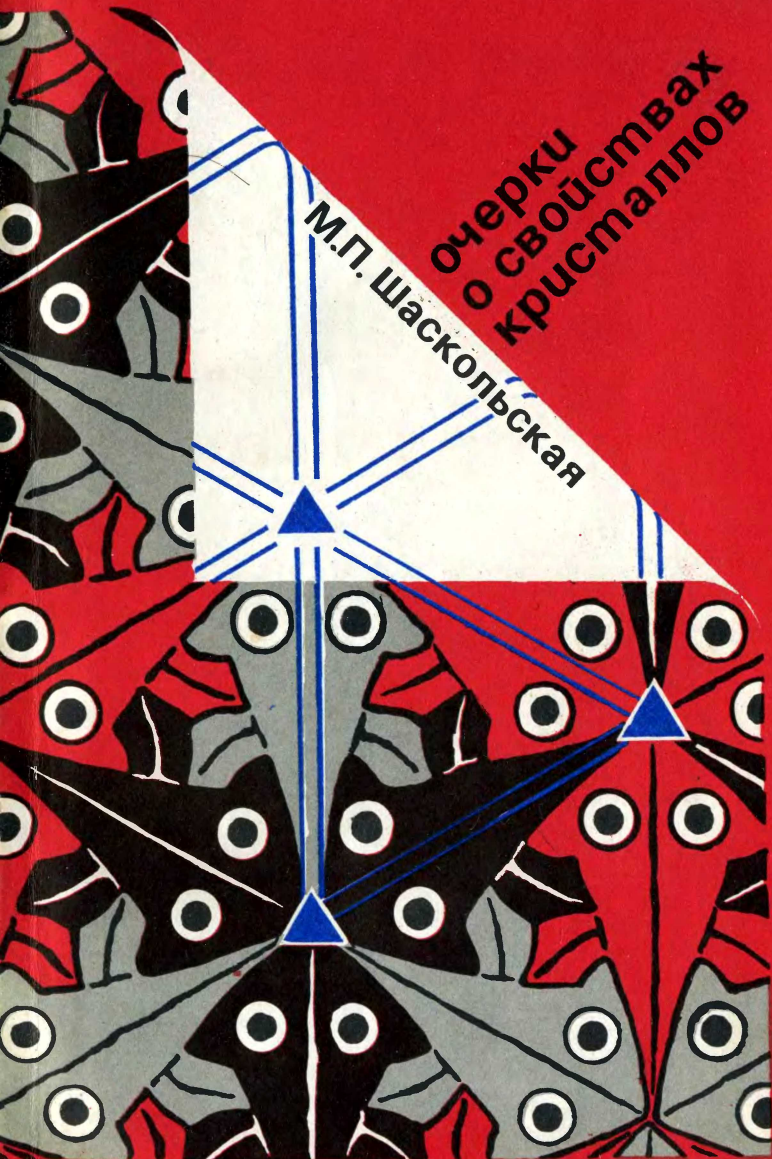


очерки  
о свойствах  
кристаллов

М.П. Шаскольская



**М. П. ШАСКОЛЬСКАЯ**

**ОЧЕРКИ  
О СВОЙСТВАХ  
КРИСТАЛЛОВ**



**МОСКВА «НАУКА»  
ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ  
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ  
1978**



## АННОТАЦИЯ

Книга представляет собой продолжение вышедшей в этом году в том же издательстве книги того же автора «Кристаллы». В «Кристаллах» речь шла в основном о росте кристаллов, природных и синтетических. В «Очерках о свойствах кристаллов» в простой и занимательной форме рассказывается о структуре кристаллов, об их симметрии и о влиянии структуры на физические свойства кристаллов — оптические, электрические, механические и другие.

Рассматриваются физические явления в кристаллах, их многообразные применения в науке и технике. Рассказывается о том, как знание структуры кристаллов позволяет создавать новые вещества с заранее заданными свойствами и как применение этих веществ приводит к появлению и развитию новых отраслей техники.

Книга рассчитана на широкий круг читателей.

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Эта книга тесно связана с недавно вышедшей моей книгой «Кристаллы». Обе они ведут свое начало от книги под тем же названием, задуманной и начатой еще в конце тридцатых годов и издававшейся в 1944 г. (Детгиз) и в 1957 г. (Гостехиздат). Прошедшие с тех пор годы были эпохой бурного развития и расцвета кристаллографии, проникновения кристаллографии во многие области техники, создания промышленности роста и применения кристаллов. Не удивительно поэтому, что при новой переработке книга разрослась и по техническим причинам ее пришлось разделить на две, взаимно переплетающиеся, трудно разделяемые и внутренне единые книги.

Первая книга, «Кристаллы», посвящена в основном росту кристаллов, а здесь мы сосредоточимся на разговоре о свойствах кристаллов.

В тексте много обращений к истории, однако без претензий на исчерпывающее ее изложение. В попытке дать историческую перспективу развития науки о кристаллах даны, конечно, отнюдь не все имена и события. Точно так же не полно изложены и сведения о свойствах кристаллов.

Книга названа очерками именно потому, что здесь даются лишь отдельные черты, беглые зарисовки, рассчитанные на читателя, впервые знакомящегося с прекрасным миром кристаллов.

*М. П. Шаскольская*

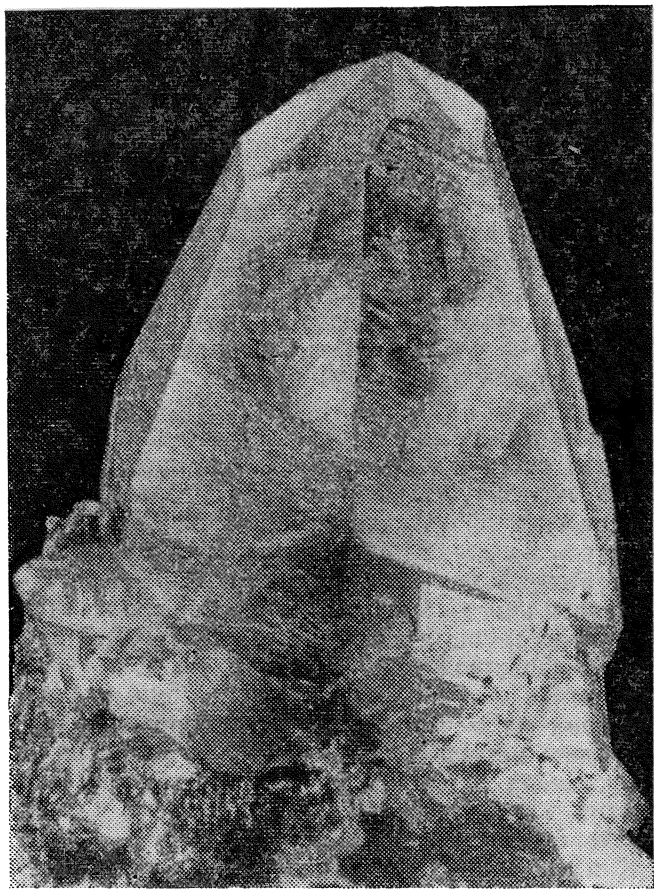


Рис. 1. Природный кристалл кальцита;  $\frac{1}{2}$  натурального размера.

## НАЧНЕМ С НАЧАЛА

Кристаллы — это вещества, в которых составляющие их частицы (т. е. атомы, ионы, молекулы, группы атомов) расположены правильными, симметричными, периодически повторяющимися рядами, сетками, решетками. Кристаллы растут из паров, растворов, расплавов и вырастают они в виде удивительно правильных симметричных многогранников. В земле вырастают кристаллы природных минералов. На заводах



Рис. 2. Природные кристаллы горного хрусталя;  $\frac{1}{4}$  натурального размера.

и в лабораториях выращивают синтетические кристаллы.

Свойства любого вещества зависят не только от его химического состава, но и от его строения, от того, как расположены его атомы. Если нет порядка в атомном строении, если атомы движутся беспорядочно, хаотично, независимо друг от друга, — вещество аморфно, изотропно. Выстроятся те же атомы правильным

строим — перед нами кристалл с его прекрасными геометрическими формами. И даже если какие-то силы помешали кристаллу вырасти в виде многогранника, если мы нарочно вырастили его не многогранным (скажем, как в случае, показанном на рис. 3) или если



Рис. 3. Кристалл хлористого калия весом более 100 кг, выращенный из расплава во Всесоюзном Институте монокристаллов (Харьков). Фото В. И. Горилецкого и Л. Г. Эйдельмана.

мы имеем дело с обломком, крупинкой, песчинкой кристаллического вещества, все равно его атомное строение остается столь же удивительным: строгие, бесконечно уходящие вверх и вниз, вперед и назад, вправо и влево симметрично чередующиеся ряды частиц (см., например, рис. 4).

Представьте себе, что вы оказались в большом концертном зале, где вместе с вами находится несколько сот искусных скрипачей. Каждый скрипач играет на своей скрипке, все они играют одну и ту же мелодию и начинают они все одновременно, но начинают все с разных тактов и каждый, закончив всю пьесу, тотчас же повторяет ее опять с начала. Пусть они самые искусные скрипачи, пусть все они лауреаты международных конкурсов, но все же эффект

будет мало приятным, слышен будет лишь общий гул и гром, бесформенный шум, общая какофония звуков, из которой и самый искусный слух не выделит играемую мелодию.

Вот именно такую «музыку» создают молекулы в газе, жидкости или аморфном твердом теле. Это могут быть и очень своеобразные молекулы — как и очень одаренные скрипачи, — молекулы со сложным и совершенным строением, но в их совместной деятельности каждая мешает другим. И в общем смешении звуков



не выявляется полностью мастерство ни одного скрипача, хотя бы оно было и очень высоким.

А затем представьте себе тех же скрипачей в ансамбле, которым правит искусный дирижер; все глаза устремлены на дирижерскую палочку и каждый взмах его руки отзывается одним и тем же движением каждого из оркестрантов. Вот теперь слышны и ритм, и мелодия, и каждый скрипач играет в лад и в такт с остальными и дирижер взмахом руки вызывает мощные аккорды.

Этой картине отвечает кристалл, в котором атомы колеблются около своих положений равновесия все в лад и в такт, все одинаково. Эта стройность, согласованность обусловлена закономерным внутренним строением кристалла, тем, что между атомами действуют силы связи, тем, что положение и колебания каждого атома согласованы со всеми остальными атомами.

А дирижер? Дирижером этого оркестра атомов становится человек, познающий законы строения кристалла. Как дирижер со своим оркестром вызывает к жизни разные мелодии, так и человек, управляя кристаллом, применяя к нему разные воздействия, выявляет самые различные удивительные физические свойства и явления, которых нет и не может быть в аморфном веществе.

Свойства кристаллов нашли широкое применение в самых различных областях техники: в оптике, акустике, радиоэлектронике и квантовой электронике, в металловедении и металлургии, в химии, в медицине.

