффектами? Какова их указательная поверхность?

**357.** Чем отличаются сегнетоэлектрики от пирозлектриков?

**358.** Охарактеризовать собственные и несобственные сегнетоэлектрики.

**359.** Что означает несоразмерная фаза?

**360.** Охарактеризовать пьезоэлектрический эффект; каким тензором он описывается и в кристаллах какой симметрии возможен?

**361.** Какая разница между обратным пьезоэффектом и электрострикцией?

**362.** Как установить в кристалле направление нулевого температурного коэффициента теплового расширения?

**363.** Для каких структур характерна особая анизотропия теплопроводности? У кого теплопроводность выше — у плавленого кварца или кристаллического?

**364.** Пояснить физический смысл показателя преломления вещества.

**365.** Какой симметрией описывается неполяризованный и поляризованный луч света?

**366.** Охарактеризовать направление в кристалле вдоль оптической оси.

**367.** Охарактеризовать волновую поверхность и оптическую индикатрису.

**368.** Что означает оптический знак кристалла и какое сечение имеет индикатриса в направлении, параллельном оптической оси? Привести примеры.

**369.** Что называется блеском кристалла? Какова его количественная характеристика и как минералы классифицируются по видам блеска?

**370.** Что называется плеохроизмом и для каких кристаллов он характерен?

**371.** Какое нелинейно-оптическое явление называется волновым синхронизмом?

**372.** Тензорами какого ранга описывается квадратичная нелинейность и нелинейная восприимчивость кристаллов? Какие кристаллы являются квадратично оптически-нелинейными ?

**373.** Что называется электрооптическим эффектом? Тензором какого ранга он описывается? Чем отличается линейный электрооптический эффект от квадратичного и для каких кристаллов они характерны?

**374.** Чем характеризуется акустооптическая эффективность вещества?

**375.** Что означает пьезооптический эффект?

**376.** Какие соединения называются орбитально-дефицитными (или просто дефицитными)?

**377.** Пояснить физический смысл коэффициентов дефицитности  $\gamma$  или избыточности  $\gamma'$  соединения.

**378.** Привести формулы расчета коэффициентов дефицитности и избыточности сложных соединений.

**379.** Как, сравнивая коэффициенты дефицитности- избыточности, можно прогнозировать материалы с заранее заданными свойствами?

**380.** Проанализировать тройные системы с целью аналитического выявления в них максимально дефицитных соединений. Для этого нарисовать треугольник системы, нанести на него все двойные соединения и необходимые возможные псевдобинарные разрезы, рассчитать состав гипотетически возможного максимально дефицитного соединения в их пересечении и его коэффициент дефицитности.

№	Система	Бинарные соединения в системе
1	In - As - I	InAs, AsI <sub>3</sub> , InI <sub>3</sub>
2	Tl - Bi - I	TlI, TI <sub>3</sub> , BiI <sub>3</sub> , TlBi <sub>2</sub> , TI <sub>9</sub> Bi
3	Ga- P - I	GaP, PI <sub>3</sub> , PI <sub>5</sub>

4	Sn - Sb - Te	SnSb, Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> , SnTe
5	In - Sb - I	InSb, SbI <sub>3</sub> , InI <sub>3</sub>
6	Sn - Te - I	SnI <sub>2</sub> , SnI <sub>4</sub> , TeI <sub>2</sub> , Sn <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>
7	Pb - Se - I	PbSe, SeI <sub>2</sub> , Se <sub>2</sub> I <sub>2</sub> , PbI <sub>2</sub>
8	Pb - Bi - I	PbI <sub>2</sub> , BiI <sub>3</sub> , Pb <sub>2</sub> Bi
9	Sn - Sb - I	SnSb, SbI <sub>3</sub> , SnI <sub>2</sub>
10	Ge - As - I	GeAs, GeAs <sub>2</sub> , AsI <sub>3</sub> , GeI <sub>2</sub> , GeI <sub>4</sub>
11	Ge - S - I	GeS, GeS <sub>2</sub> , GeI <sub>2</sub> , GeI <sub>4</sub> , S <sub>2</sub> I <sub>2</sub> , S <sub>3</sub> I <sub>2</sub> , S <sub>4</sub> I <sub>2</sub> , S <sub>5</sub> I <sub>2</sub> , S <sub>6</sub> I <sub>2</sub>
12	P - S - I	P <sub>4</sub> S <sub>10</sub> , P <sub>4</sub> S <sub>7</sub> , P <sub>4</sub> S <sub>3</sub> , PI <sub>3</sub> , PI <sub>5</sub> , S <sub>2</sub> I <sub>2</sub> , S <sub>3</sub> I <sub>2</sub> , S <sub>4</sub> I <sub>2</sub> , S <sub>5</sub> I <sub>2</sub> , S <sub>6</sub> I <sub>2</sub>
13	As - S - I	AsS, As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , AsI <sub>3</sub> , S <sub>2</sub> I <sub>2</sub> , S <sub>3</sub> I <sub>2</sub> , S <sub>4</sub> I <sub>2</sub> , S <sub>5</sub> I <sub>2</sub> , S <sub>6</sub> I <sub>2</sub>
14	Sb - S - I	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , SbI <sub>3</sub> , S <sub>2</sub> I <sub>2</sub> , S <sub>3</sub> I <sub>2</sub> , S <sub>4</sub> I <sub>2</sub> , S <sub>5</sub> I <sub>2</sub> , S <sub>6</sub> I <sub>2</sub>
15	Sn - Sb - Se	SnSb, SnSe, Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>
16	Ge - As - Se	GeAs, GeAs <sub>2</sub> , GeSe, GeSe <sub>2</sub> , As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>
17	Pb - P - S	PbS, Pb <sub>3</sub> P <sub>2</sub> , P <sub>4</sub> S <sub>10</sub> , P <sub>4</sub> S <sub>7</sub> , P <sub>4</sub> S <sub>3</sub>
18	Sn - As - Se	As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> , SnSe, SnAs
19	Ge - As - S	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , GeS <sub>2</sub> , GeAs <sub>2</sub>
20	Sn - P - Se	SnSe, SnSe <sub>2</sub> , SnP <sub>3</sub> , Sn <sub>3</sub> P <sub>4</sub> , Sn <sub>4</sub> P <sub>3</sub> , P <sub>4</sub> Se <sub>2</sub>
21	Ge - P - Se	GeP, GeSe, P <sub>4</sub> Se <sub>2</sub>
22	Sn - As - S	Sn <sub>3</sub> As <sub>2</sub> , SnAs, SnS, SnS <sub>2</sub> , AsS, As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
23	Sn - Sb - S	SnS <sub>2</sub> , Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , SnSb
24	Ge - P - S	GeP, GeS, GeS <sub>2</sub> , P <sub>4</sub> S <sub>10</sub> , P <sub>4</sub> S <sub>7</sub> , P <sub>4</sub> S <sub>3</sub>
25	Ga - P - Se	Ga <sub>2</sub> Se, GaSe, Ga <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> , GaP, P <sub>4</sub> Se <sub>2</sub>

## 9. Рентгеновский анализ кристаллов.

### Метод поликристаллов. Методы монокристаллов. Анализ кристаллической структуры

381. Длина волны  $\lambda_{\text{Ka}}$  характеристического рентгеновского излучения меди, хрома, железа и молибдена больше(+) или меньше(-) длины волны  $\lambda_{\text{Ka}}$  кобальта?

382. Какие металлы следует применять в качестве фильтров  $K_{\beta}$  излучения: меди, кобальта, железа, хрома, молибдена?

383. Возможен ли рефлекс 111 на порошкограммах Si(F), Cu(F),  $\alpha$ -W(I),  $\beta$ -W(P)? В скобках показан тип решетки Бравэ.

384. Какая формула связывает период решетки с длиной волны?

385. Какая формула связывает период решетки с межплоскостными расстояниями?

386. Выразить величину межплоскостного расстояния  $d_{\text{hkl}}$  через период идентичности для линий 100, 111, 200, 220 порошкограммы.

387. Как соотносится  $d_{111}$  со значениями межплоскостных расстояний отражений 333, 511, 222, 200 той же порошкограммы?

388. Как соотносятся значения  $\sin\theta$  отражения 111 порошкограммы со значениями  $\sin\theta$  отражений 333, 511, 222, 200?

389. Какое неравенство - соотношение  $a$ ,  $\lambda$  и  $\Sigma$  — регламентирует количество отражений порошкограммы кубического вещества?

390. Какое минимальное число отражений должна иметь порошкограмма, чтобы определить, примитивная это решетка или объемноцентрированная? Почему?

391. Перечислить факторы, влияющие на количество возможных линий порошкограммы.

**392.** Сколько линий могут содержать порошкограммы: а) примитивной; б) объемноцентрированной; в) гранецентрированной или г) «алмазной» структуры, ограниченные отражением с  $\Sigma = 11$ ?

**393.** Сколько линий на рентгенограммах?

№ п/п	Материал съемки	Излучение	Длина волны $K\alpha$ , Å	Ячейка	Период решетки, Å
1	Cu	Cu	1.542	F	3.615
2		Ni	1.659		
3		Co	1.790		
4		Fe	1.937		
5		Cr	2.291		
6		V	2.504		
7	$\alpha$ -Fe	Cu	1.542	I	2.866
8		Ni	1.659		
9		Co	1.790		
10		Fe	1.937		
11		Cr	2.291		
12		V	2.504		
13	CsCl	Cu	1.542	P	4.118
14		Ni	1.659		
15		Co	1.790		
16		Fe	1.937		
17		Cr	2.291		
18		V	2.504		

**394.** Сколько фаз в образце, если на рентгенограмме наблюдаются дублеты:

- а) двух линий под углами больше  $65^\circ$ ;
- б) одной линии под углом  $72^\circ$ ;
- в) всех линий ;
- г) большинства линий?

**395.** Даны межплоскостные расстояния ( $d$ , Å). Проиндицировать рентгенограммы, рассчитать периоды решетки и определить тип решетки Бравэ.



1	2	3	4	5	6
Al	Cu	Mo	W	Ba	C- алмаз
2.33	2.08	2.22	2.23	3.55	2.05
2.02	1.81	1.57	1.58	2.51	1.260
1.430	1.277	1.281	1.290	2.05	1.072
1.219	1.089	1.114	1.117	1.776	0.885
1.168	1.043	0.995	1.000	1.590	0.813
1.011		0.841	0.913	1.451	0.721
0.928			0.846	1.343	0.680
				1.185	
7	8	9	10	11	12
CsCl	NaCl	MgO	PbS	ZnS	ZnTe
4.12	3.26	2.42	3.43	3.12	3.49
2.92	2.82	2.10	2.97	2.71	2.14
2.38	1.994	1.485	2.10	1.912	1.823
2.06	1.628	1.266	1.790	1.633	1.513
1.844	1.410	1.213	1.714	1.561	1.390
1.683	1.261	0.940	1.484	1.351	1.237
	1.152		1.362	1.240	1.169
			1.327	1.209	
			1.212	1.103	
13	14	15	16	17	18
NaF	Cu <sub>2</sub> O	CaF <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> (β-кристобалит)	NaClO <sub>3</sub>	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
2.32	3.00	3.16	4.14	4.65	4.67
1.64	2.45	1.93	2.92	3.79	2.86
1.336	2.12	1.65	2.53	3.28	2.44
1.158	1.510	1.370	2.17	2.94	2.33
1.035	1.283	1.256	2.07	2.68	2.02
0.946	1.228	1.117	1.640	2.18	1.649
	1.065	1.050	1.456	2.07	1.555
	0.977	0.968	1.380	1.982	1.429
			1.266	1.760	
			1.210		
			1.131		

**396.** а) Перечислить индексы всех возможных отражений порошков веществ с ГЦК структурой, снятых в  $K_\alpha$  — излучении

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Обр.	Si			Ge	GaAs	InSb	NaCl	CdTe	PbTe	
a, Å	5.431			5.631	5.646	6.474	5.640	6.423	6.353	
Изн.	V	Cu	Mo	Cu	Fe	Cu	Cu	Cr	Ni	Fe
$\lambda$ ,	2.5048	1.5418	0.7107	1.5418	1.9373	1.5418	1.5418	2.2909	1.6591	1.9373

б) Установить отражения, имеющие углы  $\theta \geq 60^\circ$  (прецизионная область).

**397.** В таблице приведены углы и визуальные интенсивности набора отражений порошкограммы образца железа с окалиной, снятого в камере РКД-57 на  $FeK_\alpha$  — излучении. Определить фазовый состав образца, используя справочник Миркина .

$\theta^\circ$	I	$\theta^\circ$	I	$\theta^\circ$	I	$\theta^\circ$	I	$\theta^\circ$	I
11.7	1	23.7	2	35.0	7	46.0	1	55.7	3
15.5	4	26.1	5	37.6	3	47.9	4	56.7	4
19.4	3	27.8	4	40.9	7	49.6	1	58.2	4
21.2	7	28.4	5	42.0	5	50.5	2	61.4	5
22.9	7	32.0	6	42.7	2	54.7	4	62.6	3

**398.** Рассчитать концентрационную зависимость периода решетки НРТР замещения, удовлетворяющих правилу Вегарда, с шагом изменения концентрации 20% ( $CuK_\alpha$  излучение). Форма представления результатов: состав раствора — период решетки — межплоскостные расстояния и индексы отражений трех последних линий.