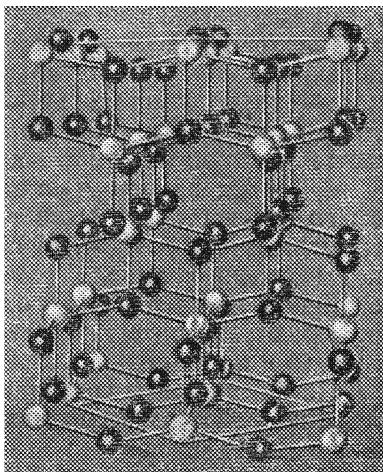


Рис. 4. Модель структуры кристалла анатаза ( $\text{TiO}_2$ ). Светлые шарики изображают атомы титана, черные — атомы кислорода. Надо представлять себе, что атомные ряды тянутся во все стороны бесконечно.

Пожалуй, нет такой области техники, где не применялись бы кристаллы. Более того: многие области техники возникли и развиваются только благодаря использованию удивительных свойств кристаллов.

Из свойств кристалла, бесспорно, самым красивым и самым заметным является его способность приобретать правильную внешнюю форму. Не рука шлифовальщика или гранильщика, не искусство мастера, нет, — силы связи между атомами заставляют частицы в кристалле собираться в кристаллические решетки и вырастать в виде красавцев-многогранников.

С давних времен кристаллы, находимые в земле, вызывают восторг и удивление. А ведь они бывают громадными, в рост человека и больше. Много веков кристаллами называли только тела, имеющие естественную многогранную форму, и полагали, что они рождены какими-то таинственными силами, сотворены готовыми и не меняются далее.

Но постепенно в сознании людей выяснялись идеи, лежащие в основе современной науки о кристаллах. Вот они, эти идеи:

Кристаллы не сотворены готовыми, а *вырастают* в форме многогранников. И характерна для кристалла не сама многогранная форма, не результат роста, а способность кристалла расти в такой форме; эта способность не исчезает, даже если кристаллу не удалось принять многогранную форму.

Внешняя форма — это проявление физических свойств кристалла, а свойства его зависят от закономерного внутреннего строения. Самой основной характерной особенностью кристалла является его внутреннее строение, его закономерная структура.

Вот о том, как развивались эти идеи, и рассказывает предлагаемая книга.

## **АНИЗОТРОПИЯ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ**

Почему кристаллы вырастают многогранными? Потому что скорости роста кристаллов в разных направлениях различны. Если бы они были одинаковыми, кристалл рос бы во все стороны одинаково и вырос бы шаром.

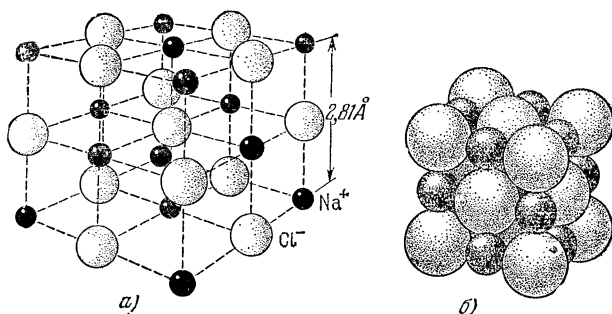


Рис. 5. Схема (а) и модель (б) атомного строения каменной соли ( $\text{NaCl}$ ). Изображена лишь одна ячейка решетки; надо представлять себе, что ряды ионов тянутся во все стороны бесконечно.

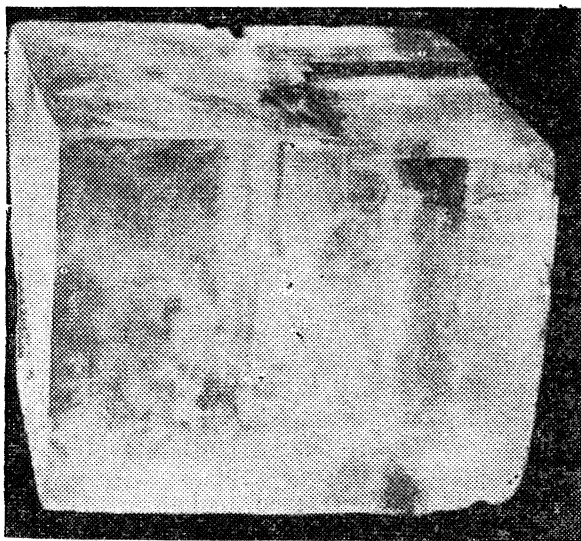


Рис. 6. Природный кристалл каменной соли;  $\frac{1}{8}$  натурального размера.

Не только скорость роста, но и почти все физические свойства кристаллов различны в разных направлениях или, как говорят, анизотропны. *Анизотропия*, т. е. различие свойств по разным направлениям, — это основная, характерная особенность кристаллических веществ. Кристаллы однородны, анизотропны и симметричны. А причиной однородности, анизотропии и симметрии кристаллов является их атомная структура.

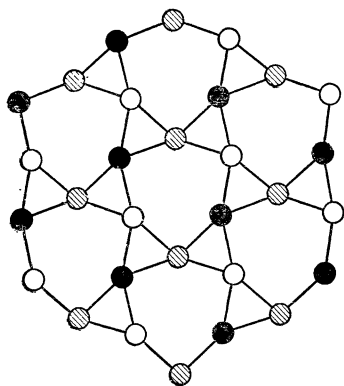


Рис. 7. Схема атомного строения кварца ( $\text{SiO}_2$ ). Изображено только поперечное сечение структуры в одном слое и только атомы кремния. Белые кружки лежат в плоскости чертежа, черные — над ней, штрихованные — под ней.

Одинаковые группы атомов повторяются в кристалле, образуя бесконечные ряды, сетки, решетки. Сами эти группы атомов и их взаимное расположение одинаковы в любом участке кристалла, в любой его точке. Иначе говоря, кристалл однороден.

Расстояния между атомами, силы связи между ними в разных направлениях различны, — поэтому и возникает анизотропия, т. е. различие свойств кристалла в разных направлениях.

Атомы натрия и хлора расположены в структуре хлористого натрия, как правильная трехмерная кубическая сетка (рис. 5), и кристаллы хлористого натрия (каменной соли) вырастают правильными кубиками (рис. 6). Атомы в структуре кварца расположены по вершинам шестиугольников (рис. 7) — и кварц вырастает в форме шестигранных карандашиков или столбиков (рис. 2).

Значит, симметричная, правильная многогранная форма кристалла — это наглядное следствие анизотропии его скоростей роста. Форма кристалла как бы записывает эту анизотропию, показывает, где скорость роста больше, где она меньше.

Очень многие физические свойства кристалла анизотропны, но их анизотропия не так наглядна, как у скорости роста.

Тепловое расширение, теплопроводность, электропроводность кристаллов, скорость прохождения в них света и многие другие свойства кристаллов подчинены анизотропии и симметрии их структуры.

В школьном курсе физики показывают простой опыт по тепловому расширению твердых тел: металлический шарик при комнатной температуре легко падает сквозь круглое отверстие, но стоит шарик нагреть — и он уже не может пройти насквозь, застревает. Расширяется шарик во все стороны одинаково, форма его не меняется, шар увеличивается в объеме, но остается шаром.

Не так расширился бы шарик, если бы он был выточен из металлического *монокристалла*. Тепловое расширение кристалла анизотропно и монокристалльный шар может при нагревании превратиться в эллипсоид.

Например, у графита расширение вдоль вертикальной оси в 14 раз больше, чем в направлениях, поперечных к этой оси. О причине такой анизотропии можно судить, взглянув на структуру графита (рис. 8): структура эта слоистая, вдоль слоев атомы, как бы связанные в кольца, расположены достаточно близко друг к другу, а между слоями расстояния гораздо больше. Внутри слоев связи между атомами сильные, а между слоями — относительно слабые, поэтому расстояния между слоями увеличиваются сравнительно легко и вдоль главной оси кристалл расширяется гораздо легче, чем в поперечных к ней направлениях, т. е. в плоскости самих слоев.

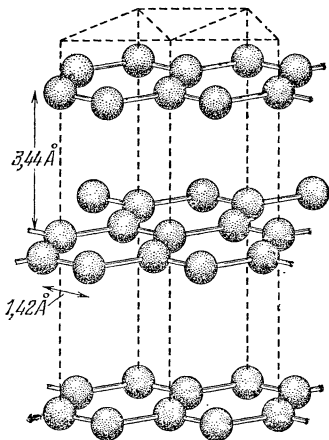


Рис. 8. Модель структуры графита.



Анизотропия теплового расширения может быть у некоторых кристаллов даже и такой, что в одном направлении кристалл расширяется, а в другом в то же время сжимается.

Например, кальцит (вы его видели на рис. 1) при нагревании расширяется в продольном направлении, а в поперечном сжимается. У него коэффициент теплового расширения в продольном направлении равен  $24,9 \cdot 10^{-6}$  на градус, а в поперечном коэффициент теплового сжатия  $-5,6 \cdot 10^{-6}$  на градус (минус перед числом стоит именно потому, что это уже сжатие, а не расширение). Для других направлений эти коэффициенты будут иными, а в одном из направлений тепловое расширение и тепловое сжатие компенсируют друг друга; это — так называемое направление нулевого расширения. Если вырезать из кристалла кальцита пластинку, перпендикулярную к этому направлению, то при нагревании толщина ее не будет меняться. Кристаллы, у которых имеются такие направления, очень важны для точного приборостроения, где часто требуются детали, не изменяющие своих размеров при колебаниях температуры.

У горного хрусталя (кварца) вдоль оси его шестигранных «карандашиков» тепловое расширение почти вдвое больше, чем в поперечном направлении. Такие же или большие различия теплового расширения можно измерить и у других кристаллов.

Позвольте, — остановит здесь внимательный читатель, — позвольте, что-то не так. Только что рассказывалось о школьном опыте: металлический шарик, нагреваясь, расширяется, но остается шариком. Однако металл ведь кристаллический. Где же анизотропия его теплового расширения? Почему в этом опыте шар оставался шаром и не принимал форму эллипсоида?

Да, верно, шарик в школьном опыте сделан из металла, но не из монокристалла, а из металла *поликристаллического*. Поликристалл состоит из многих монокристалльных зерен, ориентированных случайно, беспорядочно. Хотя в каждом отдельном зерне тепловое расширение в разных направлениях различно, хотя отдельное монокристалльное зерно анизотропно, но соседние зерна вместе действуют как лебедь, рак и щука в крыловской басне — каждый в свою сторону; в сред-

нем расширение получается во все стороны одинаковым. Отдельные монокристалльные зерна анизотропны, а поликристалл, особенно мелкозернистый, ведет себя как изотропный материал. Поэтому и поликристаллический шарик в школьном опыте расширяется во все стороны в среднем одинаково и остается шаром.

Так же усредняются в поликристалле и другие анизотропные свойства монокристаллов, поэтому четко выявить анизотропию и симметрию свойств удается только на монокристаллах.

Различна в разных направлениях и теплопроводность монокристаллов. Различие теплопроводности анизотропных и изотропных веществ можно увидеть на простом опыте. Плоское стекло покрывают тонким ровным слоем воска или парафина и прикасаются к стеклу острием разогретой проволоочки. Тепло от проволоочки, распространяясь по стеклу во все стороны одинаково, заставляет воск таять, и проталинка получается круглой. Повторим тот же опыт, нанеся слой воска или парафина на грань кристалла: тепло распространяется в одних направлениях быстрее, в других медленнее, и форма проталинки оказывается уже не круглой (рис. 9).

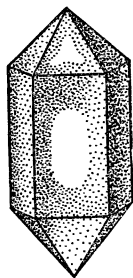


Рис. 9. Формы проталинок, образующихся на гранях кристалла кварца, покрытых воском, свидетельствуют об анизотропии теплопроводности.

У графита теплопроводность вдоль слоев в четыре раза больше, чем по нормали к слоям: тепло легче передается в тех плоскостях и направлениях, где атомы плотнее упакованы.

Графит — пример кристалла с так называемой слоистой структурой, у него различие структуры вдоль слоев и поперек них бросается в глаза. В других структурах эти различия могут быть не так уж очевидны, но всегда от симметрии структуры, от расположения атомов и от сил связи между ними зависит анизотропия свойств кристалла.

Особенно наглядна анизотропия механических свойств кристаллов. Кристаллы со слоистой

структурой — слюда, гипс, графит, тальк — в направлении слоев совсем легко расщепляются на тонкие листочки, но несравненно труднее разрезать или расколоть их в других плоскостях.

Бесцветные кристаллы каменной соли прозрачны, как стекло. А вот разбиваются они совсем не как стекло. Если ударить ножом или молоточком по кристаллу каменной соли, он разбивается на кубики с ровными, гладкими, плоскими гранями (см. рис. 23 на

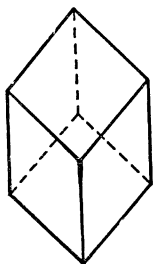


Рис. 10. Ромбоэдр. На такие многогранники разбивается кристалл кальцита.

стр. 33). Это — явление *спайности*, т. е. способности раскалываться по ровным, гладким плоскостям, так называемым плоскостям спайности. Кристаллы кальцита (исландского шпата) тоже обладают весьма совершенной спайностью: при ударе они всегда разбиваются на так называемые ромбоэдры с гладкими, плоскими гранями. Ромбоэдр — это косоугольный параллелепипед, или, можно сказать, куб, вытянутый вдоль одной из его диагоналей (рис. 10).

Спайность — это проявление анизотропии прочности кристаллов: силы сцепления между атомами в некоторых симметрично расположенных плоскостях очень малы и кристаллы легко раскалываются по этим плоскостям.

Немного дальше будет рассказано о том, что открытие спайности сыграло очень большую роль в истории развития кристаллографии. Способность кристалла разбиваться на мелкие и всё более мелкие многогранники, имеющие ту же форму, была подмечена еще в XVII веке, и она навела на мысль о том, что кристаллы сложены из мельчайших одинаковых частиц. Так зародились первые представления об атомной структуре кристалла.

Спайность проявляется не у всех кристаллов. По степени совершенства ее классифицируют как весьма совершенную, совершенную, несовершенную. Если у кристалла есть совершенная спайность, то из него лег-

ко получить плоские пластинки: не надо пилить, шлифовать, полировать кристалл, достаточно расколоть его по плоскостям спайности. Это очень удобно. Но в то же время, скажем, шарик или линзу выточить из такого кристалла очень трудно: вы хотите сделать поверхность сферическую, а кристалл «хочет» раскалываться только по плоским граням.

Кристалл вообще проявляет анизотропию при всяком механическом воздействии.

Поставьте острие иглы на листок слюды и слегка ударьте по игле молоточком. На слюде возникает «фигура удара» — трещинки, расходящиеся шестилучевой звездой. Можно повторить этот опыт сколько угодно раз, и всегда получится шестилучевая звездочка с углами в  $60^\circ$  между лучами. В каком бы месте слюдяной пластинки вы ни ударили острием иглы, лучи всех звездочек всегда будут параллельны друг другу, всегда одинаково направлены — именно в тех направлениях, где прочность кристалла наименьшая.

Надавите на кристалл каким-либо острием — и вы получите «фигуру давления», форма которой всегда зависит от симметрии кристалла.

На рис. 11 приведена фигура давления, получившаяся на грани кварцевого кристалла при надавливании стальным шариком под большой нагрузкой. Сбоку на фотографии можно видеть пирамидку, выдавившуюся из этой фигуры давления.

А на рис. 12 показаны фигуры давления, образовавшиеся при надавливании одной и той же четырехгранной алмазной пирамидкой на разные грани одного и того же кристалла вюрцита (цинковой обманки): пирамидка неизменная и сила давления одинакова, а фигуры давления получились разными из-за различия механических свойств кристалла на разных его гранях.

По формам вот таких фигур можно определять ориентировку кристалла, если он вырос не многогранным. На одном из больших производств еще совсем недавно применяли такую не очень научную, но вполне точную процедуру: большой кристалл, который рос из расплава в тигле и, значит, вырастал цилиндром, чуть-чуть накалывали булавкой — и по форме крохот-

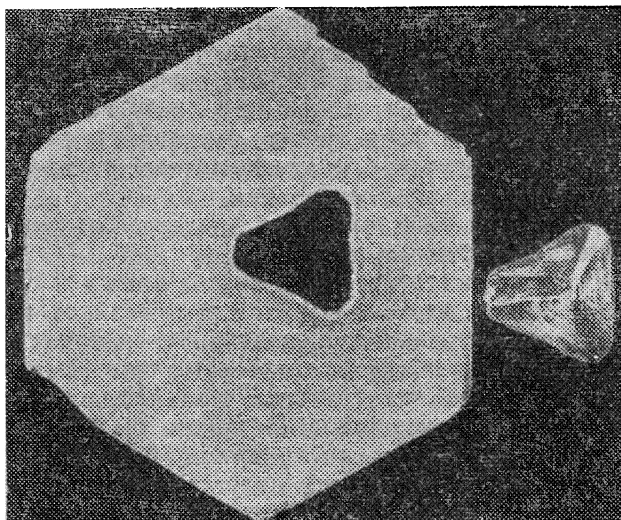


Рис. 11. Фигура давления на грани кристалла кварца (увеличение  $2\times$ ). Сбоку — пирамидка, выдавившаяся при этом. Фото Е. В. Цинзерлинг.

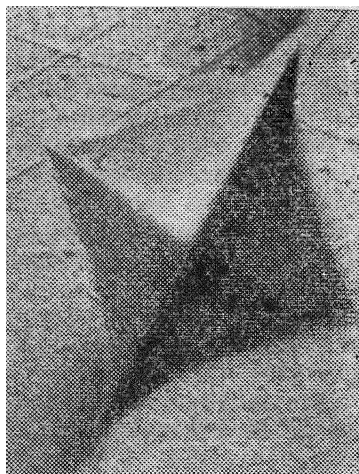
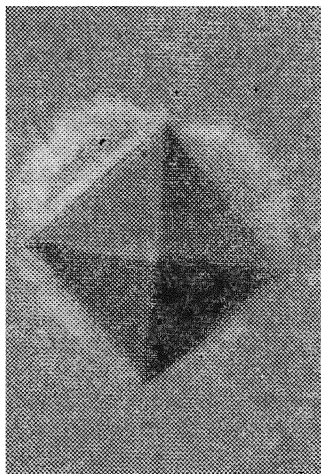


Рис. 12. Фигуры давления, образующиеся на гранях 1 и 2 кристалла вюрцита (см. схему на рис. 13) при вдавливании одной и той же четырехгранной алмазной пирамидки. Увеличение  $60\times$ .



ной фигурки давления легко устанавливали ориентацию кристалла.

Твердость кристаллов тоже зависит от направления. Это легко увидеть, если поцарапать каким-нибудь острием грань кристалла. По одним направлениям царапать легче, чем по другим, и царапины получаются разной длины и ширины. И даже на одной и той же грани кристалла твердость зависит от направления.

Существуют специальные приборы для определения твердости (склерометры); в них царапины на грани кристалла проводятся острием при определенной точно измеряемой нагрузке. При этом царапины на грани кристалла получаются не одинаковыми, потому что твердость в кристалле по разным направлениям различна (если так же царапать стекло, то все царапины по всем направлениям окажутся одинаковыми, потому что в стекле твердость изотропна). Если соединить концы царапин, получим розетку, которая и покажет нам анизотропию твердости. На рис. 13

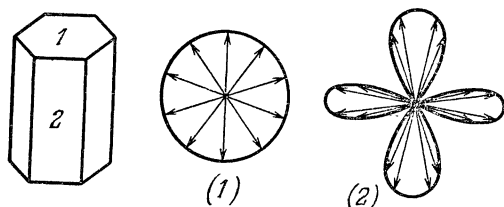


Рис. 13. Кристалл вюрцита ( $\text{ZnS}$ ) и «розетки твердости» на его гранях, отмеченных цифрами.

показаны розетки твердости на разных гранях кристалла; видно, как сильно может меняться твердость даже и на одной грани кристалла.

Анизотропию свойств можно изобразить наглядно. Измерим величину какого-нибудь свойства, — ну, например, твердость или электропроводность, — и изобразим ее стрелкой. Сама стрелка покажет то направление, в котором мы измеряли свойство, а величина ее, в условном масштабе, изобразит величину свойства. Проведем измерения во всех направлениях и нарисуем такие стрелки, начав их из одной точки. Об-

ведя концы этих стрелок, получим *указательную поверхность* свойства. В изотропном теле это, конечно, будет шар: свойства во всех направлениях одинаковы. В анизотропном же теле получится сложная фигура, наглядно показывающая, как меняется свойство в разных направлениях (рис. 14).

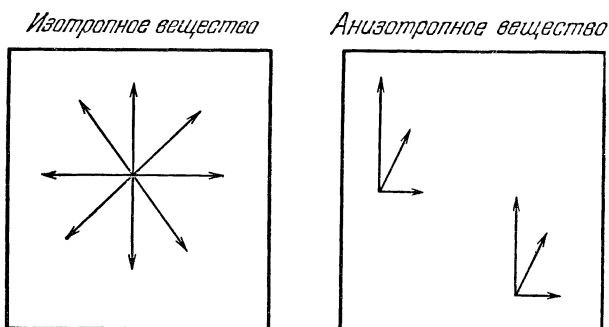


Рис. 14. Схема изотропного и анизотропного вещества. Каждая из стрелок показывает величину некоторого свойства. В изотропном веществе свойства во всех направлениях одинаковы. В анизотропном они одинаковы в параллельных направлениях, но различны в разных направлениях.