№ варианта	1	2	3	4
Состав	Si - Ge	GaP - GaAs	InAs - InSb	SnTe - PbTe
a, Å	5.431 — 5.631	5.447 — 5.646	6.048 — 6.474	6.298 — 6.353

**399.** В таблице приведены экспериментальные углы отражений дифрактограмм порошков кубических веществ. Проиндцировать дифрактограммы и рассчитать периоды решетки веществ по рефлексам с углами  $\theta \geq 60^\circ$ .

1	2	3	4	№№ заданий		7	8	9	10
				5	6				
				K <sub>α</sub> - излучение					
				Cu	Cr				
θ°									
11.4	14.2	19.3	14.2	14.3	21.5	9.2	19.1	18.4	24.3
16.2	23.6	22.5	16.4	16.6	25.	13.	22.2	21.3	26.8
20.0	28.1	32.7	23.6	23.8	28.2	16.	32.3	26.4	33.5
23.2	34.7	39.4	28.0	28.2	31.2	18.6	38.8	28.8	35.6
26.2	38.3	41.5	29.3	29.6	36.7	20.9	40.9	31.	37.6
28.9	44.1	49.9	34.4	34.7	44.5	22.9	49.1	33.1	43.5
33.9	47.6	56.5	38.1	38.4	47.1	25.	55.6	35.1	51.3
36.3	53.5	58.8	39.2	39.6	49.7	26.9	57.7	37.1	55.4
38.6	57.1	69.7	43.8	44.3	52.3	28.6	67.8	39.	59.7
40.8	63.9	84.1	47.3	47.8	57.8	33.5	79.2	41.	64.4
43.1	68.6		53.1	53.7	60.7	39.6		44.8	69.8
47.6	79.6		56.8	57.5	63.8	42.6		46.7	73.
52.1			58.	58.8	67.2	44.1		48.6	82.4
56.8			63.4	64.3	71.	51.4		50.1	
59.3			69.7	69.1	75.7	64.6		52.4	
61.9			78.5	71.		66.6		54.4	
67.8				80.9		73.3		56.4	
75.3								58.5	
								60.1	
								63.	
								65.4	
								68.	
								70.9	

**400.** Проиндицировать дифрактограмму, снятую на медном  $\alpha$ -излучении, и рассчитать период решетки. Углы отражений  $\theta^\circ$ : 12.79; 14.81; 21.10; 25.; 26.28; 30.74.

**401.** Оксид NbO изоструктурен галиту. Плотность 6.27 г/см<sup>3</sup>. Рассчитать период решетки и межплоскостные расстояния, проиндицировав рефлексы теоретической порошкограммы.

**402.** Даны межплоскостные расстояния (Å), федоровские группы и число формульных единиц в ячейках веществ или минералов (14-вюстит, 15-бунзенит, 20-ольдгамит, 22-алабандин, 23-пентландит, 24-бравойт, 25-магнетит, 26-шпинель, 27-герцинит, 28-хромит, 29-галаксит, 30-якобит, 31-36 - гранаты). Проиндицировать отражения, рассчитать периоды решетки и плотность.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\alpha$ -Fe	$\gamma$ -Fe	TiC	ZrC	VC	NbC	TaC	$Cr_{23}C_6$	TiN	ZrN
Im3m	Fm3m								
2	4								
2.02	2.09	2.50	2.70	2.40	2.54	2.57	3.21	2.44	2.64
1.43	1.81	2.18	2.34	2.07	2.20	2.23	3.07	2.12	2.29
1.17	1.28	1.54	1.65	1.47	1.55	1.58	2.66	1.50	1.62
1.01	1.09	1.31	1.41	1.25	1.33	1.35	2.44	1.28	1.38
0.905	0.907	1.26	1.35	1.20	1.27	1.29	2.38	1.22	1.32
0.827	0.833	1.09	1.17	1.04	1.10	1.12	2.17	1.06	1.14
0.765	0.812	0.997	1.07	0.95	1.01	1.02	2.05	0.972	1.05
0.715	0.742	0.971	1.04	0.93	0.98	0.996	1.88	0.948	1.02
0.693	0.699	0.884	0.950	0.85	0.90	0.909	1.80	0.865	0.930
11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
VN	NbN	CrN	FeO	NiO	CaO	ZrO <sub>y</sub>	ZrOS	CeO <sub>y</sub>	CaS
Fm3m						Fm3m	P2 <sub>1</sub> 3	Fm3m	
4									
2.47	2.57	2.40	2.49	2.41	2.78	2.92	1.57	3.12	2.85
2.14	2.20	2.07	2.15	2.09	2.41	2.53	1.51	2.71	2.00
1.52	1.56	2.47	1.52	1.48	1.70	1.80	1.38	1.91	1.63
1.29	1.33	1.25	1.30	1.26	1.45	1.53	1.30	1.63	1.42
1.24	1.28	1.20	1.243	1.21	1.39	1.46	1.24	1.24	1.27
0.984	1.10		1.077	1.04	1.20	1.27	1.21	1.104	1.16
0.959	1.01		0.988	0.958	1.104	1.16	1.16	1.041	1.006
0.876	0.990		0.963	0.934	1.076	1.13	1.14	0.956	0.948
0.826	0.904			0.853	0.982	1.035	1.11	0.915	0.899
21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
BeS	MnS	(Fe,Ni) <sub>n</sub> S <sub>8</sub>	(Fe,Ni)S <sub>2</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
F43m	Fm3m		Pa3	Fd3m					
4				8					
2.81	3.02	3.55	3.12	4.85	4.67	4.70	4.83	2.93	3.02
2.43	2.61	3.04	2.98	2.97	2.86	2.87	2.95	2.50	2.58
1.72	1.85	2.90	2.70	2.53	2.44	2.45	2.51	2.39	2.13
1.47	1.58	2.52	2.41	2.42	2.02	2.03	2.08	1.401	1.74
1.40	1.51	2.30	2.20	2.10	1.65	1.66	1.91		1.64
1.22	1.31	1.95	2.11	1.71	1.56	1.56	1.71		1.51
1.12	1.17	1.77	1.92	1.61	1.43	1.43	1.61		1.44
1.09	1.066	1.70	1.80	1.48	1.23	1.28	1.49		1.35
0.992	0.924	1.53	1.64	1.28	1.166	1.24	1.33		1.30
0.936	0.871	1.31	1.61	1.092	1.052	1.17	1.28		1.284

Гранаты					
31 $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ пироп	32 $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ альмандин	33 $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ спессартин Ia3d 8	34 $\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ уваровит	35 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ гроссуляр	36 $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ андрадит
2.86	3.33	2.90	2.97	2.96	3.02
2.57	2.88	2.60	2.65	2.63	2.70
2.44	2.72	2.48	2.52	2.53	2.47
2.34	2.58	2.37	2.42	2.44	2.37
2.25	2.46	2.28	2.33	2.33	2.20
2.09	2.35	2.12	2.16	2.16	1.96
2.03	2.26	1.89	1.93	2.10	1.91
1.86	2.11	1.68	1.71	1.92	1.78
1.65	1.87	1.61	1.65	1.71	1.74
1.59	1.67	1.55	1.59	1.65	1.67
1.53	1.60	1.45	1.486	1.58	1.61
1.432	1.54	1.30	1.327	1.49	1.51
1.411	1.44	1.27	1.296	1.46	1.42

**403.** Методом Лауэ в кристалле установлено наличие единственной оси симметрии 2. Определить класс Лауэ.

**404.** Вращая кристалл вокруг вертикальной оси методом Лауэ установлено наличие осей симметрии под соответствующими углами (таблица). Определить классы Лауэ кристаллов.

№ п/п	Оси симметрии	Угол, град.
1	2 и 2	30
2	2 и 3	35.3
3	2 и 2	45
4	2 и 4	45
5	2 и 3	54.7
6	3 и 4	54.7
7	2 и 2	60
8	2 и 2*	
9	2 и 2	
10	2 и 4	90
11	2 и 6	
12	4 и 4	

**405.** Методом Лауэ в кристалле установлено в одной плоскости симметрии наличие двух осей 2 под углами  $30^\circ$ ;  $45^\circ$ ;  $60^\circ$ ;  $90^\circ$ . Определить возможные классы Лауэ кристаллов.

**406.** Какую характеристику структуры устанавливают на основе погасаний рефлексов общего типа  $hkl$ ?

**407.** Какие элементы симметрии структуры устанавливают по погасаниям зональных рефлексов типа  $hk0$  ( $0kl$ ,  $h0l$ ) и  $hhl$ ?

**408.** Какие элементы симметрии структуры устанавливают по погасаниям базальных рефлексов типа  $h00$  ( $0k0$ ,  $00l$ ) и  $hh0$ ?

**409.** Сколько пространственных групп определяются однозначно по погасаниям массива отражений?

**410.** Какой тип решетки Бравэ регламентирует непогасание рефлексов типа  $hkl$ : а)  $h+k+l=2n$ ; б)  $h+k=2n$ ; в)  $h+l=2n$ ; г)  $k+l=2n$ ; д)  $h+k$ ,  $k+l$ ,  $h+l=2n$ ; е)  $h-k+l$  ( $-h+k+l$ )  $=3n$ ?

**411.** Формула расчета периода решетки вдоль оси вращения в методе вращения -колебания.

**412.** Выполнить анализ кристаллической структуры соединения на основе построенной ее проекции на одну из координатных плоскостей по заданным структурнометрическим данным: пространственная группа, периоды решетки, количество формульных единиц в ячейке, координатные параметры атомов. Определить координационные числа и координационные многогранники атомов, установить мотив структуры и структурный тип.

№ п/п	Соединение	ПГ	Периоды решетки a, b, c (Å)	Z	Ато- мы	СЭП	Координаты (x,y,z) независимых атомов и их параметры (для пара- метрических структур)
1	TlBr	Pm3m	3.97	1	Tl Br	1a 1b	000 $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
2	US	Fm3m	5.473	4	U S	4a 4b	000 $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
3	CuCl	F43m	5.406	4	Cu Cl	4a 4c	000 $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$
4	BeO	P6 <sub>3</sub> mc	2.698 4.379	2	Be O	2b 2b	$\frac{1}{3}\frac{2}{3} z; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} + z; z=0$ $\frac{1}{3}\frac{2}{3} z; z=5/8$
5	MnTe	P6 <sub>3</sub> /mmc	4.087 6.701	2	Mn Te	2a 2c	000; 00 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{4}; \frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{3}{4}$
6	VBr <sub>2</sub>	P3m1	3.768 6.180	1	V Br	1a 2d	000 $\frac{1}{3}\frac{2}{3} z; \frac{2}{3}\frac{1}{3} \bar{z}; z=0.25$
7	Cs <sub>2</sub> O	R3m	4.255 18.83	3	Cs O	6c 3a	00z; 00 $\bar{z}$ ; z=0.25 000
8	Co <sub>2</sub> Ge	P6 <sub>3</sub> /mmc	3.910 5.024	2	Co Co Ge	2a 2d 2c	000; 00 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{3}{4}; \frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{4}$ $\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{4}; \frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{3}{4}$
9	LiGa	Fd3m	6.195	8	Li Ga	8b 8a	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$ 000; $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$
10	TiPt <sub>3</sub>	Pm3m	3.89	1	Ti Pt	1a 3c	000 0 $\frac{1}{2} \frac{1}{2}; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$

11	NaBi	P4/mmm	3.46 4.80	1	Na Bi	1a 1d	000 $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ ;
12	Pb <sub>2</sub> O	Pn3m	5.38	2	Pb O	4b 2a	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ ; $\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$ ; $\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}$ ; $\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$ ; 000; $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
13	SrCl <sub>2</sub>	Fm3m	7.00	4	Sr Cl	4a 8c	000 $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ ; $\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$
14	Li <sub>3</sub> Bi	Fm3m	6.708	4	Li Li Bi	4b 8c 4a	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ ; $\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$ 000
15	PtAs <sub>2</sub>	Pa3	5.957	4	Pt As	4b 8c	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ ; $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ ; $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$ ; $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ xxx; $\frac{1}{2}+x$ , $\frac{1}{2}-x$ , $\overline{x} \overline{x} \overline{x}$ ; $\overline{x}$ , $\frac{1}{2}+x$ , $\frac{1}{2}-x$ ; $\frac{1}{2}-x$ , $\overline{x}$ , $\frac{1}{2}+x$ ; $\overline{x} \overline{x} \overline{x}$ ; $\frac{1}{2}-x$ , $\frac{1}{2}+x$ , $x$ ; $x$ , $\frac{1}{2}-x$ , $\frac{1}{2}+x$ ; $\frac{1}{2}+x$ , $x$ , $\frac{1}{2}-x$ ; $x=0.39$
16	KO <sub>2</sub>	I4/mmm	5.70 6.75	2	K O	2a 4e	000 00z; $00\overline{z}$ ; $z=0.38$
17	WS <sub>2</sub>	P6 <sub>3</sub> /mmc	3.18 12.50	2	W S	2c 4f	$\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4}$ ; $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{3}{4}$ $\frac{1}{3} \frac{2}{3} z$ ; $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \overline{z}$ ; $\frac{2}{3}$ , $\frac{1}{3}$ , $\frac{1}{2}+z$ ; $\frac{1}{3}$ , $\frac{2}{3}$ , $\frac{1}{2}-z$ ; $z=0.375$
18	CaBr <sub>2</sub>	Pnnm	6.55 6.88 4.34	2	Ca Br	2a 4g	000; $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ xy0; $\overline{x} \overline{y} 0$ ; $\frac{1}{2}+x$ , $\frac{1}{2}-y$ , $\frac{1}{2}$ ; $\frac{1}{2}-x$ , $\frac{1}{2}+y$ , $\frac{1}{2}$ ; $x=0.275$ , $y=0.325$
19	UHg <sub>2</sub>	P6/mmm	4.99 3.23	1	U Hg	1a 2d	000 $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2}$ ; $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2}$



20	$\text{KBi}_2$	Fd3m	9.501	8	K Bi	8a 16d	000; $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ $\frac{5}{8} \frac{5}{8} \frac{5}{8}; \frac{5}{8} \frac{7}{8} \frac{7}{8}; \frac{7}{8} \frac{5}{8} \frac{7}{8}; \frac{7}{8} \frac{7}{8} \frac{5}{8}$
21	$\text{MgF}_2$	P4/mnm	4.66 3.08	2	Mg F	2a 4f	000; $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ xx0; $\bar{x} \bar{x} 0$ ; $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}$ ; $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}$ ; $x=0.31$
22.	CaSi	Cmcm	4.59 10.795 3.91	4	Ca Si	4c 4c	$0y\frac{1}{4}; 0\bar{y}\frac{3}{4}; y=0.14.$ $y=0.43$
23	$\text{YB}_6$	Pm3m	4.08	1	Y B	1a 6f	000 $x\frac{1}{2} \frac{1}{2}; \frac{1}{2} x\frac{1}{2}; \frac{1}{2} \frac{1}{2}x$ ; $\bar{x} \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \bar{x} \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \bar{x}$ ; $x=0.21$
24	$\text{NaWO}_3$	Pm3m	3.838	1	Na W O	1a 1b 3d	000 $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ $00\frac{1}{2}; 0\frac{1}{2}0; \frac{1}{2}00$ ;
25	$\text{CuCr}_2\text{S}_4$	Fd3m	9.629	8	Cu Cr S	8a 16d 32e	000; $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ $\frac{5}{8} \frac{5}{8} \frac{5}{8}; \frac{5}{8} \frac{7}{8} \frac{7}{8}; \frac{7}{8} \frac{5}{8} \frac{7}{8}; \frac{7}{8} \frac{7}{8} \frac{5}{8}$ xxx; $x \bar{x} x$ ; $\bar{x} x \bar{x}$ ; $\bar{x} \bar{x} x$ ; $\frac{1}{4}-x, \frac{1}{4}-x, \frac{1}{4}-x$ ; $\frac{1}{4}-x, \frac{1}{4}+x, \frac{1}{4}+x$ ; $\frac{1}{4}+x, \frac{1}{4}-x, \frac{1}{4}+x$ ; $\frac{1}{4}+x, \frac{1}{4}+x, \frac{1}{4}-x$ ; $x=0.381$
26	$\text{CdSiP}_2$	$I\bar{4}2d$	5.680 10.431	4	Cd Si P	4a 4b 8d	000; $0\frac{1}{2}\frac{1}{4}$ $00\frac{1}{2}; 0\frac{1}{2}\frac{3}{4}$ $x\frac{1}{4}\frac{1}{8}; \bar{x} \frac{3}{4}\frac{1}{8}; \frac{3}{4}x\frac{7}{8}; \frac{1}{4}\bar{x} \frac{7}{8}$ $x=0.25$

27	$\text{Cs}_2\text{CoF}_6$	Fm3m	8.91	4	Cs Co F	8c 4a 24e	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}; \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$ 000 $x00; 0x0; 00x; \bar{x} 00; 0 \bar{x} 0; 00 \bar{x};$ $x=0.239$
28	$\text{K}_2\text{PdCl}_4$	P4/mmm	7.054 4.108	1	K Pd Cl	2e 1a 4j	$0\frac{1}{2}\frac{1}{2}; \frac{1}{2}0\frac{1}{2};$ 000 $xx0; \bar{x} \bar{x} 0; x \bar{x} 0; \bar{x} x0;$ $x=0.234$
29	$\alpha\text{-SbSI}$	$\text{Pna}2_1$	8.52 10.13 4.10	4	Sb  S I	4a  4a 4a	$xyz; \bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2}+z; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+z;$ $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, z;$ $x=0.120, y=0.123, z=0.298;$  $x=0.845, y=0.047, z=0.261$  $x=0.509, y=0.828, z=0.250$
30	$\beta\text{-SbSI}$	Pnam	8.522 10.13 4.088	4	Sb  S I	4c  4c 4c	$xy\frac{1}{4}; \bar{x}, \bar{y}, \frac{3}{4}; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{3}{4}; \frac{1}{2}+x,$ $\frac{1}{2}-y, \frac{1}{4}; x=0.120, y=0.123$  $x=0.845, y=0.047$  $x=0.509, y=0.828$
31	$\text{MnCu}_2\text{Sn}$	Fm3m	6.178	4	Mn Cu Sn	4b 8c 4a	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}; \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$ 000

## **10. Аперриодические структуры, квазикристаллы, нанокристаллы, фуллерены и нанотехнологии**

- 413. Что означает понятие аперриодическая структура?
- 414. Дать определение квазикристалла.
- 415. Что понимают под нанокристаллами?
- 416. Назвать аллотропные модификации углерода.
- 417. Чем характеризуется структура карбина?
- 418. Охарактеризовать бакминстерфуллерен.
- 419. Назвать основные фуллерены и охарактеризовать их структуру.
- 420. Что представляют собой металлокарбоны?
- 421. Охарактеризовать нанотрубки и их виды.
- 422. Дать характеристику графенов.
- 423. Дать характеристику эндо- и экзоэральных сединений.
- 424. Изложить представление Р.Фейнмана о нанотехнологиях.
- 425. Привести краткое и развернутое определение нанотехнологий.
- 426. Привести примеры самоорганизации молекул в нанотехнологиях.
- 427. Привести примеры нанотехнологий
  - а) в оптике.
  - б) в фотовольтаике
  - в) в полупроводниковой технике
  - г) в медицине.

## ОТВЕТЫ

1.

- 1)  $C; \bar{1}$
- 2)  $L_2/PC; 2/m$
- 3)  $3L_23PC; mmm$
- 4)  $3L_2; 222$
- 5)  $L_33P; 3m$
- 6)  $L_44L_25PC; 4/mmm$
- 7)  $L_66L_27PC; 6/mmm$
- 8)  $L_33L_23PC; \bar{3} m$
- 9)  $L_{14}2L_22P; \bar{4} 2m$
- 10)  $4L_33L_23PC; m3$
- 11)  $3L_44L_36L_29PC; m3m$
- 12)  $3L_44L_36L_2; 432$

2.

- 1)  $m$
- 2)  $2; 3$
- 3)  $mmm$
- 4)  $m$
- 5)  $mm2; 4mm; mm2$
- 6)  $6/mmm$
- 7)  $m$
- 8)  $m; 1$

3.

- 1)  $mm2$
- 2)  $mmm$
- 3)  $mm2$
- 4)  $mm2$
- 5)  $mmm$
- 6)  $mmm$
- 7)  $\bar{6}$

4.

- 1)  $4mm$
- 2)  $\bar{6} m2$
- 3)  $m3m$
- 4)  $4/mmm$
- 5)  $m3m$

5.

- 1)  $m3$
- 2)  $3m$
- 3)  $mm2$
- 4)  $3m$
- 5)  $2/m$

6.

- 1)  $(\bar{6} m2; m) (4/mmm; mmm; mm2) (6/mmm; mm2)$
- 2)  $(1)(m)(m)$
- 3)  $m$
- 4)  $4/mmm; mm2$
- 5)  $4mm; mm2$
- 6)  $mmm; m$
- 7)  $m$
- 8)  $m$
- 9)  $m$
- 10)  $m$

7.

- 1)  $3m, 422, 6/mmm$
- 2)  $222, mmm, 2/m, 4/mmm$
- 3)  $32, 3m, \bar{3} m, \bar{6} m2$
- 4)  $(7m, 82)$  - невозможны
- 5)  $m3m$

8.

- 1)  $C, L_2PC, 3L_2$
- 2)  $L_33P, L_33L_24P, L_{i16}8L_28m$
- 3)  $L_4P, L_6, L_3P = L_{i6}$
- 4)  $L_4, L_66P, L_88L_29PC$
- 5)  $4L_33L_23PC, 3L_44L_36L_2, 3L_44L_36P$

9.

- 1)  $2/m$ ;
- 2)  $mmm$ ;
- 3)  $32$ ;
- 4)  $23$ ;
- 5)  $3m$ ;
- 6)  $m3$ ;
- 7)  $422$ ;
- 8)  $432$ ;
- 9)  $m3m$ ;
- 10)  $\bar{6}m2$

10.

- 1)  $L_55P; 5m$
- 2)  $L_55L_26P; 5/m$
- 3)  $L_55L_25PC; \bar{5}m$
- 4)  $4L_33L_23PC; m3$
- 5)  $6L_55L_25PC; m5$

11.

- 1)  $6mm; 4mm; 3m; mm2$
- 2)  $422; 222; 32; 622$
- 3)  $622; 422; 32$
- 4)  $6/mmm; 4/mmm; \bar{3}m; mmm$   
 $4/mmm; mmm; \bar{3}m; 6/mmm$   
 $6/mmm; 4/mmm; \bar{3}m$
- 5)  $23$
- 6)  $m3$
- 7)  $m3$
- 8)  $\bar{6}m2$
- 9)  $\bar{4}3m$
- 10)  $432$

14.

- 1)  $mmm$
- 2)  $6/mmm$
- 3)  $\bar{6}m2$

16.

1-3 — моноклинная (низшая кат.); 4 — ромбическая (низшая); 5-8 — тригональная (средняя); 9-12 — тетрагональная (сред.); 13-16 — гексагональная (сред.); 17-21 — кубическая (высшая)

17.

1-622; 2-6/mmm; 3-6mm; 4-mm2;  
5-432; 6-8-6/mmm; 9-6mm; 10-6/mmm;  
11- $\bar{3}m$ ; 12-13- $\bar{6}m2$ ; 14-6/mmm; 15-32;  
16- $\bar{3}m$ ; 17-18- $\bar{6}m2$ ; 19- $\bar{3}m$ ; 20-4/mmm;  
21- $\bar{4}2m$ ; 22-23-4/mmm; 24-432;  
25- $\bar{4}3m$ ; 26-m3m; 27- $\bar{4}3m$ ; 28-4mm;  
29-3m; 30-31- $\bar{3}m$ ; 32-622; 33-4/mmm;  
34- $\bar{4}2m$ ; 35-m3; 36-23; 37- $\bar{4}3m$ ; 38-432;  
39-m3m; 40-41-m3; 42-43-m3m

18.

1- $C_2$ ; 2- $C_S$ ; 3- $C_{2h}$ ; 4- $C_{2v}$ ; 5- $S_h$ ;  
6- $C_{3v}$ ; 7- $D_3$ ; 8- $D_{3d}$ ; 9- $C_{4h}$ ; 10- $D_{4h}$ ;  
11- $C_{4h}$ ; 12- $S_4$ ; 13- $C_6$ ; 14- $C_{6v}$ ; 15- $D_{3h}$ ;  
16- $C_{6v}$ ; 17-T; 18- $T_h$ ; 19-O;  
20- $O_h$ ; 21- $T_d$

19.

1-222; 2-mm2; 3-3m; 4- $\bar{4}$ ;  
5-4/m; 6-6mm; 7-6/mmm; 8-m3;  
9-432; 10- $\bar{4}3m$

20.

Триклинные:  $C_1$ ;  $C_2$   
 Моноклинные:  $C_2$ ;  $C_{2h}$ ;  $C_{2v}$   
 Ромбические:  $D_2$ ;  $D_{2h}$   
 Тригональные:  $C_3$ ;  $D_3$ ;  $C_{3v}$ ;  $C_{3h}$ ;  $D_{3d}$   
 Тетрагональные:  $C_4$ ;  $D_4$ ;  $C_{4v}$ ;  $C_{4h}$ ;  $D_{4h}$   
 $S_4$ ;  $D_{2d}$   
 Гексагональные:  $C_6$ ;  $D_6$ ;  $C_{6v}$ ;  $C_{6h}$ ;  $D_{6h}$   
 $C_{3h}$ ;  $D_{3h}$   
 Кубические:  $T$ ;  $O$ ;  $T_h$ ;  $O_h$ ;  $T_d$

21.

6/mmm

22.

$m\bar{3}m$ ;  $\bar{6}m2$

23.