Проталинки на грани кристалла (рис. 9)— это сечение указательной поверхности теплопроводности. Розетка твердости (рис. 13)— сечение указательной поверхности твердости.

Резко анизотропна упругость кристалла. Но это глазом не видно, ее надо измерять приборами. На рис. 15, 16 показано, как выглядят сечения указательных поверхностей модуля сдвига и модуля Юнга на гранях разных кристаллов. Видно, как сложна зависимость свойств от направления. Всего нагляднее показывает это рис. 17, на котором изображены не сечения, а модели указательных поверхностей модуля Юнга.

Если мы хотим использовать в технике какое-то свойство кристалла, то прежде всего надо знать его анизотропию, найти направления оптимальные, т. е. те, в которых это свойство проявляется лучше всего. Для этого приходится проводить много измерений и вычислений.

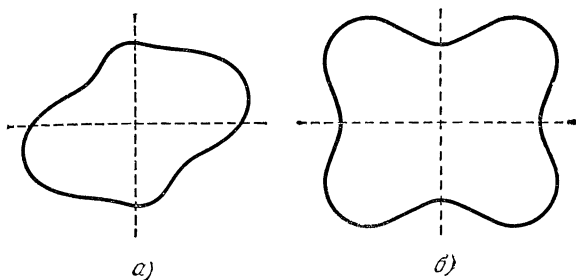


Рис. 15. Сечения указательных поверхностей модуля сдвига кварца (а) и сегнетовой соли (б).

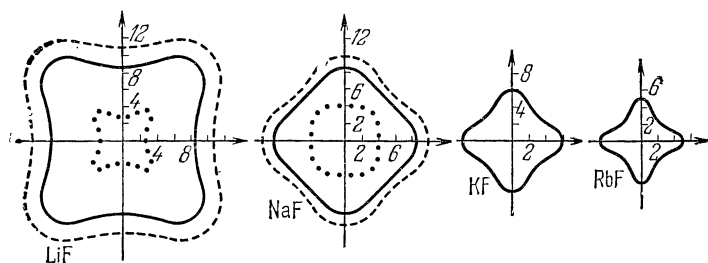


Рис. 16. Сечения указательных поверхностей модуля Юнга кристаллов LiF, NaF, KF, RbF (сплошными линиями — при комнатной температуре, точками — при температуре плавления, пунктиром — при  $0^\circ \text{K}$ ). По осям отложены значения модуля Юнга  $E$  в единицах  $10^{11}$  дин/см<sup>2</sup>.

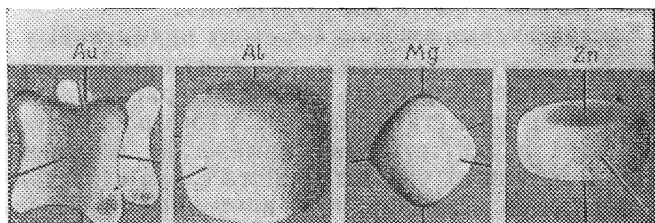


Рис. 17. Модели указательных поверхностей модуля упругости кристаллов золота, алюминия, магния и цинка.

Чтобы измерить, например, модуль Юнга изотропного тела (допустим, поликристаллического металла), надо на одном образце измерить силу, действующую на образец, и деформацию (растяжение или сжатие) образца вдоль направления этой силы. Не так в кристалле. Чтобы измерить модуль упругости в кристалле, придется проводить такие измерения в разных направлениях. В самом общем случае придется менять направления 21 раз.

И это еще не все. Найду я направление, в котором, скажем, электропроводность наилучшая. Но электропроводность меняется в зависимости от направления не так, как, к примеру, тепловое расширение или прочность. Для одного из свойств выбранное направление наилучшее, для другого — совсем плохое.

Такие комплексные задачи все время приходится решать в физике кристаллов. Они очень сложны, и в последнее время для их решения привлекают ЭВМ. Но эта сложность в то же время определяет и богатство свойств кристаллов. Не унылая монотонность, а разнообразие многих свойств и их сочетаний, совсем как музыка оркестра, — вот что дает кристалл.

Управляет этим богатством симметрия кристалла.

## ОБ УГЛАХ МЕЖДУ ГРАНЯМИ КРИСТАЛЛОВ

Удивительные многогранники, находимые в земле, издавна привлекли внимание людей. Откуда они взялись? Кто их сделал? Какие таинственные силы шлифовали и полировали грани кристалла? Ведь это камни, а камни — так полагали в древности и в средние века — не могут расти или изменяться.

Средневековые алхимики в своих примитивных химических опытах заметили, что некоторые вещества можно выкристаллизовать из водных растворов. Они не могли не подметить сходство многогранных форм минералов и искусственных химических соединений, солей. В их книгах уже встречается слово «кристалл». Но и алхимики думали, что природные кристаллы были сотворены богом когда-то раз и навсегда. Лишь в XVII веке поняли, что минералы растут, «как соли из воды».

Год 1669 считают датой рождения кристаллографии как точной науки. Два научных сочинения, вышедших в этом году, легли в основу развития науки о кристаллах. Одно из этих сочинений написано Николаем Стеноном, другое — его старшим современником Эразмом Бартолином.



Николай Стенон  
(1638—1687).

Датчанин Николай Стенон (Нильс Стенсен, 1638—1687)\*) был анатомом и врачом, геологом и минералогом. Как лейб-медик Флорентинского двора и член

---

\*) Стенон или Стено — латинизированная форма датской фамилии Стенсен. О его яркой жизни см. книгу И. И. Шафрановского «Николай Стенон — кристаллограф, геолог, палеонтолог, анатом», Л., 1972.



Академии Опыта во Флоренции он большую часть своей жизни провел в Италии. К концу жизни, к сожалению, Стенон отказался от научной деятельности, принял католичество и стал монахом-проповедником. Но до того научная деятельность его была столь плодотворной и широкой, что он по праву считается одним из самых блестящих ученых своего времени. Он первый пришел к мысли, что минералы и горные породы не были созданы когда-то готовыми, что они растут и изменяются. Стенон выращивал кристаллы солей из растворов и изучал природные кристаллы горного хрусталя (кварца), серного колчедана, железного блеска и алмаза. Он догадался, что все минералы когда-то были жидкими. В некоторых кристаллах он увидел жидкие включения и правильно объяснил их тем, что минералы эти когда-то были жидкими и выросли из жидкости.

Особенно много он занимался горным хрусталем. В то время считали, что кристаллы горного хрусталя возникли из «небесного пламени» или из льда. Стенон высказал мысль, что кварц растет, «как соли из воды», и что «так же, как кварц затвердел из жидкости, он может быть снова переведен в жидкое состояние, если только употреблять соответствующий природный растворитель».

Сочинение Стенона «О твердых телах, природою внутри других твердых тел заключенных» увидело свет в 1669 году.

Спустя четыре года английский физик Роберт Бойль подтвердил новыми наблюдениями соображения Стенона об образовании минералов из жидкостей. Бойль изучал не только растворы, но и расплавы. Он делал опыты кристаллизации расплавов висмута и, между прочим, подметил, что скорость охлаждения расплава влияет на скорость кристаллизации и на форму получающихся кристаллов.

Однако утверждение Стенона, что все кристаллы растут, совсем не сразу завоевало всеобщее признание. Веком позже М. В. Ломоносову все еще приходилось спорить с современниками, убежденными в том, что минералы не растут, а сотворены богом и остаются неизменными навсегда. В замечательном своем трактате «О слоях земных» Ломоносов писал: «На-

прасно многие думают, что все, как видим, с начала творцом создано; будто не токмо горы, доли и воды, но и разные роды минералов произошли вместе со всем светом; и потому де не надобно исследовать причину, для чего они внутренними свойствами и положением мест разнятся. Таковые рассуждения весьма вредны приращению всех наук, следовательно, и натуральному знанию шара земного, а особливо искусству рудного дела, хотя оным умникам и легко быть философами, выучась наизусть три слова: бог так сотворил; и сие давая в ответ вместо всех причин».

Некоторые современники Стенона и Бойля пытались доказать, что кристаллы растут и питаются изнутри, как живые существа. Стенон, а затем и Бойль опровергали это мнение. «Кристалл кварца, — писал Стенон, — растет таким образом, что на наружные плоскости уже ранее ограниченного кристалла осаждается новое кварцевое вещество». Но если это так, то значит на растущие грани постепенно слой за слоем отлагается новое вещество и они разрастаются параллельно самим себе, а значит, при росте кристалла углы между гранями не должны меняться. «При наложении нового кварцевого вещества на грани кристалла длина и число сторон могут изменяться, но углы остаются неизменными», — решил Стенон.

Основную мысль Стенона легко уяснить из рис. 18, на котором изображено несколько моментов роста кристалла (для простоты показанного в разрезе). Как видно из этого рисунка, отдельные грани кристалла (на рисунке — стороны многоугольника) меняют свои размеры, но углы между соответственными гранями остаются постоянными.

Стенон взял несколько кристалликов кварца из разных месторождений и обрисовал на бумаге контуры одной из одинаковых граней в каждом кристалле. У него получились рисунки большей частью кособокие, потому что кристаллы были не идеально правильные (рис. 19). Но не оставалось сомнения, что и в разных кристаллах кварца углы между соответственными гранями тоже оказались одинаковыми (рис. 20).

Так Стенон пришел к открытию *закона постоянства углов кристаллов*, который гласит: в различных кристаллах одного и того же вещества величина и

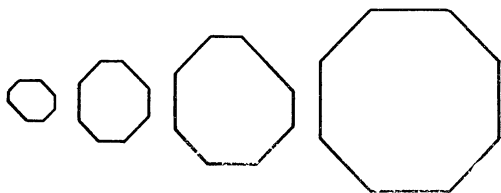


Рис. 18. При росте кристалла меняются размеры и форма граней, но углы между соответственными гранями кристалла остаются постоянными.

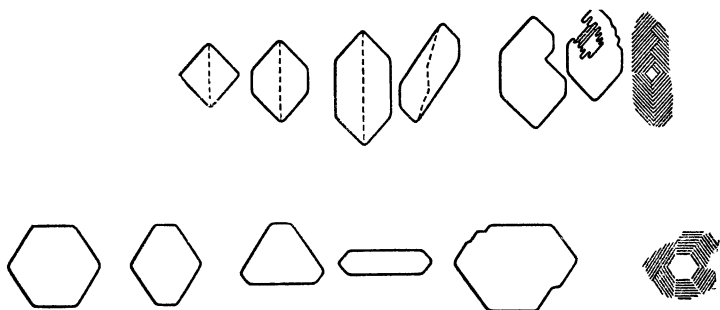


Рис. 19. Собственноручные рисунки Стенона: отпечаток одной из граней в разных кристаллах кварца. Форма и размеры грани меняются, а углы остаются постоянными.