1 — 4/mmm; 2 —  $m\bar{3}m$ ; 3 — 4/mmm;  
 4 —  $m\bar{3}m$ ; 5 —  $\bar{3}m$  или 6mm; 6 —  $m\bar{3}m$ ;  
 7 — mmm; 8 — 4/mmm; 9 —  $\bar{3}m$ ; 10 —  $\bar{6}m2$

24.

1 —  $\bar{1}$ ; 2 — 3

25.

2/m

26.

$\bar{6}m2$ ; 6/mmm; 4/m; 4/m; 6/mmm;  
 $\bar{6}m2$ ;  $\bar{6}m2$

27.

1) 2(x); 2) m(z); 3) 4(z); 4) 4(y);  
 5) 43(y); 6) 3(z); 7)  $\bar{4}(z)$ ; 8)  $\bar{1}$ ; 9) m(xy);  
 10) m(z); 11) 2(xz); 12) 6(z)

29.

$$\begin{vmatrix} \bar{1} & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{vmatrix}; \quad \begin{vmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{vmatrix}; \quad \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{vmatrix}$$

30.

$$1 - \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{vmatrix}; 2 - \begin{vmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}; 3 - \begin{vmatrix} 0 & 0 & \bar{1} \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{vmatrix};$$

$$4 - \begin{vmatrix} 0 & 0 & \bar{1} \\ 0 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \end{vmatrix}; 5 - \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}; 6 - \begin{vmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{vmatrix};$$

$$7 - \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \end{vmatrix}; 8 - \begin{vmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \\ \bar{1} & 0 & 0 \end{vmatrix}; 9 - \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix};$$

$$10 - \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{vmatrix}; 11 - \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix}; 12 - \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{vmatrix};$$

$$13 - \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{vmatrix}; 14 - \begin{vmatrix} \bar{1} & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}; 15 - \begin{vmatrix} 0 & 0 & \bar{1} \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \end{vmatrix};$$

31.

$$1 - \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ \bar{1} & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}; 2 - \begin{vmatrix} \bar{1} & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}; 3 - \begin{vmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{vmatrix};$$

$$4 - \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{vmatrix}; 5 - \begin{vmatrix} \bar{1} & \bar{1} & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}; 6 - \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix};$$

$$7 - \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ \bar{1} & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}; 8 - \begin{vmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix};$$

$$9 - \begin{vmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}; 10 - \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{vmatrix}$$

32.

1 —  $2(y)$ ; 2 —  $m(x)$ ; 3 —  $\bar{1}$ ; 4 —  $m(x)$ ;  
5 —  $2(y)$ ; 6 —  $\bar{6}(z)$ ; 7 —  $m(y)$ ; 8 —  $2(\bar{x}\bar{y})$ ;  
9 —  $\bar{4}^3(z)$ ; 10 —  $3(\bar{x}yz)$

33.

2, 2, 1 и 2

34.

1 — 4; 2 — 6; 3 — 12

35.

4/m

36.

1 —  $2(z)$ ,  $m(y)$ ,  $m(x)$ , 1; да —  $mm^2$   
2 —  $2(z)$ ,  $2(x)$ ,  $2(y)$ , 1; да —  $222$   
3 —  $m(y)$ ,  $2(y)$ ,  $\bar{1}$ , 1; да —  $2/m$   
4 —  $6(z)$ ,  $3(z)$ , 1; нет

37.

1 — 4; 2 — 6; 3 — 12

38.

1 — моноэдр; 2-5 — пинакоид; 6-10 —  
диздр; 11-14 — ромбическая призма; 15 —  
ромбическая пирамида; 16 — ромбическая  
бипирамида; 17-18 — ромбический тетраэдр

39.

1 — тригональная призма; 2 — дитриго-  
нальная призма; 3 — тетрагональная при-  
зма; 4 — дитетрагональная призма; 5 —  
гексагональная призма; 6 — дигексагональ-  
ная призма; 7 — тригональная пирамида;

8 — дитригональная пирамида; 9 — тетра-  
гональная пирамида; 10 — дитетрагонал-  
ная пирамида; 11 — гексагональная пира-  
мида; 12 — дигексагональная пирамида;  
13 — тригональная бипирамида; 14 — ди-  
тригональная бипирамида; 15 — тетра-  
гональная бипирамида; 16 — дитетраго-  
нальная бипирамида; 17 — гексагональная  
бипирамида; 18 — дигексагональная би-  
пирамида

40.

1-2 — тригональный трапецоэдр; 3-4 —  
тетрагональный трапецоэдр; 5-6 — гекса-  
гональный трапецоэдр; 7 — тетрагональ-  
ный тетраэдр; 8 — тетрагональный скале-  
ноэдр; 9 — ромбоэдр; 10 — тригональный  
скаленоэдр

41.

1 — гексаэдр (куб); 2 — тетрагексаэдр;  
3 — ромбододекаэдр

42.

1 — октаэдр; 2 — тетрагонтриоктаэдр;  
3 — тригонтриоктаэдр; 4 — гексоктаэдр

43.

1-2 — пентагондододекаэдр; 3-4 — дидо-  
декаэдр

44.

1-2 — тригонритетраэдр; 3-4 — тет-  
рагонритетраэдр

45.

1-4 — пентагонтрикетраэдр

46.

1-2 — пентагонтриоктаэдр; 3-4 — кубический тетраэдр; 5-6 — гексатетраэдр

47.

1-4; 2-6; 3-4; 4-4; 5-6; 6-5; 7-4; 8-6; 9-4; 10-6; 11-4; 12-6; 13-6; 14-4; 15-4; 16-6; 17-8; 18-7; 19-12; 20-6; 21-6; 22-12; 23-7; 24-8

48.

1 — диэдр; 2 — моноэдр; 3 — пинакоид; 4 — ромбический тетраэдр; 5 — ромбическая призма; 6 — ромбическая пирамида; 7 — ромбическая бипирамида

49.

8 — тригональная призма; 9 — тригональная пирамида; 10 — тригональная бипирамида; 11 — тригональный трапецоэдр; 12 — ромбоэдр; 13 — тригональный скаленоздр; 14 — дитригональная пирамида; 15 — дитригональная бипирамида; 16 — дитригональная призма

50.

17 — гексагональная призма; 18 — гексагональная пирамида; 19 — гексагональная бипирамида; 20 — гексагональный трапецоэдр; 21-22 — трех- и четырехкоординатные реперы; 23 — дигексагональная пирамида; 24 — дигексагональная бипирамида; 25 — дигексагональная призма

51.

1 — 222; 2 — 4

52.

1 — 3; 2 —  $\bar{4}$  3m; 3 —  $\bar{6}$

53.

1 — m; 2 — mm2; 3 —  $\bar{6}$

54.

1;  $\bar{1}$ ; 2; mm2; 2/m; 3; 3m; 4; 4mm; 6; 6mm

55.

m3; 23; 432; m3m;  $\bar{4}$  3m

56.

Потому что в отличие от centrosymmetric класса  $\bar{3}m$  ромбоэдра кристаллы классов с инверсионными осями четного порядка  $\bar{4}$  и  $\bar{6}$  не обладают центром симметрии

57.

Ромбический — общая форма (грани располагаются косо по отношению к координатным осям), тетрагональный — частная

58.

Ромбический тетраэдр, тригональный трапецоэдр, пентагонтриоктаэдр

59.

ТГС: сфеноида — 2, домы — m



60.

Форма граней треугольная: разносторонние, равнобедренные, равносторонние

61.

Дисфеноид, как комбинацию двух осевых диэдров — сфеноидов

62.

Пентагондодекаэдр и ромбододекаэдр — 12-гранники, дидодекаэдр — 24-гранник; но пентагондодекаэдр и дидодекаэдр относятся к классу  $m\bar{3}$ , а ромбододекаэдр — к  $m\bar{3}m$

64.

$1 - \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}, 32, 422, 4/m, 6/m, \bar{4} 2m; 2 - mm2; 3 - mmm, 222; 4 - \bar{1}$

65.

$mmm, 222, 2/m$

66.

$\bar{4}, \bar{4} 2m$

67.

Ромбическая призма и пинакоид

68.

$\bar{1}, 2/m$

69.

$222, mmm$

70.

$1 - 23$  (тетраэдр);  $2 - m\bar{3}m$  (октаэдр);  $3 - 23$  (комбинация тетраэдра и гексаэдра)

71.

Диэдры, моноэдры

72.

$\bar{3}, \bar{3} m$

73.

$3m$

74.

$1 - \bar{4} 2m; 4mm$

75.

$1 - m\bar{3}m; 2 - m\bar{3}; 3 - 23$

76.

1-куб, октаэдр, ромбододекаэдр; 2-куб и тетраэдр; 3-октаэдр и гексатетраэдр; 4- ромбоэдр и гексагональная призма; 5-гексагональная призма, три гексагональные пирамиды и моноэдр

77.

(214)

78.

(112)

79.

(221)

80.

(121)

81.

[001]

82.

(123)

83.

(10 $\bar{1}$ 0)

84.

( $\bar{2}$ 110)

85.

(3 $\bar{1}$  $\bar{2}$ 0)

86.

(312)

87.

1. (0kl)

2. (h0l)

3. (hk0)

88.

1. (hkl -  $h\bar{k}\bar{l}$ )

2. (hkl -  $\bar{h}\bar{k}l$ )

3. (hkl -  $\bar{h}\bar{k}l$ )

89.

(362)

90.

(142) (412)

91.

Тетрагонтриоктаэдр; (112), (211), (121)

92.

(314)

93.

(421)

94.

1 — параметры грани (111) ромбической бипирамиды симметрии  $m\bar{3}m$  все три разные, тетрагональной бипирамиды симметрии  $4/m\bar{3}m$  — два разные, октаэдр симметрии  $m\bar{3}m$  имеет только один параметр, и все кристаллы — восьмигранники. 2. — Ромбический тетраэдр симметрии  $222$ , тетрагональный тетраэдр симметрии  $\bar{4}2m$  и кубический тетраэдр симметрии  $\bar{4}3m$  имеют единичную грань (111) с аналогичными параметрами, но все они — четырехгранники.

95.

В классе  $m\bar{3}2$  все три параметра грани (111) ромбической пирамиды разные, а в классе  $4m\bar{3}$  грань (111) тетрагональной пирамиды имеет два параметра

96.

Потому что в классе 1 это две грани, не связанные никакими элементами симметрии, а в классе  $\bar{1}$  это одна двугранная простая форма

97.

Нет, т.к. оси 4 и 6 - четные

98.

1. (000l)
2. (001)
3. {h00}{hh0}
4. {h00}{hhh}

99.

(111), ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ), ( $\bar{1}\bar{1}1$ ), ( $1\bar{1}\bar{1}$ )

100.

Тригональная пирамида с моноэдром ( $01\bar{1}1$ ), ( $\bar{1}011$ ), ( $1\bar{1}01$ ), ( $000\bar{1}$ ) и ромбоэдр ( $10\bar{1}1$ ), ( $01\bar{1}\bar{1}$ ), ( $\bar{1}101$ ), ( $\bar{1}10\bar{1}$ ), ( $0\bar{1}11$ ), ( $1\bar{1}0\bar{1}$ )

101.

Тригональная призма с пинакоидом ( $11\bar{2}0$ ), ( $\bar{2}110$ ), ( $11\bar{2}0$ ), ( $0001$ ), ( $000\bar{1}$ )

102.

222: [100], [010], [001]; 422: [100], [110], [010], [ $\bar{1}10$ ]; 32: [ $11\bar{2}0$ ], [ $\bar{2}110$ ], [ $\bar{1}2\bar{1}0$ ]; 432: [110], [ $\bar{1}10$ ], [ $10\bar{1}$ ], [011], [ $\bar{1}01$ ], [ $0\bar{1}1$ ]

103.

{111}, {100}, {111}, {101}, {210}

104.

Ромбододекаэдра — в четырех; тетрагексаэдра — в двух

105.

Тетраэдра: [ $1\bar{1}0$ ], гексаэдра: [001], октаэдра: [ $0\bar{1}1$ ]

106.

1 - [ $1\bar{1}0$ ], 2 - [010], 3 - [ $\bar{1}10$ ]

107.

[ $1\bar{5}7$ ]

108.

(h = 1)

109.

(h+2k=0)

110.

[010], [001] ...

111.

1-4 — [100], [010], [001]; 5-6 — [ $1\bar{1}0$ ], [ $\bar{1}01$ ], [ $0\bar{1}1$ ]; 7-8 — [ $\bar{1}10$ ], [ $\bar{1}\bar{1}1$ ]; 9-10 — [ $\bar{1}10$ ], [ $\bar{1}02$ ]; 11-15 — [ $01\bar{2}$ ], [ $\bar{1}11$ ]

112.

Триг.пир. и моноэдр - 3m

113.

Ромбический тетраэдр - 222

114.

Тетрагональный тетраэдр -  $\bar{4} 2m$

115.

Ромбический тетраэдр-222

116.

3 пинакоида -  $\bar{1}$

117.

Ромбическая призма с пинакоидом -2/m

118.

Ромбоэдр -  $\bar{3} m$

119.

Тригональный трапецоэдр - 32

120.

Тригональная бипирамида -  $\bar{6} m2$

121.