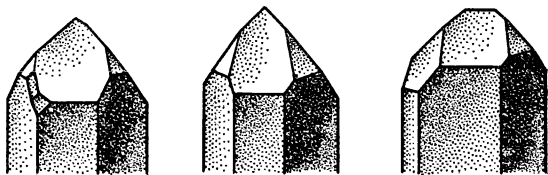


Рис. 20. В разных кристаллах кварца различны форма, размеры и число граней, но углы между соответственными гранями всегда остаются постоянными.

форма граней, их взаимные расстояния и их число могут изменяться, но углы между соответственными гранями остаются при этом постоянными. Теперь этот закон именуют законом Стенона.

Интересна дальнейшая судьба открытия Стенона.

Никто из его современников не обратил внимания на это замечательное открытие, и закон постоянства углов кристаллов скоро был забыт. К тому же, переводя книгу Стенона на французский язык, переводчик выбросил из нее те места, где говорилось о постоянстве углов кристаллов, считая это неинтересным и не достойным внимания.

В истории науки известно немало случаев, когда один и тот же закон оказывался открытым разными исследователями независимо друг от друга. Как искорки дальних огней в темной ночи, вспыхивают научные открытия в истории знания. Но не каждому из этих огоньков суждено разгореться ровным пламенем. Многие из них гаснут, не доходят до современников, неизвестны потомкам, остаются лишь в неопубликованных набросках и рукописях да в устных рассказах.

Указания на закон постоянства углов кристаллов можно найти в сочинениях Эразма Бартолина (1625—1698), у изобретателя микроскопа голландца Антония Левенгука (1632—1723), у великого немецкого астронома Иоганна Кеплера (1571—1630), который описал этот закон в забавном трактате «О шестиугольном снеге». Пришел к этому закону и Михаил Васильевич Ломоносов (1711—1765).

В 1748 году Прусская академия наук в Берлине предложила на премию задачу: «Объяснить происхождение селитры и вывести ее состав из ее истинных начал, доказывая опытами все утверждаемое». Нетрудно понять, почему так заинтересовал тогда Прусскую академию наук вопрос о селитре. Это ясно было и Ломоносову. Ведь селитра — основная часть пороха, производство которого в то время стало развиваться в Европе. Поэтому представленную на берлинский конкурс диссертацию «О рождении и природе селитры» М. В. Ломоносов начал словами:

«Среди тел, которые химики называют солями, особенно выделяется селитра по многообразному приме-

нению, главнейше для огнестрельного пороха с его изумительным, подражающим молнии, действием. Поэтому неудивительно, что алхимики, испытатели природы, положили огромный труд для изучения начал селитры. Их побуждало к этому стремление познать такое чудо; весьма выдающиеся явления, полезные продукты, постоянные спутники их трудов, толкали их к дальнейшим работам».

Премии Ломоносов не получил, а диссертация «О рождении и природе селитры» лежала в архивах Прусской академии, и лишь в начале XX века ее нашел там русский химик Д. Н. Меншуткин. В этом сочинении Ломоносов ясно и четко пишет о законе постоянства углов в кристаллах селитры. Более того, Ломоносов идет дальше: он теоретически объясняет постоянство углов между гранями кристаллов селитры на основании своей теории строения кристаллов, которая предвосхищает современные представления о структуре кристаллов.

Несколькими годами позже (1763) в замечательном трактате «О слоях земных», где заложены, по существу, основы современной геологии и минералогии, Ломоносов пишет уже о законе постоянства углов и для кристаллов других минералов.

«Наконец, отличною фигурою известные и больше всех дорогие камни последуют в своем рождении законам геометрическим углами и плоскостями и преимуществуют твердостью и прозрачностью. Многие из них родятся ромбической фигуры, имея два угла по шестидесят и два по 120 градусов, что я нарочно мерял у некоторого немалого неграненного алмаза и у других прозрачных камней. Иные суть параллелепипеды шестигранные, чем соответствуют много зернам разных солей».

О селитре он снова повторяет, что «сия материя состоит всегда из шестигуговых прозрачных кусочков».

О горных хрусталях ему известно, что они «фигуру имеют призматическую шестигранную, чем селитряным хрусталикам очень подобны».

В программах и планах своих лекций Ломоносов не раз записывает: «Хорошо исследовать фигуру кристаллов и измерять их углы».

Мы видим, что М. В. Ломоносов не только подметил постоянство углов кристаллов, но и измерил их. Это, по-видимому, были первые в науке измерения углов кристаллов, но они остались неизвестными его современникам в Западной Европе, и через 20 лет закон постоянства углов был открыт заново.

Французский минералог Ромэ де Лиль (1736—1790) внимательно прочитал сочинения Стенона. Но он читал их именно в том неполном французском переводе, из которого переводчик выбросил все, что касалось постоянства углов кристаллов. Поэтому, хорошо зная работы Стенона, Ромэ де Лиль не имел понятия об уже открытом законе постоянства углов.

Изучая формы кристаллов, Ромэ де Лиль снова, независимо от своих предшественников, открыл закон постоянства углов кристаллов и подробно описал его в 1772 году. Он показал правильность этого закона на многих кристаллах различных веществ, причем показал уже на основании точных измерений.

К тому времени минералогия продвинулась далеко вперед по сравнению с эпохой Стенона. Открытие Ромэ де Лилия теперь оказалось вполне своевременным: давно уже ощущалась необходимость найти способ точной характеристики кристаллических веществ. Известно было к тому времени уже много кристаллов минералов и солей. Но как отличать их друг от друга? Описания были длинными и громоздкими и неточными.

Так, в первом оригинальном русском учебнике минералогии В. М. Севергина в конце XVII века минералы классифицируются по 23 «внешним признакам»: «цвет, связь, наружный вид, поверхность, наружный блеск, внутренний блеск, излом, вид обломков, вид отдельных кусков, прозрачность, черта, маркость, твердость, степень хрупкости, плотность, гибкость, прилипание к языку, звонкость, осязание, хладность, тяжесть, запах, вкус».

Можно себе представить, как трудно было распознавать минералы в этой путанице. Остро необходимо было выделить какой-то точный признак, какую-то характерную особенность, которую можно не описывать словами, а измерить, выразить цифрами, и которая точно и однозначно определяла бы кристалл. Та-

кой точной, цифровой характеристикой стали углы между гранями. Лишь с тех пор, как словесное описание кристаллов уступило место их измерению, кристаллография стала точной наукой.

Закон постоянства углов дал возможность отличать вещества друг от друга по углам их кристаллов.

Величины углов между гранями кристаллов — это характерное свойство каждого кристаллического вещества. Зная их, мы не спутаем два вещества друг с другом, даже если они очень близки по своим формам. Например, у кальцита один из углов равен  $101^{\circ}55'$ , а у селитры, кристаллы которой на редкость сходны по внешнему виду с кристаллами кальцита, угол между подобными гранями составляет  $102^{\circ}41',5$ . Разница меньше одного градуса на глаз незаметна, а на приборах вполне измеряема.

Чтобы определить кристалл какого-то неизвестного вещества, стали измерять углы этого кристалла и находить по специальным справочникам — определителям кристаллов, для какого вещества характерны такие углы. Закон постоянства углов дал возможность характеризовать вещество по форме его кристаллов.

Новый метод распространился среди ученых с необычайной быстротой, тем более, что Ромэ де Лиль стал читать в Париже первый курс лекций по кристаллографии.

В 1772 году Ромэ де Лиль мог описать в своей «Кристаллографии» 110 кристаллических веществ, а всего лишь через 11 лет, в 1783 году, во втором издании той же книги, имеется описание уже 500 кристаллических веществ.

Немало способствовало этому то обстоятельство, что один из учеников Ромэ де Лилья, механик Каранжо, сконструировал первый прибор для измерения углов кристаллов — так называемый прикладной гониометр. В записях Ломоносова не сохранилось сведений о том, как он измерял углы кристаллов. Возможно, что он, так же как Стенон, просто прикладывал кристалл к бумаге и обрисовывал его грани карандашом. А Ромэ де Лиль смог измерять углы кристаллов с помощью первого прибора, прикладного гониометра.

Гониометр по-гречески значит «угломер». А прикладным этот прибор называли потому, что при изме-

рении им углов кристалла две линейки, скрепленные друг с другом, прикладываются к граням кристалла; тогда угол между этими гранями можно просто отсчитать по транспортиру, как показано на рис. 21.

Прикладной гониометр годился только для больших кристаллов. В начале прошлого столетия были изобретены так называемые отражательные гониометры, на которых уже удавалось измерять и совсем

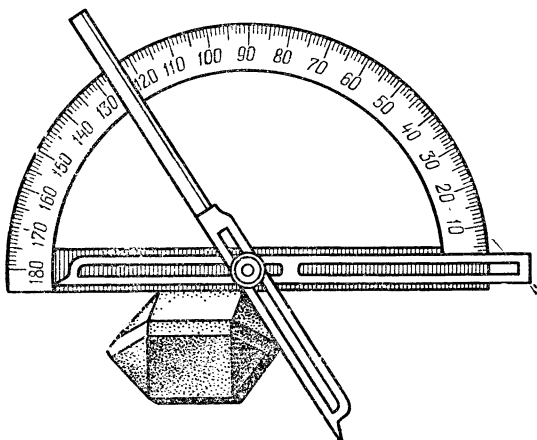


Рис. 21. Так измеряли углы между гранями кристалла с помощью прикладного гониометра (см. также стр. 35 — портрет Гаюи, на котором он изображен с гониометром в руках).

маленькие кристаллики, с булавочную головку и меньше. Принцип устройства отражательного гониометра очень прост: измеряемый кристаллик приклеивают к вращающейся оси, укрепленной в центре прибора. На кристалл направляется пучок света. Грани кристалла отражают свет. В зрительную трубу можно увидеть «зайчик», т. е. отблеск от грани кристалла. Поворачивая кристалл, можно поймать «зайчик» от второй грани и отсчитать угол между двумя отблесками — иначе говоря, между двумя гранями кристалла. Углы отсчитываются по шкале на круге гониометра.

В принципе это просто, на деле гораздо сложнее. На таком гониометре можно измерить углы только



между теми гранями, ребро пересечения которых в точности совпадает с осью вращения гониометра. Если грань немного наклонена, надо ставить кристалл в другое положение — переклеивать его. Чтобы измерить все углы между гранями, приходилось переклеивать кристаллик очень много раз. Поэтому работа по измерению углов кристаллов на таких старинных однокружных (т. е. имеющих один вращающийся круг) гониометрах была необычайно трудоемкой и кропотливой. В старинных руководствах работа на однокружном гониометре сравнивалась с искусством фехтовальщика. Один из известных минералогов XIX века писал, что «кристаллоизмерению научаются с большим трудом, а чаще всего и совсем не научаются».

В конце XIX века был изобретен более совершенный двухкружный (теодолитный) гониометр, на котором кристалл может вращаться одновременно вокруг двух осей — вертикальной и горизонтальной. С каждой осью соединен круг, а на нем нанесена шкала. Таким образом, можно, не переклеивая кристаллик, поворачивать и наклонять его во все стороны. Принцип измерения — тот же: грани кристалла отражают свет, а отблески («зайчики») улавливаются в зрительную трубу. Углы между отсветами, т. е. между гранями, отсчитываются по делениям на круге. Измерение углов кристаллов на двухкружном гониометре несравненно проще, быстрее и точнее, чем на однокружном.

К концу XIX — началу XX века кристаллографы и минералоги накопили колоссальное количество цифр по измерению углов кристаллов. Для всех кристаллов подтвердилась одна и та же закономерность: кристаллы растут так, что на их грани откладывается вещество извне. Грани нарастают параллельно самим себе. Поэтому углы между гранями кристаллов одного и того же вещества постоянны.

## ОТ ВНЕШНЕЙ ФОРМЫ К ВНУТРЕННЕЙ СТРУКТУРЕ

А все-таки: почему же кристаллы вырастают в форме многогранников? Какова связь между внешней формой кристаллов и их внутренним строением?

Вопрос этот, естественно, возникает у каждого внимательного наблюдателя. И еще в очень давние времена, задолго до создания атомной теории вещества, появились первые смутные догадки о том, что кристаллы, по-видимому, сложены закономерно из мельчайших частиц.

Прославленный астроном и математик, один из творцов законов движения планет, Иоганн Кеплер

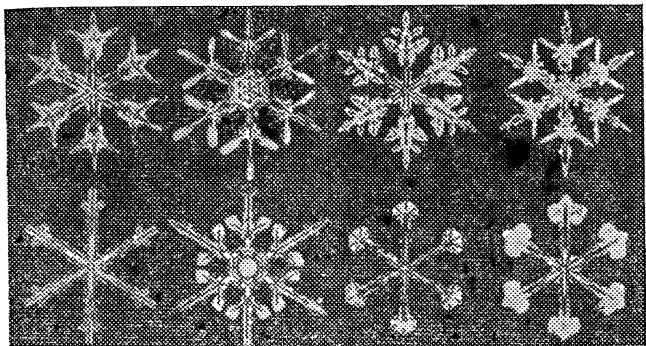


Рис. 22. Формы снежинок.

(1571—1630) в 1611 году в шутовском трактате «Новогодний подарок, или о шестиугольном снеге», который он сам сравнивает с «забавой шаловливо щебечущего воробья», ставит вопрос: «Почему только что выпавшие снежинки всегда шестиугольны, пушисты, как перышки, с шестью лучами?.. Почему точно так же не выпадают пятиугольные или семиугольные звездочки?» — и отвечает на него смутными догадками о том, что снежинки составлены из мельчайших шариков, плотно примыкающих друг к другу.

Выдающийся английский физик Роберт Гук (1635—1703), размышляя о «правильных фигурах» кристаллов, заявляет в 1665 году: «Думаю, что, обладая достаточным временем и возможностью, я мог бы доказать положение, согласно которому все эти правильные фигуры, поразительно разнообразные и причудливо украшающие великое множество тел, образуются в результате лишь трех или четырех расположений или комбинаций сферических частиц». Что за

частицы? Об этом в ту пору нет никакого представления. Эти (и некоторые другие подобные) высказывания — лишь смутные умозрительные догадки.

С середины XVII века появляется кристаллографический эксперимент. Мы уже говорили, что в 1669 году Стенон открыл закон постоянства углов кристаллов, лежащий в основе всей геометрической кристаллографии. В этом же 1669 году соотечественник и старший современник Стенона, профессор математики и медицины в Копенгагенском университете Эразм Бартолин сделал еще два существенных открытия, которые легли в основу физической кристаллографии.

В руки Бартолина попали большие кристаллы совершенно прозрачного кальцита (рис. 1), так называемого исландского шпата, впервые привезенного тогда в Европу из Исландии. На этих кристаллах Бартолин обнаружил изумительное явление двойного лучепреломления света (об этом речь пойдет ниже, стр. 135).

Другое замечательное явление заметил Бартолин, когда один из кристаллов в его руках случайно разбился. Оказалось, что хотя формы кристаллов исландского шпата разнообразны, но при ударе кристалл всегда раскалывается по ровным плоскостям на совершенно правильные ромбоэдры (рис. 10). В свою очередь каждый осколок можно расколоть еще — и снова он раскалывается на ромбоэдры, и так снова и снова. У всех осколков исландского шпата всегда одна и та же форма, кристалл всегда разбивается по одинаковым плоскостям, так называемым плоскостям спайности.

Теперь мы знаем, что спайность, т. е. способность кристалла раскалываться по определенным плоскостям, присуща не только исландскому шпату, но и многим другим кристаллам.

Осколки стекла не имеют правильной формы, стекло изотропно. Осколки исландского шпата огранены гладкими гранями, исландский шпат отличается совершенной спайностью, т. е. его прочность анизотропна.

Кристаллы каменной соли, хлористого калия, фтористого лития при ударе всегда раскалываются по

ровным граням куба (рис. 23), алмаз, флюорит разбиваются на мелкие октаэдры, слюда, графит, гипс расщепляются на тонкие пластинки, и т. д.

Спайность — одно из самых ярких проявлений анизотропии кристаллов. Почти все физические свойства кристаллов зависят от того, в каком направлении их измерять. Но это узнали позже, а Бартолин — вернемся к нему — только обнаружил спайность, увидев, что

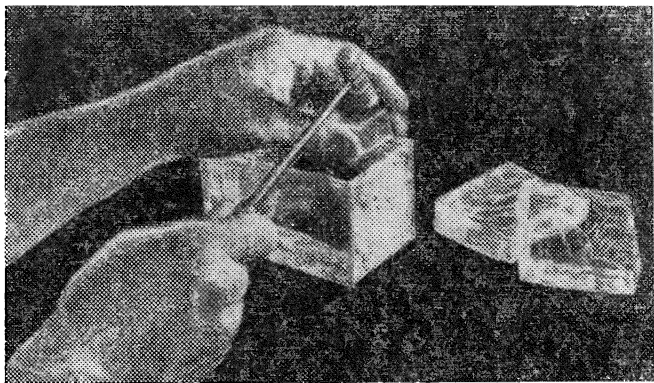


Рис. 23. Кубики каменной соли разбиваются по плоскостям спайности.

все осколки исландского шпата имеют форму маленьких ромбоэдров. Бартолин разбивал осколки все дальше и дальше, все мельче и мельче, — осколки были уже еле видны, а их форма оставалась все той же.

А если бы удалось раскалывать их еще и еще мельче? Об этом задумался знаменитый голландский физик, один из основоположников оптики Христиан Гюйгенс (1629—1695).

Прочтя трактат Бартолина и повторив его опыты в 1677 году, он тоже пришел к мысли, что кристалл кальцита, должно быть, построен из одинаковых мелких частичек, вплотную примыкающих друг к другу. В этом ему помогла спайность кальцита: как мелко он ни разбивал кристаллы, всегда получались сходные многогранники. Поэтому Гюйгенс и решил, что кристаллы сложены из одинаковых плотно уложенных частиц.

К той же идее пришел Исаак Ньютон (1643—1727), тоже изучая двупреломление в исландском шпате. Он вскользь замечает: «Нельзя ли предположить, что при образовании этого кристалла частицы не только установились в строй и ряды, застывая в правильных фигурах, но также посредством некоторой

полярной способности повернули свои одинаковые стороны в одном направлении».

Замечательные догадки о строении кристаллов высказал М. В. Ломоносов в диссертации «О рождении и природе селитры». По мысли Ломоносова, кристаллы селитры должны быть сложены из мельчайших частичек сферической формы. Эти частички («корпускулы») прилегают друг к другу вплотную. Складывая из таких шариков разные фигурки (рис. 24), Ломоносов не только просто и наглядно объяснял возникновение плоских гра-

ней кристаллов, но даже вывел закон постоянства углов для кристаллов селитры.

Как пишет академик А. В. Шубников, «идея решетчатого строения кристаллов буквально „висела в воздухе“, прежде чем была создана первая по времени теория структуры кристаллов французским кристаллографом Ренэ-Жюстом Гаюи».

Французский аббат Гаюи, кристаллограф и минералог, тонкий наблюдатель, всю жизнь посвятил изучению кристаллов. Гаюи одним из первых заметил симметрию и закономерную повторяемость кристаллических многогранников. Можно сказать, что он утвердил в науке о кристаллах идею симметрии.

«С какой бы точки зрения ни рассматривать природу, — писал Гаюи, — всегда поражает обилие и раз-

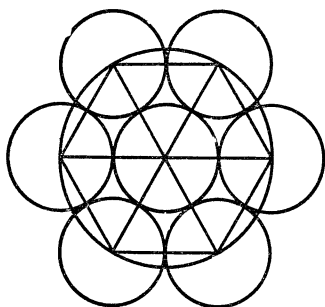
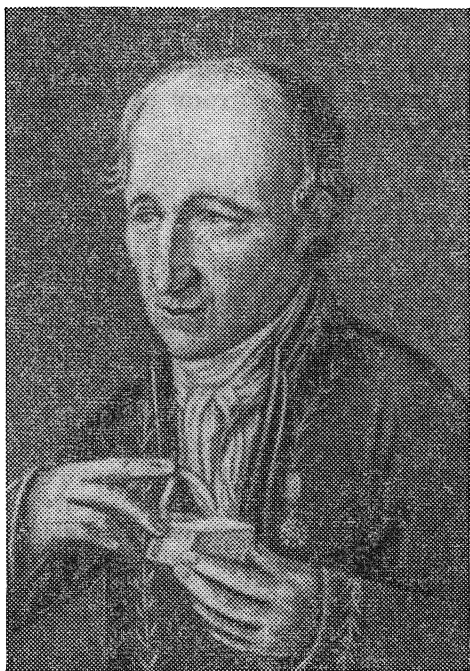


Рис. 24. Собственноручный чертеж М. В. Ломоносова: из шарообразных частичек складывается шестиугольная грань кристалла селитры. Внизу — схемы расположения частичек на других гранях кристалла.

нообразие ее творений. ... Она в своих подземных расселинах тайно подвергает обработке неорганические вещества и, как бы играя, порождает бесконечное разнообразие геометрических форм».



Ренэ Жюст Гаюи (1743—1822). В руках у Гаюи прикладной гониометр и кристалл исландского шпата.

Разнообразие геометрических форм кристаллов больше всего привлекало Гаюи. Внимательно изучая геометрические формы минералов, он на основе кристаллографических данных объединил в один вид вещества, которые до него рассматривались как различные. Так, он первый показал, что синий сапфир, алый рубин и невзрачный серый наждак — это все один и тот же минерал, корунд; что изумруд — это разновидность берилла (до него их считали разными минералами).

Это Гаюи первый показал, что каждому химическому веществу соответствует группа кристаллических форм, характерная именно для данного вещества. Этот закон ныне лежит в основе кристаллохимии.

Естественным был следующий шаг, и его сделал Гаюи: от формы кристалла он перешел к структуре кристалла, к утверждению, что кристаллическое строение вещества зависит от химического состава и что изменение химического состава влечет за собой изменение строения кристалла.