Ромбическая призма и 2 диэдра -  $mm2$

122.

Ромбическая бипирамида -  $mmm$

123.

Тетрагональный трапецоэдр - 422

124.

2 тетрагональных тетраэдра -  $\bar{4}$

125.

Тетрагональная призма, тетрагональная пирамида и пинакоид - 4mm

126.

Тетрагональная призма, 2 тетрагональные пирамиды и пинакоид - 4mm

127.

Тетрагональная призма, тетрагональная бипирамида и пинакоид - 4/mmm

128.

Гексагональная призма и гексагональная бипирамида - 6/mmm

129.

2 тетрагональных призмы и тетрагональная пирамида- 4mm

130.

4 тетрагональных пирамиды - 4

131.

2 тетрагональных призмы, 3 тетрагональных пирамиды и дитетрагональная пирамида- 4mm

132.

1 - 120°; 2 - 135°; 3 - 70°

133.

1 - 75°; 2 - 117°; 3 - 55°

134.

1-2 - 90°; 3-4 - 120°

135.

60°, 90°; 35°; 45°; 70°; 55°; 90°

### 136.

1 - 225°, 70°; 2 - 270°, 90°; 3 - 240°, 120°; 4 - -, -; 5 - 260°, 138°; 6 - -, -; 7 - 315°, 90°; 8 - 231°, 100°; 9 - 175°, 85°; 10 - 90°, 135°; 11 - 165°, 90°; 12 - 45°, 90°; 13 - 45°, 110°; 14 - 90°, 90°; 15 - 180°, 90°; 16 - 270°, 90°; 17 - 0°, 90°; 18 - 0°, 45°; 19 - 90°, 120°; 270°, 120°; 20 - 0°, 120°; 180°, 120°; 21 - 306°, 89°; 38°, 48°; 22 - -, -; 23 - 33°, 118°; 98°, 96°; 24 - 0°, 90°; 120°, 90°; 60°, 150°; 25 - 10°, 90°; 80°, 90°; 45°, 125°; 26 - -, 0°; 270°, 90°; - 180°; 27 - 90°, 60°; 90°, 120°; - 180°; 270°, 120°; 270°, 60°; 28 - 4°, 64°; 4°, 115°; 60°, 150°; 116°, 65°; 116°, 115°; 29 - 330°, 50°; 30°, 50°; 0°, 120°; 300°, 150°; 60°, 150°; 30 - 339°, 139°; 6°, 75°; 45°, 90°; 84°, 76°; 112°, 139°; 31 - 0°, 60°; 301°, 139°; 49°, 138°; 32 - 300°, 110°; 90°, 110°; 60°, 110°; 33 - 270°, 90°; 180°, 90°; 90°, 90°; 34 - 180°, 90°; 35 - -, 180°; 326°, 50°; 34°, 50°; 326°, 130°; 34°, 130°; 36 - -, 180°, 55°, 50°; 55°, 130°; 123°, 50°; 123°, 130°

### 137.

1. 1 - P-AB<sub>3</sub>, 2 - I-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>, 3 - P - A<sub>2</sub>B<sub>4</sub>, 4 - P - A<sub>4</sub>B<sub>2</sub>, 5 - F - B<sub>12</sub>, 6 - P - A<sub>4</sub>B<sub>4</sub>  
 2. 1 - P - A<sub>2</sub>B<sub>4</sub>, 2 - P - A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>, 3 - F - A<sub>4</sub>, 4 - P - A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>, 5 - I - A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>, 6 - C - A<sub>4</sub>B<sub>2</sub>, 7 - P - A<sub>3</sub>B  
 3. 1 - P - AB<sub>2</sub>, 2 - R - A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>  
 4. 1 - C - A<sub>4</sub>B<sub>2</sub>, 2 - F - A<sub>8</sub>B<sub>4</sub>, 3 - C - A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>, 4 - P - A<sub>2</sub>B

### 138.

1 - AB<sub>3</sub>, 2 - A<sub>2</sub>B<sub>6</sub>, 3 - A<sub>4</sub>B<sub>4</sub>, 4 - AB<sub>2</sub>, 5 - AB, 6 - AB<sub>2</sub>, 7 - A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>, 8 - AB<sub>2</sub>, 9 - A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>, 10 - A<sub>4</sub>B<sub>4</sub>, 11 - A<sub>2</sub>B<sub>4</sub>, 12 - AB<sub>2</sub>, 13 - A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>, 14 - AB

### 139.

1. R  
 2. P мон.

### 140.

1 - Pмон., 2 - R, 3 - Итетр., 4 - Смон., 5 - Фромб., 6 - Смон., 7 - R, 8 - Смон., 9 - R, 10 - Ртетр., 11 - Pмон., 12 - Ртетр., 13 - Pмон., 14 - Pмон., 15 - R

### 141.

I или P

### 145.

$$a_{\text{ромб}} = a_{\text{гекс}}, b_{\text{ромб}} = a_{\text{гекс}} \cdot \sqrt{3}, c_{\text{ромб}} = c_{\text{гекс}}$$

### 146.

P1; P1

### 147.

90°, 109,5°, 60°

### 148.

1-mm; 2-mm; 3-mm; 4-mm;  
 5-2/м; 6-2; 7-222; 8-mm2; 9-4/м; 10-422;  
 11- 4/ммм; 12-3; 13-3; 14-32; 15-3м;  
 16-3м; 17-3м; 18-6/м; 19-6/м; 20-6м2;  
 21-6м2; 22-6/ммм; 23-23; 24-м3;  
 25-м3; 26-м3; 27-432; 28-43м; 29-432;  
 30-м3м

### 150.

Кратности общей СЭП

### 151.

В 2, 3, 4 раза

152.

2, 4, 8, 16

153.

0, 0, 1, 2

154.

8; 2, 4, 8; 6 инвариантных, 2 моновариантных, одна бивариантная и одна общая - трехвариантная

155.

4(i) и 8(j)

156.

1-0, 2-0, 3-1, 4-2, 5-1, 6-1, 7-3, 8-1, 9-1, 10-2

157.

№	Синг.	ТГ	Z	парам.	вар-сть
1	ромб.	mm	2	2	0,2
2	ромб.	mm <sup>2</sup>	4	4	1,3
3	мон.	2/m	4	1	0,1
4	тетр.	4/mmm	2	1	0,1
5	тетр.	4/mmm	2	-	0,0
6	гекс.	6/mmm	2	-	0,0
7	триг.	$\bar{3}m$	1	1	0,1
8	триг.	$\bar{3}m$	3	1	0,1
9	гекс.	6mm	2	2	1,1
10	триг.	32	3	2	1,1
11	куб.	m3m	4	-	0,0
12	куб.	m3m	8	-	0,0
13	тетр.	$\bar{4}2m$	4	1	0,0,1
14	тетр.	$\bar{4}$	2	3	0,0,3
15	куб.	m3m	1	-	0,0,0

158.

а, с, b для обоих случаев

159.

с, b

160.

b, b, a

161.

I

162.

Например, P4mm или P<sub>4</sub>2<sub>1</sub>cm; горизонтальные трансляции действуют одинаково под 90°, а не под 45°

163.

Левые и правые

164.

I; R

165.

3,2; а также 3<sub>1</sub>,2<sub>1</sub>; 3<sub>1</sub>,2; 3,2<sub>1</sub>; 3<sub>1</sub>,2<sub>1</sub>

166.

Потому что она одновременно должна была бы быть и типа b, ибо элементарный угол поворота 90°

167.

Только в структурах с осями 6 и 6<sub>3</sub>, одновременно являющихся осями 2, плоскости скольжения противоречили бы гексагональной симметрии

168.

Запрещала бы действие 4<sub>1</sub> и наоборот

169.

В структурах, которые не обладают операциями симметрии второго рода — отражениями в плоскостях или в центре симметрии; это аксиальные классы 222, 32, 422, 622, 432 и примитивный кубический 23

170.

Так, например P3<sub>1</sub>12 и P3<sub>2</sub>12, или P3<sub>1</sub>21 и P3<sub>2</sub>21; P

171.

Потому что для проявления энантиоморфизма решетка Бравэ должна быть примитивной

172.

Потому что в первом случае базоцентрированная ромбическая ячейка C при ее вращении на 90° вокруг оси Y только видоизменит вид на бокоцентрированный A, тогда как во втором случае в группе Стm2 ось Z перпендикулярна центрированной грани, а в группе Атm2 ось Z ей параллельна

173.

В триклинных исключены все; в моноклинных - 1,2,4,5;

174.

$$\overline{xy}z; \overline{xyz}; \overline{xyz} \text{ или } \overline{xy}z + \frac{1}{2}; \overline{xy} + \frac{1}{2}\overline{z}; x + \frac{1}{2}\overline{yz}$$

175.

$$\overline{x}y\overline{z}; x\overline{y}\overline{z}; x\overline{y}z$$

176.

Например 4(Z):  $\overline{y}xz; \overline{x}\overline{y}z; y\overline{x}z$  или  $\overline{y}xz + \frac{1}{4}; \overline{x}\overline{y}z + \frac{1}{2}; y\overline{x}z + \frac{3}{4}$

177.

$$y-x, \overline{x}z; \overline{y}, x-y, z; \text{ или } y, y-x, z + \frac{1}{6}; y-x, \overline{x}, z + \frac{1}{3}; \overline{x}\overline{y}z + \frac{1}{2}; \overline{y}, x-y, z + \frac{2}{3}; x-y, x, z + \frac{5}{6}$$

178.

1. m(X)
2. 2(Z)
3.  $\overline{1}$
4. a(Y)
5. a(Z)

179.

Кратности в скобках 1. 2(1), 1(2); 2. 2(2), 1(4); 3. m(1), 1(2); 4. 1(2); 5. 1(4); 6. 2/m(1), 2(2), m(2), 1(4); 7.  $\overline{1}$ (2), m(2), 1(4); 8.  $\overline{1}$ (2), 2(2), 1(4); 9.  $\overline{1}$ (2), 1(4); 10. 2(4), 1(8); 11.  $\overline{1}$ (4), m(4), 1(8); 12. mmm(1), mm(2), m(4), 1(8); 13. 1(3); 14. 3(1), 1(3); 15. 4/m(1), 2/m(2), 4(2), 2(4), m(4), 1(8); 16.  $\overline{4}$ (1), 2(2), 1(4); 17. 2(3), 1(6); 18. 3(2), 1(6); 19.  $\overline{6}$ (1), 3(2), m(3), 1(6); 20. 6(1), 3(2), 2(3), 1(6)

**180.**

$m\bar{3}m(2)$ ; 1.  $4/m\bar{m}m(2) - I4/m\bar{m}m$ ;  
2.  $\bar{3}m(1) - R\bar{3}m$ ; 3.  $mmm(4) - Fmmm$

**181.**

I -  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ; F -  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ ,  $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ ,  $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ; A -  $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ;  
B -  $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ ; R -  $\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3}$ ,  $\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{2}{3}$ ; C -  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$

**182.**

1 -  $AB_4, 1$ ; 2 -  $A_3B, 2$ ; 3 -  $A_3B_2, 2$ ;  
4 -  $A_2B_3, 1$ ; 5 -  $AB, 4$

**183.**

1 -  $P6/mmc$ ; 2 -  $P6/mmm$

**184.**

$I\bar{4}$

**185.**

$I4/m\bar{m}m$ ;  $Z = 4$

**186.**

$Pmmm$ ,  $Z = 1$

**187.**

$P\bar{6}$

**188.**

(0.45, 0.35, 0.05)

**189.**

$(y/2 + z/2, x/2 + z/2, x/2 + y/2)$

**190.**

$$1. M = \begin{vmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{vmatrix};$$

$$\Delta = 2; (M')' = \begin{vmatrix} -1/2 & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & -1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 & -1/2 \end{vmatrix};$$

$$M' = \begin{vmatrix} -1/2 & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & -1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 & -1/2 \end{vmatrix}$$

$$2. M = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 1 & 2 & 0 \\ 0 & 2 & 1 \end{vmatrix};$$

$$\Delta = 4; (M')' = \begin{vmatrix} 1/2 & -1/4 & 1/2 \\ 1/2 & 1/4 & -1/2 \\ -1/2 & 1/4 & 1/2 \end{vmatrix};$$

$$M' = \begin{vmatrix} 1/2 & 1/2 & -1/2 \\ -1/4 & 1/4 & 1/4 \\ 1/2 & -1/2 & 1/2 \end{vmatrix}$$

$$3. M = \begin{vmatrix} 2 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 2 \\ 2 & 0 & 2 \end{vmatrix};$$

$$\Delta = 8; (M')' = \begin{vmatrix} 1/4 & 1/2 & -1/4 \\ 1/4 & 1/2 & 1/4 \\ 1/4 & -1/2 & 1/4 \end{vmatrix};$$

$$M' = \begin{vmatrix} 1/4 & 1/4 & 1/4 \\ 1/2 & 1/2 & -1/2 \\ -1/4 & 1/4 & 1/4 \end{vmatrix}$$

$$4. M = \begin{vmatrix} 0 & 2 & 1 \\ 1 & 0 & 2 \\ 2 & 1 & 0 \end{vmatrix};$$

$$\Delta = 9; (M')' = \begin{vmatrix} -2/9 & 4/9 & 1/9 \\ 1/9 & -2/9 & 4/9 \\ 4/9 & 1/9 & -2/9 \end{vmatrix};$$

$$M' = \begin{vmatrix} -2/9 & 1/9 & 4/9 \\ 4/9 & -2/9 & 1/9 \\ 1/9 & 4/9 & -2/9 \end{vmatrix}$$



$$5. M = \begin{vmatrix} 2 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 3 \end{vmatrix};$$

$$\Delta = 7; (M^{-1})' = \begin{vmatrix} 3/7 & 1/7 & -1/7 \\ -3/7 & 6/7 & 1/7 \\ 1/7 & -2/7 & 2/7 \end{vmatrix};$$

$$M^{-1} = \begin{vmatrix} 3/7 & -3/7 & 1/7 \\ 1/7 & 6/7 & -2/7 \\ -1/7 & 1/7 & 2/7 \end{vmatrix}$$

$$6. M = \begin{vmatrix} 0 & 2 & 2 \\ 2 & 0 & 2 \\ 2 & 2 & 0 \end{vmatrix};$$

$$\Delta = 16; (M^{-1})' = \begin{vmatrix} -1/4 & 1/4 & 1/4 \\ 1/4 & -1/4 & 1/4 \\ 1/4 & 1/4 & -1/4 \end{vmatrix};$$

$$M^{-1} = \begin{vmatrix} -1/4 & 1/4 & 1/4 \\ 1/4 & -1/4 & 1/4 \\ 1/4 & 1/4 & -1/4 \end{vmatrix}$$

$$7. M = \begin{vmatrix} 2 & 0 & 2 \\ 2 & 4 & 0 \\ 0 & 4 & 2 \end{vmatrix};$$

$$\Delta = 32; (M^{-1})' = \begin{vmatrix} 1/4 & -1/8 & 1/4 \\ 1/4 & 1/8 & -1/4 \\ -1/4 & 1/8 & 1/4 \end{vmatrix};$$

$$M^{-1} = \begin{vmatrix} 1/4 & 1/4 & -1/4 \\ -1/8 & 1/8 & 1/8 \\ 1/4 & -1/4 & 1/4 \end{vmatrix}$$

и т.д.

**191.**

1.  $\Delta = 2$ ; 2.  $\Delta = 4$ ; 3.  $\Delta = 2$ ; 4.  $\Delta = 2$ ;  
5.  $\Delta = 3$ ;

**192.**

1.  $I \rightarrow P$ ; 2.  $P \rightarrow C$ ; 3.  $H \rightarrow O$ ; 4.  $P \rightarrow I$ ;  
5.  $P \rightarrow F$ ; 6.  $F \rightarrow P$ ; 7.  $O \rightarrow H$ ; 8.  $R \rightarrow H$ ;  
9.  $C \rightarrow P$ ; 10.  $H \rightarrow R$

**193.**

$$M = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1/2 & 0 & 1/2 \end{vmatrix};$$

$\Delta = 1/2$ ; (010), (22 $\bar{1}$ ), (110), ( $\bar{1}$ 02);  
[102];

**194.**

$M = 1/2 \ 1/2 \ 0 / -1/2 \ 1/2 \ 0 / 001$ ; (114), (101),  
(112), (110) и [221]

**195.**

$M = 110 / \bar{1}10 / 001$ ; (112), (201),  
(111), (110) и [111]

**196.**

$M = \bar{1}0\bar{1} / 0\bar{1}0 / 001$ ; ( $\bar{1}$ 01), ( $0\bar{1}$ 1),  
( $\bar{1}$   $\bar{2}$ 1)

**197.**

(123), ( $\bar{1}$ 00), ( $0\bar{1}$ 0)

**198.**

( $\bar{1}$ 23) та [321]

**199.**

$M^{-1} = 1 \ 0 \ \bar{1} / \bar{1} \ \bar{2} \ 1 / \bar{3} \ 0 \ \bar{3}$ ;  $\Delta = 1/12$  и 12;  
( $M^{-1}$ )' =  $1 \ \bar{1} \ \bar{3} / 0 \ \bar{2} \ 0 / \bar{1} \ 1 \ \bar{3}$ ;  
( $\bar{1} \ \bar{1} \ \bar{9}$ ) и [601]; (5  $\bar{1} \ \bar{2} \ \bar{7}$ ) и [ $\bar{1} \ \bar{1} \ \bar{2}$ ]

**200.**

(001), (010), (101), ( $\bar{1}$  01), [010], [100]

**201.**

3(хуз); кубический кристалл

202.

не изменится

203.

$$a' = a \sqrt{2/4}; c' = c; V' = a^2 c / 8$$

204.

1-ReO<sub>3</sub>; 2-W; 3-CsCl; 4-W; 5-AlB<sub>2</sub>;  
6-C(лонд.); 7-ZnS(вюрт.); 8-MgCu<sub>2</sub>;  
9-NaCl; 10-Cu; 11-ZnS(вюрт.); 12-CsCl;  
13-CsCl; 14-α-Po; 15-Cu<sub>2</sub>O; 16-Cu<sub>3</sub>Au;  
17-CO<sub>2</sub>; 18-ZnS(сф.); 19-C(алм.);  
20-CaF<sub>2</sub>; 21-BiF<sub>3</sub>; 22-NaCl; 23-α-Po;  
24-FeS<sub>2</sub>(пир.); 25-Cu; 26-C(алм.); 27-Cu;  
28-Cu; 29-C(лонд.); 30-Mg; 31-α-Po;  
32-α-Po; 33-Ni<sub>2</sub>In; 34-CdI<sub>2</sub>; 35-C(алм.);  
36-BiF<sub>3</sub>; 37-ZnS(сф.); 38-Cu; 39-α-Po;  
40-AuBe<sub>5</sub>; 41-C(алм.); 42-Cu; 43-Cu;  
44-NaCl; 45-NiAs; 46-ZnS(сфал.); 47-  
Cu; 48-CaCu<sub>5</sub>; 49-Mg; 50-α-Po; 51-NaCl;  
52-α-Po; 53-ZnS(сф.); 54-CaF<sub>2</sub>; 55-Cu;  
56-Cu; 57-MgCu<sub>2</sub>; 58-MgZn<sub>2</sub>;  
59-ZnS(сф.); 60-MgCu<sub>2</sub>; 61-C(алм.).

205.

№	Сингония	Z	кч	КМ
1	куб	1	6	октаэдр
2	куб	2	8	куб
3	куб	4	12	кубооктаэдр
4	гекс	2	12	гекс.кубооктаэдр
5	куб	8	4	тетраэдр
6	гекс	4	3	треугольник
7	гекс	4	4	тетраэдр
8	триг	6	3	триг.пирамида
9	ромб	128	2	уголок
10	триг	3	2	уголок
11	ромб	8	1	-
12	куб	1	8,8	куб
13	куб	4	6,6	октаэдр

14	куб	4	4,4	тетраэдр
15	гекс	2	4,4	тетраэдр
16	гекс	2	6,6	октаэдр, триг. пирамида
17	куб	8	8,8	куб
18	тетр	1	8,8	тетр.пирамида
19	гекс	2	3,3	треугольник
20	куб	2	2,4	гантель, тетраэдр
21	гекс	4	1,2	гантель
22	гекс	2	5,12	триг.бипирамида, гекс.пирамида
23	триг	1	6,3	октаэдр, тригон. пирамида
24	гекс	3	6,3	октаэдр, тригон. пирамида
25	куб	4	8,4	куб, тетраэдр
26	куб	4	4,8	тетраэдр, куб
27	куб	4	6,3	октаэдр, треугольник
28	гекс	1	12,6	гекс.призма, тригон.призма
29	куб	8	12,12	лавес.полиэдр, икосаэдр
30	тетр	2	6,3	октаэдр, треугольник
31	куб	4	2,1	гантель
32	куб	4	8,6	куб, тетраэдр
33	куб	1	12,12	кубооктаэдри
34	куб	1	6,2	октаэдр, гантель
35	тетр	4	4,4,4	тетраэдры
36	куб	1	12,6,2	кубооктаэдр, октаэдр, гантель
37	куб	8	4,6,4	тетраэдр, октаэдр, тетраэдр

206.

1 – 4; 2 – 9; 3 – 6; 4 – 12; 5 – 8; 6 – 8;  
7 – 5; 8 – 15

207.

1 и 4; 2 и 3

208.

1 – 52,3%; 2 – 68.1%; 3 – 60.5%;  
4 – 74%; 5 – 74%; 6 – 34%

209.

1 - 1; 2 - 1; 3 - 2; 4 - 2; 5 - 4; 6 - 4; 7 - 9

210.

Четверть

211.

$A_9B_2C_7$

212.

$x = 3$

213.

А заполняют  $1/8$  тетраэдрических, В -  $1/2$  октаэдрических пустот

214.

$A_9B_8C_{12}$

215.

12 и 5

216.

1 и 2

217.

$y = 2$

218.

$y = 1$

219.

$AB_2$ ;  $Z = 2$ ; структура слонстая

220.

$Al_2O_3$

221.

$\alpha$ -Fe (W), 8, куб

222.

$AC_{12}$ ,  $BC_6$ ,  $CB_2$ ,  $CaTiO_3$

223.

Ромбическая, тетрагональная, кубическая

224.

1. В - в центрах ребер,  $kч = 6$  - октаэдр;  
2. В - в центрах граней,  $kч = 12$  - кубооктаэдр;  
3. В - в центре объема,  $kч = 8$ , куб

225.

$2.60 \text{ г/см}^3$

226.

1.56

227.

$4.08 \text{ г/см}^3$

228.

$4.38 \text{ г/см}^3$

229.

$3.10 \text{ г/см}^3$

	230.		241.
	9.1 г/см <sup>3</sup>	x = 6	
	231.		242.
	Сулема	x = 12	
	232.		243.
	Кубическая	45.5 Å <sup>3</sup> , 1.55 Å	
	233.		244.
	C <sub>30</sub> H <sub>62</sub>	5.5 Å, 2.38 Å	
	234.		245.
	CuCl <sub>2</sub>	2.36 Å	
	235.		246.
	KNO <sub>3</sub>	5.64 Å, 2.82 Å	
	236.		247.
	C <sub>6</sub> HBr <sub>5</sub>	3.75 Å, 2.65 Å	
	237.		248.
	CuBr <sub>2</sub>	13.45 Å, 1.24 г/см <sup>3</sup>	
	238.		249.
	6	1. 4 2. 2 3. 2	
	239.	4. 2 5. 4 6. 4	
	2		
	240.		250.
	4	α - 7.60, γ - 7.75 г/см <sup>3</sup>	

251.

1 - 2.91; 2 - 5.10; 3 - 3.63; 4 - 4.04;  
5 -  $a = 3.20$ ,  $c = 5.20$ ; 6 -  $a = 2.26$ ,  $c = 3.54$ ;  
7 - 4.; 8 - 4.; 9 - 5.58; 10 - 4.2; 11 - 5.47;  
12 - 6.95; 13 - 7.34; 14 - 3.56

252.

La:  $a = 3.74$ ,  $c = 12.23$ ; Sm:  $a = 3.62$ ,  
 $c = 26.64 \text{ \AA}$

253.

8.79 \AA

254.

1.30 \AA; 4.07 г/см<sup>3</sup>

255.

W; 0.97 г/см<sup>3</sup>

256.

2.58 и 2.37 г/см<sup>3</sup>

257.

$\gamma$ - или смесь 2:1

258.

$\alpha$ -Ti

259.

3.54 г/см<sup>3</sup> для обоих

260.

1.28 и 1.44 \AA

261.

1.19 \AA

262.

1 - 0.6; 2 - 0.5; 3 - 0.67; 4 - 0.69; 5 - 0.68

263.

0.70 и 0.54

264.

1.5 г/см<sup>3</sup>

265.

1.13 г/см<sup>3</sup>

266.

0.89

267.

1 - cF4; 2 - cI2; 3 - hP2; 4 - cF8; 5 - hP4;  
6 - cP12; 7 - tI6

268.

1 - NaCl, CaC<sub>2</sub>, FeS<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>; 2 - C,  
ZnS - алмаз - сфалерит, лонсдейлит - вюр-  
тцит; 3 - CsCl, W; 4 - Cu, CO<sub>2</sub>; 5 - NiAs,  
CdI<sub>2</sub>, Ni<sub>2</sub>In; 6 - CaF<sub>2</sub>, BiF<sub>3</sub>; 7 - AlB<sub>2</sub>, CaCu<sub>5</sub>,  
MgZn<sub>2</sub>; 8 - MgCu<sub>2</sub>, AuBe<sub>5</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; 9 - C,  
ZnS, CuFeS<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>FeSnS<sub>4</sub>; 10 - Po, Cu<sub>3</sub>Au

269.

Zn, Cd, Hg, Ga, In, Sn, Mn

270.

C, Si, Ge, Sn, P, As, Sb, S, Se, Te, I<sub>2</sub>

271.

2- и 3 - слойные пакеты

272.