Как и его предшественники, Гаюи тоже основывался на том, что кристаллы, в первую очередь исландский шпат, раскалываются по плоскостям спайности. Рассказывают даже, что, нечаянно уронив на пол кристалл исландского шпата и увидев, что он разбился на мелкие ромбоэдры, Гаюи воскликнул: «Все найдено!», т. е. теория структуры кристаллов, о которой он столь много размышлял, сложилась окончательно. Гаюи решил, что, разбивая кристалл на всё более и более мелкие осколки, можно, в конце концов, прийти к предельно малым многогранникам, которые уже нельзя расколоть дальше без нарушения природы их вещества. Называя эти частицы интегрирующими (т. е. составляющими) молекулами, Гаюи думал, что их «удалось бы выделить, если бы наши органы чувств и наши инструменты были достаточно тонкими». Может быть, предполагает Гаюи, эти самые молекулы находились во взвешенном состоянии в растворе и «когда им предоставлено... время, пространство и покой, они обнаруживают тенденцию к взаимному сближению. Сближаясь и соединяясь друг с другом, они образуют в совокупности многогранники, ограниченные обычно плоскими гранями. Этим телам и дали название кристаллов».

Начав с того, как разбивается кристалл на мелкие осколки, Гаюи пришел к решению обратной задачи: как растет кристалл, как складывается он из мельчайших частиц. На рис. 25 видно, как представлял себе Гаюи образование различных форм кристаллов: всякий кристалл, по его мнению, должен рассматриваться как соединение мельчайших кубиков, равных между собой и соприкасающихся друг с другом целыми гранями. Такие построения дали Гаюи возмож-

ность установить математический закон, которому подчиняется расположение граней в кристаллических многогранниках. Самое же главное — то, что учение Гаюи послужило основой для теории структуры кристаллов.

Несколькими годами позже французский морской офицер Огюст Бравэ (1811—1863), основываясь на

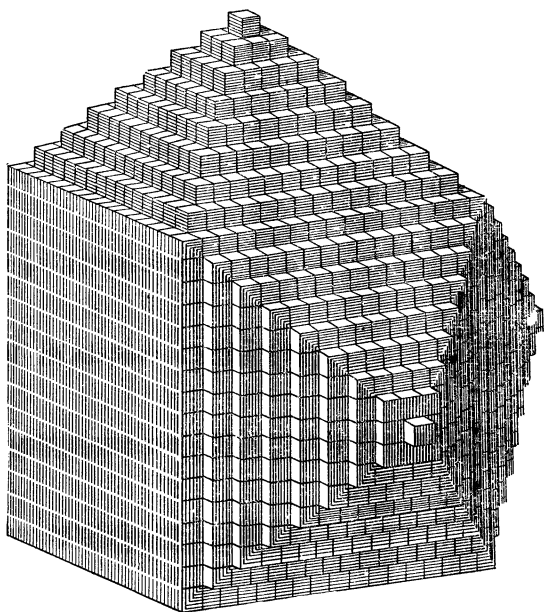


Рис. 25. Строение кристалла по Гаюи: из мельчайших частичек-кубиков складывается кристалл, имеющий форму октаэдра.

идеях Гаюи, развил теорию строения кристаллов уже в нынешнем ее виде. В основу своих рассуждений он положил анизотропию и симметрию кристаллов. Каковы бы ни были частицы, слагающие кристалл, они должны располагаться в пространстве вдоль параллельных направлений, потому что свойства кристалла в параллельных направлениях одинаковы. В каждом из параллельных направлений частицы должны размещаться одинаково. Так Бравэ пришел к понятию о *пространственной решетке*.



Теперь мы знаем, что частицы, образующие кристалл, — это атомы, ионы, молекулы. Мы знаем, что

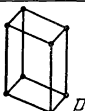
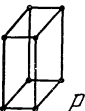
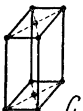
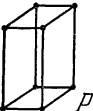
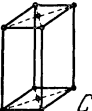
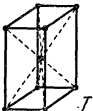
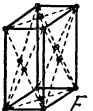
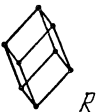
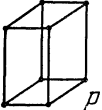
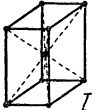
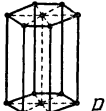
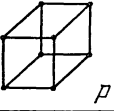
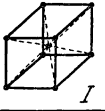
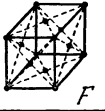
Сингония	Тип решетки			
	Примитивная	Базоцентри- рованная	Объемно- центрированн.	Гранецентри- рованная
Триклинная				
Моноклинные				
Ромбическая				
Тригональная (ромбо- эдрическая)				
Тетраго- нальная				
Гекса- гональная				
Кубическая				

Рис. 26. Четырнадцать типов элементарных ячеек Бравэ.

эти частицы располагаются в пространстве правильными рядами, сетками, решетками. Схему кристаллической структуры, ее остов, каркас мы можем представить как бесконечную решетку, состоящую из мно-

жества одинаковых смежных параллелепипедов — ячеек Бравэ (рис. 26; левая колонка этой таблицы — сингонии — объясняется ниже, на стр. 55).

Отнюдь не следует считать, что частицы находятся в вершинах параллелепипедов. Точки (так называемые узлы) пространственной решетки — это лишь центры отдельных частиц или групп частиц, те положения равновесия, около которых колеблются частицы. Каждому определенному кристаллическому веществу соответствует своя структура.

На рис. 26 видно, что и точки-узлы не обязательно находятся только в вершинах параллелепипедов. Есть параллелепипеды «примитивные», их обозначают буквой *P*, и у них узлы, действительно, только в вершинах; бывают и такие, у которых есть еще узел в самом центре параллелепипеда, их называют объемно-центрированными и обозначают буквой *I*; встречаются такие, у которых есть по узлу в центре пары противоположных граней, так называемые базоцентрированные, *C*; и, наконец, еще такие, у которых в центре каждой грани имеется узел — гранецентрированные, *F*. Отдельно отмечена особо важная примитивная ячейка *R* — это уже известный нам ромбоэдр.

И вот, какова бы ни была пространственная решетка, описывающая структуру кристалла, в основе ее всегда лежат ячейки Бравэ. Чтобы полностью представить себе структуру кристалла, надо знать ее пространственную решетку, относительные размеры атомов, из которых сложен кристалл, расстояния и силы связи между ними, их взаимное расположение, законы симметричных преобразований, повторяющих это расположение в пространстве.

Основной характерной особенностью структуры кристалла является ее симметрия. Познакомимся же с ней.

## НЕСКОЛЬКО СЛОВ О СИММЕТРИИ

Рассмотрим внимательно многогранные формы кристаллов. Прежде всего видно, что кристаллы разных веществ отличаются друг от друга по своим формам. Каменная соль — это всегда кубики; горный хру-

сталь — всегда шестигранные призмы, иногда с головками в виде трехгранных или шестигранных пирамид; алмаз — чаще всего правильные восьмигранники (октаэдры); лед — шестигранные призмочки, очень похожие на горный хрусталь, а снежинки — всегда шестилучевые звездочки. Что бросается в глаза, когда смотришь на кристаллы? Прежде всего их симметрия.

К понятию о симметрии мы привыкаем с детства. Мы знаем, что симметрична бабочка: у нее одинаковы правое и левое крылышки; симметрично колесо, секторы которого одинаковы; симметричны узоры, орнаменты, звездочки снежинок.

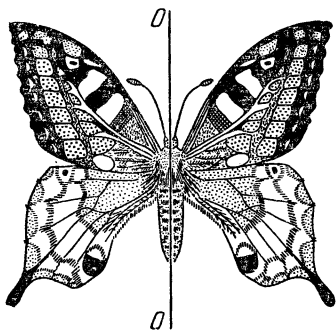


Рис. 27. Симметрия бабочки характеризуется плоскостью симметрии (эту плоскость надо представлять себе перпендикулярной к плоскости рисунка,  $OO$  — ее след).

Симметричными мы называем тела, которые состоят из равных, одинаковых частей. Эти части могут совмещаться друг с другом.

Симметрия бывает разной. Какова, например, симметрия бабочки? Бабочка может сложить крылья, и тогда две ее одинаковые половинки совмещаются. Это можно описать и иначе. Любое из двух крыльев бабочки как бы отражается в зеркале (рис. 27). Мы говорим, что половинки бабочки зеркально равны или что бабочка обладает *плоскостью симметрии*.

Всякий знает, что, посмотрев в зеркало, он увидит сам себя. Но взгляните внимательно. Вы ли это? Вы протянули, здороваясь, правую руку, но ваш двойник протянет в ответ не ту же руку, а зеркально равную. Поднесите к зеркалу книгу — и вы увидите, что буквы как бы вывернуты наизнанку (рис. 28). В зеркале все переставлено справа налево.

Ваши руки, правая и левая, одинаковы, правда? Однако они совпадут друг с другом, если отразить их в зеркале, но не совпадут, если положить одну руку на другую (рис. 29). Правая и левая руки *зеркально*

равны, их можно совместить друг с другом только путем отражения в плоскости симметрии, как в зеркале.

Плоскости симметрии можно обнаружить и в кристаллах. В снежинке, например, можно найти даже

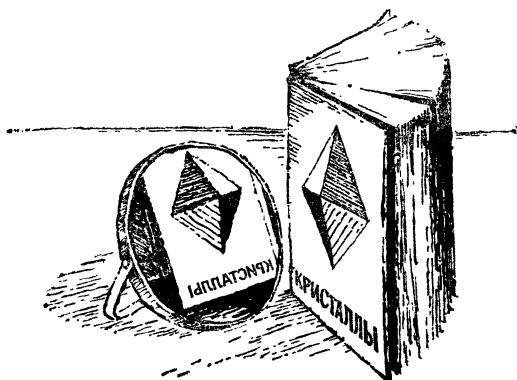


Рис. 28. Зеркало действует как плоскость симметрии.

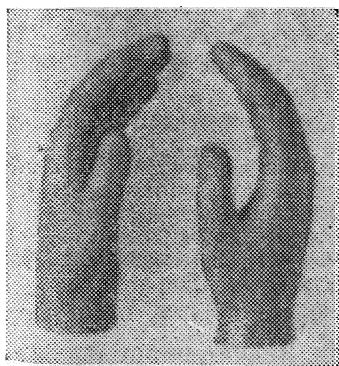


Рис. 29. Правая и левая руки зеркально симметричны.

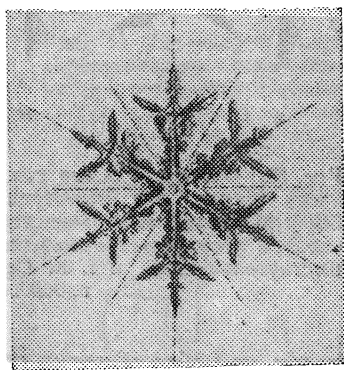


Рис. 30. Пунктирными линиями показаны следы шести плоскостей симметрии снежинки, перпендикулярных к плоскости чертежа.