3-, 2- и 4 -слойные структуры

273.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>2</sub>As<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

274.

$$t = (r_A + r_O) / (r_B + r_O) \sqrt{2}$$

275.

AB<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>

276.

MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

277.

C- ZnS - CuFeS<sub>2</sub> - Cu<sub>2</sub>FeSnS<sub>4</sub>; κч = 4

278.

$$\gamma(\gamma') = p/(n+m)$$

279.

1 - C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>; 2 - C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>; 3 - C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>; C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>

280.

Нематики, смектики, холестерики, дискотики

281.

NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> - CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, PbF<sub>2</sub> - BiF<sub>3</sub>; кварц-кристобалит-тридимит; SiC, ZnS, CdI<sub>2</sub>,

282.

Направление, которое в данном кристалле не имеет себе равных

283.

- 1) - ∞, пьезоэлектрик
- 2) - ∞ 2, оптически активный анизотропный кристалл
- 3) - ∞ /m, поле постоянного магнита
- 4) - ∞ m, однородное электрическое поле
- 5) - ∞ /mm, одноосное механическое сжатие
- 6) - ∞ ∞, оптически активный изотропный кристалл
- 7) - ∞/ ∞ m, однородный разогрев, гидростатическое сжатие

284.

1, 2, 3, 4, 6, m, mm2, 3m, 4mm, 6mm

285.

222, 32,  $\bar{4}$ , 422,  $\bar{4}2m$ ,  $\bar{6}$ , 622,  $\bar{6}m2$ , 23, 432,  $\bar{4}3m$

286.

$\bar{1}$ , 2/m, mmm,  $\bar{3}$ ,  $\bar{3}m$ , 4/m, 4/mmm, 6/m, 6/mmm, m3, m3m

287.

1, 2, 222, 3, 32, 4, 422, 6, 622, 23, 432

288.

Максимальная симметрия, совместимая с наличием явления

289.

Нет. Принцип Неймана - основной закон кристаллофизики

290.

Кристалл под внешним воздействием обладает теми элементами симметрии, которые являются общими как для кристалла в отсутствие воздействия, так и для самого воздействия;  $4/m\bar{3}m + \infty m = 4m\bar{3}m$

291.

Тензор - оператор преобразования свойств кристалла при реализации в нем явления

292.

Ранг тензора показывает число индексов, которые могут принимать значения от 1 до 3;  $3^n$  компонент

293.

1 - сфера; 2 - эллипсоид вращения; 3 - трехосный эллипсоид

294.

Куб. - не изменится; серднесим. - эллипсоид вращения; низкосим. - трехосный эллипсоид

295.

3, 4, 6,  $3m$ ,  $4m\bar{3}m$ ,  $6m\bar{3}m$ ; нет

296.

Все направления в кристаллах - симметрично-равные, а особенные полярные отсутствуют

297.

Пирамиды всех симметрий

298.

Потому что все ацентричные классы за исключением 432 - пьезоактивны, но среди них пиреоактивны только 10 классов с особенными полярными направлениями

299.

1 - пьезоэффект и оптическая активность; 2 - а - никакими, б - пьезо-, опт-акт., в - пиро-, пьезо-, г - пьезо-; 3. д - никакими, е - никакими, ж - пьезо-, з - пиро-, пьезо-, и - никакими, к - пьезо-, опт.-акт.

300.

Использовать таблицу свойств кристаллов соответствующих симметрий

301.

Симметрия 222,  $32$ ,  $23$

302.

1 - неактивный вообще; 2 - пиро- не эффективный; 3 - одновременно пиро- и пьезоактивный

303.

23

304.

3, 4, 6

305.

23; 432

306.

32, 422, 622

307.

У них все пьезомодули имеют нулевые значения

308.

Потому что у них одинаковый отклик на направленное механическое воздействие

309.

Матрица пьезомодулей ромбического кристалла имеет 3 разные значения -  $d_{14}$ ,  $d_{25}$ ,  $d_{36}$ , тетрагонального - два -  $d_{14}$  и  $d_{36}$ , кубического - один -  $d_{14}$

310.

Нормально осям 2; нет

311.

$[hkl]$

312.

Симметрия сжатия  $\infty/m\bar{3}m$ ; 1 - 4/ $m\bar{3}m$ , 2 -  $\bar{3}m$ , 3 -  $m\bar{3}m$ , 4 - 2/ $m$

313.

Кристалл получит симметрию  $mm2$ , - пьезоэффект возможен

314.

1 - кристалл симметрии  $4mm$  имеет оптическую индикатрису в виде эллипсоида вращения;

2 - кристалл симметрии  $3m$  имеет оптическую индикатрису в виде эллипсоида вращения;

3 - кристалл симметрии  $mm2$  имеет оптическую индикатрису в виде трехосного эллипсоида;

4 - кристалл симметрии  $m$  имеет оптическую индикатрису в виде трехосного эллипсоида

315.

$a - mm2$ ;  $b - m$ ;  $c - 2$

316.

1 - останется старая; 2 -  $m$

317.

$[\bar{1} \ 2 \ \bar{1} \ 0]$ ,  $[10 \ \bar{1} \ 0]$ ,  $[hki0]$

318.

1 -  $\infty m$ ; 2 -  $\infty/m$ ; 3 -  $\infty/m\bar{3}m$ ; 4 -  $\infty/m\bar{3}m$ ; 5 -  $\infty/\infty m$ ; 6 -  $\infty 2$

319.

Нет - ТГ будет 222; да - ТГ будет 2

320.

2; 2; 2; 1



321.

A -  $m\bar{3}m$ :  $4mm$ ,  $3m$ ,  $mm2$ ,  $m$ ,  $1$ ;  $m\bar{3}$ :  $mm2$ ,  $3m$ ,  $m$ ,  $m$ ,  $1$ ;  $\bar{4}$   $3m$ :  $mm2$ ,  $3m$ ,  $m$ ,  $1$ ,  $1$ ;  $432$ :  $4$ ,  $3$ ,  $2$ ,  $1$ ,  $1$ ;  $23$ :  $2$ ,  $3$ ,  $1$ ,  $1$ ,  $1$ .

Б -  $6/mmm$ :  $6mm$ ,  $mm2$ ,  $mm2$ ,  $m$ ,  $1$ ;  $6/m$ :  $6$ ,  $m$ ,  $m$ ,  $m$ ,  $1$ ;  $622$ :  $6$ ,  $2$ ,  $2$ ,  $1$ ,  $1$ ;  $\bar{6}$   $m2$ :  $3m$ ,  $m$ ,  $mm2$ ,  $m$ ,  $1$ ;  $\bar{6}$ :  $3$ ,  $m$ ,  $m$ ,  $1$ ,  $1$ ;  $\bar{3}$   $m$ :  $3m$ ,  $2$ ,  $m$ ,  $1$ ,  $1$ ,  $1$ ;  $\bar{3}$ :  $3$ ,  $1$ ,  $1$ ,  $1$ ,  $1$ ;  $32$ :  $3$ ,  $1$ ,  $2$ ,  $1$ ,  $1$ ;

В -  $4/mmm$ :  $4mm$ ,  $mm2$ ,  $mm2$ ,  $m$ ,  $1$ ;  $4/m$ :  $4$ ,  $m$ ,  $m$ ,  $m$ ,  $1$ ;  $422$ :  $4$ ,  $2$ ,  $2$ ,  $1$ ,  $1$ ;  $\bar{4}$   $2m$ :  $mm2$ ,  $2$ ,  $m$ ,  $1$ ,  $1$ ;  $\bar{4}$ :  $2$ ,  $1$ ,  $1$ ,  $1$ ,  $1$ ;

Г -  $mmm$ :  $mm2$ ,  $mm2$ ,  $mm2$ ,  $m$ ,  $1$ ;  $222$ :  $2$ ,  $2$ ,  $2$ ,  $1$ ,  $1$ ;  $2/m$ :  $m$ ,  $2$ ,  $m$ ,  $1$ ,  $1$ ;  $2$ :  $1$ ,  $2$ ,  $1$ ,  $1$ ,  $1$ ;  $m$ :  $m$ ,  $1$ ,  $m$ ,  $1$ ,  $1$ ;  $\bar{1}$ :  $1$ ,  $1$ ,  $1$ ,  $1$ ,  $1$ .

322.

Вдоль главных осей среднесимметричных кристаллов

323.

$[11\bar{2}0]$ ;  $[hki0]$

324.

$3$ ;  $m$

325.

$[0001]$ ,  $[11\bar{2}0]$  или  $[01\bar{1}0]$

326.

$422$ ,  $222$ ,  $3$ ,  $1$ ,  $1$

327.

Ацентричные классы

328.

$1$  -  $2$ ,  $3$ ,  $1$ ,  $1$ ;  $2$  -  $4$ ,  $3$ ,  $2$ ,  $1$ ;  $3$  -  $mm2$ ,  $3m$ ,  $m$ ,  $1$

329.

$\bar{4}$ ,  $\bar{4}$   $2m$

330.

вдоль осей  $2$

331.

$1$ ;  $m$

332.

$222$ ,  $3$ ,  $2$ ,  $1$ ,  $1$  или  $mmm$ ,  $\bar{3}$ ,  $2/m$ ,  $2/m$ ,  $\bar{1}$

333.

$m$ ,  $2$ ,  $m$ ,  $1$

334.

$4mm$ ;  $3m$ ;  $mm2$ ;  $m$

335.

$1$ ,  $2$ ,  $1$ ,  $4$ ,  $2$ ,  $m$ ,  $mm2$ ,  $m$ ,  $4mm$ ,  $mm2$

336.

$\infty m$  или  $\infty/m$

337.

Да:  $mm2$ ,  $mm2$ ,  $mm2$

338.

Да

339.

3 или 2/м

340.

1; м

341.

Нет

342.

См. матрицы пьезомодулей

343.

$d_{14}$

344.

mm2; сфера → трехосный эллипсоид  
класса mm2

345.

$\bar{4}; \bar{4}2m$

346.

Нет

347.

0; 1

348.

11 = 1, 22 = 2, 33 = 3, 23(32) = 4,  
13(31) = 5, 12(21) = 6

349.

Указательная - поверхность концов радиусов-векторов значений свойств во всех направлениях; характеристическая - поверхность концов радиусов-векторов, которые численно равны обратным значениям квадратного корня из величины свойства в этом направлении

350.

Материальные - характеризуют свойства кристалла, полевые - отклик кристалла на воздействие

351.

Очень легкие  $\rho < 1$ , легкие  $\rho = 1-4$ , средние  $\rho = 4-7$ , тяжелые  $\rho = 7-10$ , очень тяжелые  $\rho > 10$ ; влияют - атомная масса, ионные радиусы, кч, валентность партнеров в соединении, плотность упаковки структуры

352.

Способность раскалываться по параллельным плоскостям; совершенная, средняя, несовершенная

353.

Кальцит → флюорит → апатит → полевой шпат → кварц → топаз

354.

Симметричный тензор 2-го ранга

355.

Электропроводность, удельное сопротивление, диэлектрическая проницаемость,

магнитная проницаемость, теплопроводность, тепловое расширение, напряжение гидростатического сжатия, термические напряжения и т.п.; центросимметричные

**356.**

Изменение температуры кристалла в электрическом поле и возникновение электрического поля в кристалле при изменении температуры; указательная поверхность - две сферы, позитивная и негативная, с точкой касания

**357.**

В пирозлектриках в отличие от сегнетоэлектриков электрическим полем невозможно изменить ориентацию диполей

**358.**

В собственных сегнетоэлектриках изменение симметрии при фазовых превращениях всегда является результатом суперпозиции симметрий кристалла и спонтанной поляризации; несобственные - имеют фазовые переходы из полярной группы в полярную, и спонтанная поляризация в них не является параметром перехода

**359.**

Такое состояние кристаллической структуры, в котором в одном из направлений кристалла трансляционная симметрия неопределенна, и в этом направлении параметр решетки, не кратный таковому парафазы, изменяется в зависимости от термодинамических параметров

**360.**

Эффект возникновения электрических зарядов на противоположных гранях кристалла в зависимости от приложенного к нему механического напряжения; тензор третьего ранга с нормальной и сдвиговой частями; эффект возникает во всех ацентричных кристаллах за исключением симметрии 432

**361.**

Обратный пьезоэффект - механическая деформация кристалла в электрическом поле, причем смена направления поля изменяет на противоположный знак деформации кристалла; характерен только для ацентричных кристаллов. Описывается тензором 3 ранга. Электрострикция - деформация кристалла, пропорциональная квадрату напряженности приложенного поля, которая не изменяется при изменении направления поля; характерна для кристаллов всех симметрий. Описывается тензором 4 ранга.

**362.**

Это направления образующих конуса вдоль пересечения «негативной» и «позитивной» частей эллипсоида характеристической поверхности тензора тепловых деформаций

**363.**

Для слоистых и цепочечных; кристаллического

**364.**

Это величина, обратно пропорциональная скорости распространения в нем света

**365.**

см; мм<sup>2</sup>

**366.**

Не обладает двупреломлением

**367.**

Волновая - поверхность концов радиусов-векторов скоростей распространения луча света в кристалле из точечного источника; оптическая индикатриса — поверхность радиусов-векторов значений показателей преломления из одного общего источника; форма обеих - эллипсоид для некубических, или сфера для кубических кристаллов

**368.**

Оптически положительный кристалл имеет показатели преломления  $n_e > n_o$  (кварц) - индикатриса вытянутая; оптически отрицательный кристалл имеет показатели преломления  $n_e < n_o$  (кальцит) - индикатриса сплюснутая. В направлении вдоль оптических осей индикатриса имеет круговое сечение

**369.**

Блеском называется отражательная способность вещества, по формуле Френеля  $R = (n-1)^2 / (n+1)^2$ ; в зависимости от значений  $R$  различают блески - стеклян-

ный, полуметаллический, металлический, алмазный. Кристаллы с совершенной спайностью обладают перламутровым блеском, с неровным изломом - жирным, волокнистые агрегаты часто характеризуются шелковистым блеском

**370.**

Это анизотропия поглощения кристаллом плоско поляризованного света; - для некубических кристаллов

**371.**

Явление равенства показателя преломления первичного светового луча с частотой  $\omega$  и показателя преломления сгенерированного волной поляризации вторичного светового луча с удвоенной частотой  $2\omega$ , вследствие чего на выходе из кристалла эти два луча интерferируют. Условием волнового синхронизма является равенство

$$n_o^\omega = n_e^{2\omega}$$

**372.**

Тензор 3 ранга; все пьезоактивные кристаллы

**373.**

Это деформация оптической индикатрисы под действием электрического поля; линейный ЭОЭ проявляется только в ацентричных кристаллах и описывается тензором 3 ранга; квадратичный ЭОЭ могут проявлять кристаллы всех симметрий, описывается тензором 4 ранга

374.

Показатель акустооптической эффективности  $M_2 = p^6 \rho^2 / \rho V^3$ , как видно из формулы, пропорционален значениям показателя преломления и упругооптических констант и обратно пропорционален плотности и скорости распространения звука в кристалле

375.

Это изменение оптических свойств кристалла под действием механических напряжений

376.

Соединения, у атомов компонентов которых нехватает емкости  $sp^3$  орбиталей для всех валентных электронов, и тогда избыточные электроны размещаются на несвязывающих орбиталях

377.

Коэффициент дефицитности показывает соотношение несвязывающих и связывающих валентных электронов атомов, а коэффициент избыточности - какую часть составляют свободные  $s$ ,  $p$  - орбитали от их общего количества.

378.

Для соединения  $A_x B_y C_z$   $\gamma = [x e_A + y e_B + z e_C - 4(x + y + z)] / 4(x + y + z) = \text{ВЭК} / 4 - 1$ ;  $\gamma' = [4(x + y + z) - (x e_A + y e_B + z e_C)] / 4(x + y + z) = 1 - \text{ВЭК} / 4$ , где ВЭК - валентная электронная концентрация

379.

Существенно дефицитные материалы - с повышенным содержанием электроотрицательного компонента в составе - обладают повышенными значениями характеристик большинства физических свойств

380.

1 -  $\text{InAsI}_6$ (0.56), 2 -  $\text{TlBi}_2\text{I}_9$ (0.58),  
3 -  $\text{GaPI}_5$ (0.54), 4 -  $\text{Sn}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (0.31),  
5 -  $\text{InSbI}_6$ (0.56), 6 -  $\text{Sn}_2\text{Te}_3\text{I}_{14}$ (0.63),  
7 -  $\text{PbSeI}_4$ (0.58), 8 -  $\text{Pb}_2\text{BiI}_7$ (0.55),  
9 -  $\text{Sn}_2\text{SbI}_7$ (0.55), 10 -  $\text{GeAs}_2\text{I}_{10}$ (0.62),  
11 -  $\text{GeS}_2\text{I}_6$ (0.61), 12 -  $\text{P}_2\text{S}_5\text{I}_{15}$ (0.62),  
13 -  $\text{As}_2\text{S}_3\text{I}_9$ (0.62), 14 -  $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{I}_9$ (0.62),  
15 -  $\text{Sn}_2\text{Sb}_5\text{Se}_5$ (0.31),  
16 -  $\text{GeAs}_2\text{Se}_5$ (0.38), 17 -  $\text{Pb}_3\text{P}_2\text{S}_8$ (0.35),  
18 -  $\text{Sn}_2\text{As}_2\text{Se}_5$ (0.33), 19 -  $\text{GeAs}_2\text{S}_5$ (0.38),  
20 -  $\text{Sn}_2\text{P}_6\text{Se}_7$ (0.43), 21 -  $\text{Ge}_2\text{P}_2\text{Se}_3$ (0.29),  
22 -  $\text{Sn}_2\text{As}_2\text{S}_7$ (0.36), 23 -  $\text{Sn}_2\text{Sb}_2\text{S}_7$ (0.36),  
24 -  $\text{Ge}_2\text{P}_2\text{S}_9$ (0.38), 25 -  $\text{GaPS}_2$ (0.25)

381.

-, +, +, -

382.

Ni, Fe, Mn, V, Zr

383.

+, +, -, +

384.

$$2a \sin \theta = \lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

385.

$$a = d\sqrt{\Sigma}; (\Sigma = h^2 + k^2 + l^2)$$

386.

$$a, a/\sqrt{3}, a/2, a/\sqrt{8}$$

387.

$$3, 3, 2, 2/\sqrt{3}$$

388.

$$\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}, \sqrt{3}/\sqrt{4}$$

389.

$$\sqrt{\Sigma} < 2a/\lambda$$

390.

$$7$$

391.

Число фаз в образце, размер ячейки, тип структуры, вид излучения, фильтрация излучения, тип камеры.

392.

$$a-10; b-5; c-4; d-3$$

393.

1-8, 2-7, 3-6, 4-5, 5-3, 6-3, 7-6, 8-5, 9-5, 10-4, 11-3, 12-2, 13-24, 14-21, 15-19, 16-16, 17-11, 18-9

394.

$$2, 1, 2, 2$$

395.

1-4.050-F; 2-3.615-F; 3-3.147-I; 4-3.164-I; 5-5.019-I; 6-3.533-F; 7-4.118-P; 8-5.640-F; 9-4.211-F; 10-5.935-F; 11-5.423-F; 12-6.082-F; 13-4.629-F; 14-4.263-P; 15-5.462-F; 16-7.135-F; 17-6.583-F; 18-8.070-F

397.

Смесь  $\alpha$ -Fe,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

400.

$$6.031 \text{ \AA}$$

401.

$$4.87 \text{ \AA}$$

402.

1-2.861; 2-3.63; 3-4.328; 4-4.673; 5-4.16; 6-4.40; 7-4.456; 8-10.638; 9-4.240; 10-4.67; 11-4.28; 12-4.41; 13-4.14; 14-4.307; 15-4.177; 16-4.81; 17-5.07; 18-5.696; 19-5.411; 20-5.686; 21-4.86; 22-5.224; 23-10.09; 24-5.56; 25-8.391; 26-8.08; 27-8.117; 28-8.348; 29-8.271; 30-8.51; 31-11.46; 32-11.53; 33-11.62; 34-12.00; 35-11.85; 36-12.05 \AA

403.

$$2/m$$

404.

1-6/mmm; 2-m3m; 3-4/mmm; 4-m3m; 5-m3; 6-m3m; 7- $\bar{3}$  m; 8-mmm; 9-m3; 10-4/mmm; 11-6/mmm; 12-m3m

405.

6/ммм; 4/ммм;  $\bar{6}m2$ ; ммм или  $m\bar{3}$

406.

Тип решетки Бравэ

407.

Плоскости скользящего отражения  
а, b, c, n, d

408.

Винтовые оси симметрии

409.

59

410.

а - I; б - C; в - B; г - A, д - F; е - R

411.

$T = n\lambda / \sin \mu$

412.

Стр. типы: 1 - CsCl; 2 - NaCl (галит);  
3 - ZnS (сфалерит); 4 - ZnS (вюртцит);  
5 - NiAs; 6 - CdI<sub>2</sub>; 7 - CdCl<sub>2</sub>; 8 - Ni<sub>2</sub>In; 9 - NaPt;  
10 - Cu<sub>3</sub>Au; 11 - CuAu; 12 - Cu<sub>2</sub>O (куприт);  
13 - CaF<sub>2</sub> (флюорит); 14 - BiF<sub>3</sub>; 15 - FeS<sub>2</sub>  
(пирит); 16 - CaC<sub>2</sub>; 17 - MoS<sub>2</sub> (молибденит);  
18 - CaCl<sub>2</sub>; 19 - AlB<sub>2</sub>; 20 - MgCu<sub>2</sub>; 21 - TiO<sub>2</sub>  
(рутил); 22 - TaB; 23 - CaB<sub>6</sub>; 24 - CaTiO<sub>3</sub>  
(перовскит); 25 - MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (шпинель);  
26 - CuFeS<sub>2</sub> (халькопирит); 27 - K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>;  
28 - K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>; 29-30 (собственный); 31 - Mn-  
Cu<sub>2</sub>Al.

Навчальне видання

**Ю. В. Ворошилов, В. І. Павлишин**

**ОСНОВИ КРИСТАЛОГРАФІЇ  
ТА КРИСТАЛОХІМІЇ.  
РЕНТГЕНОГРАФІЯ КРИСТАЛІВ**

*Підручник*

(російською мовою)

Керівник видавничих проектів *Кривенко О. А.*  
Оригінал-макет виготовлено видавництвом ТОВ «КНТ»  
Комп'ютерне верстання *Казьміної Є. І.*  
Художнє оформлення обкладинки *Казьміної Є. І.*

Підписано до друку 18.11.2010 р.  
Гарнітура Literatimpauc. Формат 60х84 1/16.  
Папір офсетний. Друк офсетний.  
Обл.-видав. арк. 27,04. Умов. друк. арк. 25,14.  
Тираж 1000 (1-й завод 1—500) пр. Замовлення №

**Видавництво «КНТ»**

04210, м. Київ, просп. Героїв Сталінграда, 8, корп. 8, оф. 1.  
Тел./факс (044) 581-21-38, 331-91-53.  
E-mail: knt2012@ukr.net, веб-сайт: www.knt.net.ua  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи: ДК № 581 від 03.08.2001

Друк:



Министерство образования и науки Украины  
Институт телекоммуникаций и глобального информационного  
пространства НАН Украины

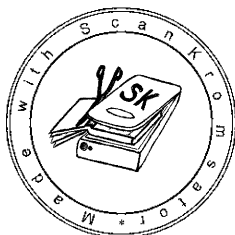
Ю. В. Ворошилов, В. И. Павлишин

# **ОСНОВЫ КРИСТАЛЛОГРАФИИ И КРИСТАЛЛОХИМИИ. РЕНТГЕНОГРАФИЯ КРИСТАЛЛОВ**

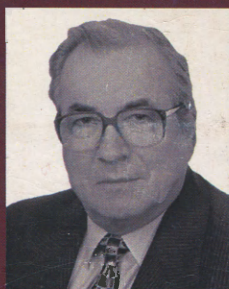
*Учебник*

*Ответственный редактор  
Член-корреспондент НАН Украины  
С. А. Довгий*

*Утверждено Министерством образования и науки Украины  
как учебник для студентов геологических, горных, физических  
и химических специальностей высших учебных заведений*



Киев  
КНТ  
2011



### ВОРОШИЛОВ ЮРИЙ ВИТАЛЬЕВИЧ

Выпускник геологического факультета Львовского национального университета имени Ивана Франко (1960) — один из ведущих руководителей Закарпатской научной школы химии полупроводников и электронных материалов. Автор более 300 публикаций, в том числе 4 монографий, 6 учебников и учебных пособий, 10 патентов на изобретения; научно обосновал правило обусловленности перспективности материалов для электронной техники дефицитностью или избыточностью электронного состояния их соединений, определяемых числовыми коэффициентами. Опыт преподавания курсов кристаллографии, кристаллохимии, минералогии, симметрии и свойств материалов — 10 лет во Львовском им. И. Франко и более 30 лет в Ужгородском национальных университетах (геологический, химический и физический факультеты). Ю. В. Ворошилов — доктор химических наук, профессор, академик АН высшей школы Украины, отличник образования и лауреат государственной премии Украины в области науки и техники.

### ПАВЛИШИН ВЛАДИМИР ИВАНОВИЧ

Окончил Львовский государственный университет имени Ивана Франко (1960). Ныне профессор Киевского национального университета имени Тараса Шевченко, в котором читает основной курс минералогии с основами кристаллографии. Научные исследования охватывают проблемы региональной, генетической и прикладной минералогии. Автор более 500 публикаций, в том числе 18 научных монографий и 5 учебников. Лично и совместно со своим коллективом выполнил фундаментальные исследования минералов из горнорудных районов Украины, обосновал новые генетические типы минеральных образований, усовершенствовал онтогенетический метод минералогии. В. И. Павлишин — доктор геолог-минералогических наук, профессор, Заслуженный деятель науки и техники Украины, академик Академии наук высшей школы Украины, Президент Украинского минералогического общества (1991–2001), почетный член РМО, лауреат премии Н. Островского.

ISBN 978-966-373-656-3



9 789663 736563