не одну плоскость симметрии, а шесть. Представьте себе, что снежинка отражается в любом из зеркал, следы которых показаны пунктирными линиями на рис. 30 (зеркала поставлены перпендикулярно к пло-

скости чертежа). Ясно, что, отразив в зеркале любую половину снежинки, мы получим все ту же шестилучевую звездочку. (Есть в снежинке и еще одна плоскость симметрии: она совпадает с плоскостью чертежа.)

В кубе можно насчитать девять плоскостей симметрии (рис. 31), в четырехгранной призме — четыре

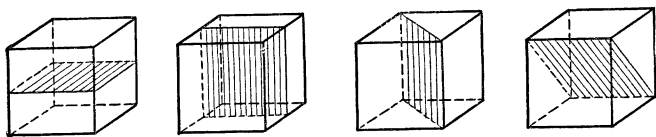


Рис. 31. Некоторые из плоскостей симметрии куба.

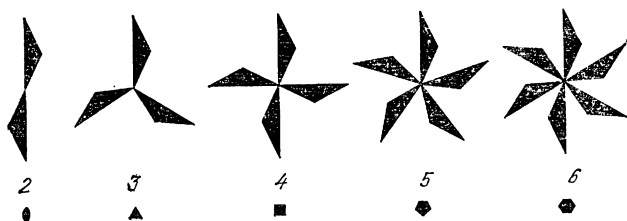


Рис. 32. Фигуры с осями симметрии. Под каждой фигурой подписан порядок оси симметрии и дано ее условное изображение: оси 2-го порядка изображаются «чечевичками» (двуугольниками), оси 3-го порядка — треугольниками, 4-го — квадратами, 6-го — шестиугольниками, и т. п. Оси симметрии перпендикулярны к плоскости рисунка.

вдоль ее ребер и пятая поперек. Значит, например, кубики каменной соли (рис. 6) обладают девятью плоскостями симметрии.

Плоскость симметрии — это один из *элементов симметрии* кристалла каменной соли.

Есть и другие, более сложные элементы симметрии. Посмотрите на узоры на рис. 32. Они тоже симметричны, однако симметрия здесь не такая, как у бабочки. Представьте себе не плоскость, а ось, проходящую через центр узора перпендикулярно к его плоскости, и поверните узор вокруг этой оси: треуголь-

ники совместятся друг с другом. Здесь нет плоскостей симметрии, но есть *оси симметрии*.

По углу поворота различают порядок оси симметрии. Чтобы части первого узора на рис. 32 совместились, надо поворачивать его на  $180^\circ$ , т. е. на пол-оборота; мы говорим, что у него ось симметрии второго порядка; у следующих узоров на том же рисунке нетрудно увидеть оси симметрии 3-го, 4-го, 5-го и 6-го порядков. Морскую звезду и цветок куриной слепоты (лютика) характеризует ось симметрии 5-го порядка, осьминога — ось 8-го порядка; порядок оси симметрии ромашки или подсолнечника равен числу лепестков цветка; пчелы строят свои соты симметричными относительно оси 6-го порядка.

У круглого конуса и у цилиндра есть ось симметрии бесконечного порядка: можно поворачивать конус или цилиндр на любой угол вокруг этой оси (в том числе и на бесконечно малый), и он всегда совместится сам с собой (рис. 33). А у шара бесконечное число осей симметрии бесконечного порядка: как ни повернуть

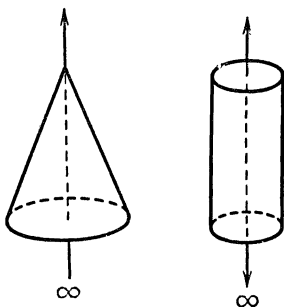


Рис. 33. Цилиндр и конус характеризуются осями симметрии бесконечного порядка. О том, почему стрелки разные, см. на стр. 46.

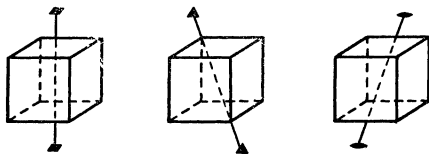


Рис. 34. Оси симметрии куба. Нарисованы не все оси: три оси 4-го порядка проходят через центры граней, четыре оси 3-го порядка являются пространственными диагоналями куба, шесть осей 2-го порядка соединяют попарно середины ребер.

шар вокруг любого его диаметра на любой угол, он всегда совместится сам с собой.

В кубике каменной соли, как и в любом кубике, очень много осей симметрии: три оси 4-го порядка, че-

тыре оси 3-го порядка и шесть осей 2-го порядка (рис. 34). Попробуйте повертеть кубик в руках, и вы их найдете и пересчитаете (рис. 35).

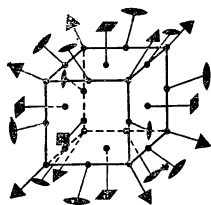


Рис. 35. Все оси симметрии куба.

Есть в кубике и еще один элемент симметрии — это *центр симметрии*.

Представьте себе зеркало — не большое, вытянутое, а точечное: точку, в которой все отражается, как в зеркале. Вот такая точка и будет центром симметрии (рис. 36). При таком отражении изображение поворачивается не только справа налево, но и с лица на изнанку.

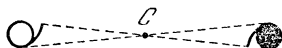


Рис. 36. Симметричное преобразование в центре симметрии. Белым и черным изображены, соответственно, «лицевая» и «изнаночная» стороны фигурки. Буквой *C* обозначен центр симметрии.

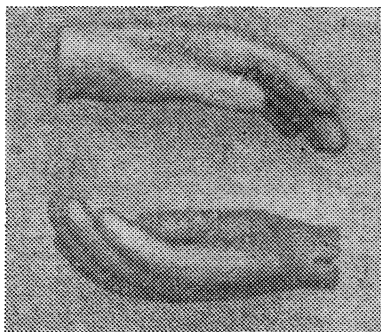


Рис. 37. Так надо поставить правую и левую руки, чтобы они были симметричны друг другу относительно центра симметрии.

На рис. 37 видно, как надо поставить правую и левую руки, чтобы они были симметричны друг другу относительно центра симметрии. Есть центр симмет-

рии и в кубике каменной соли, и в восьмиграннике алмаза, и в звездочке снежинки. А вот в кристаллике кварца центра симметрии нет, это можно разглядеть на рис. 38.

В простом прямоугольном параллелепипеде (кирпичике) легко найти три плоскости симметрии, три оси симметрии 2-го порядка и центр симметрии. В кубе — девять плоскостей симметрии, три оси 4-го порядка, четыре оси 3-го порядка, шесть осей 2-го порядка и центр симметрии.

Плоскость симметрии (плоскость зеркального отражения), центр симметрии (центр инверсии) и оси

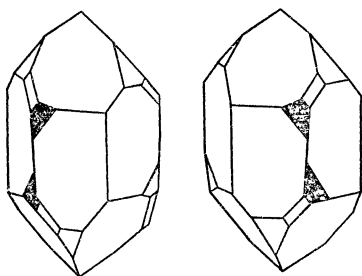


Рис. 38. «Правый» и «левый» кристаллы кварца. В каждом из них нет ни плоскостей, ни центра симметрии, но друг другу они симметричны, как правая и левая руки.

симметрии — это *элементы симметрии*. Существуют и другие, более сложные элементы симметрии, о них мы пока говорить не будем.

Все кристаллы симметричны. Это значит, что в каждом кристаллическом многограннике можно найти плоскости симметрии, оси симметрии, центр симметрии или другие элементы симметрии так, чтобы совместились друг с другом одинаковые части многогранника.

Все элементы симметрии повторяют одинаковые части фигуры, все придают ей симметричную красоту и завершенность, но центр симметрии, пожалуй, самый интересный. От того, есть ли в кристалле центр симметрии или нет его, могут зависеть не только форма, но и очень многие физические свойства кристалла. Разберемся с центром симметрии подробнее.



Возьмем в руки граненый неотточенный карандаш, повертим его и определим его симметрию. Если не обращать внимание на надписи на карандаше, то, видимо, симметрия у него такая же, как у снежинки: ось 6-го порядка, шесть плоскостей симметрии вдоль нее и одна поперечная, шесть поперечных осей 2-го порядка и центр симметрии. Отточите карандаш точилкой — концы его станут неодинаковыми, и симметрия сразу изменится: исчезнут поперечные плоскости и оси симметрии, исчезнет центр симметрии, но останутся главная ось симметрии и продольные плоскости симметрии. Отточив карандаш, мы не изменили порядок его главной оси симметрии, она осталась осью 6-го порядка, но стала *полярной* (рис. 39).

Понятие о полярных осях и полярных направлениях очень важно для понимания свойств кристаллов. Посмотрим на две стрелки на рис. 40. Чем они различаются? У верхней стрелки правый и левый концы одинаковы. Такой стрелкой можно изобразить, например, размах колебаний маятника: направо — налево — все равно; в середине стрелки есть центр симметрии и каждый из ее концов может симметрично совеститься со вторым концом. У нижней стрелки центра симметрии нет, концы ее не одинаковы, их нельзя совместить друг с другом. Эта стрелка *полярна*.

Такой стрелкой изобразим, например, напряженность электрического поля: стрелка пойдет от положительного заряда к отрицательному (рис. 41). Если бы мы нарисовали напряженность электрического поля как стрелку неполярную, это означало бы, что у электрического поля есть центр симметрии. Но тогда, значит, положительный электрический заряд, отразившись в центре симметрии, должен был бы становиться отрицательным. Чепуха получилась бы: симметричное преобразование меняло бы свойства электрического поля. Это абсурд, и пришли мы к нему лишь из-за того, что неправильно приписали центр симметрии той стрелке, которой изобразили напряженность электрического поля. Ясно, что эту напряженность можно изображать только полярной стрелкой.

Шестигранную пирамиду и шестигранную призму характеризует ось шестого порядка, но эти оси различаются полярностью. У призмы это ось неполярная;

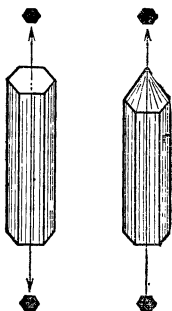


Рис. 39. В неотточенном карандаше есть поперечная плоскость и центр симметрии (если не принимать во внимание надписи на нем); в отточенном карандаше эти элементы симметрии пропадают, а ось симметрии 6-го порядка остается.

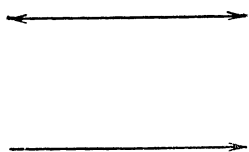


Рис. 40. Полярная (внизу) и неполярная (вверху) стрелки.

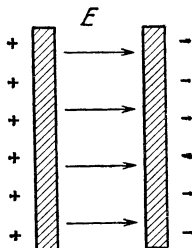


Рис. 41. Напряженность однородного электрического поля (например, поля плоского конденсатора) изображается полярной стрелкой.

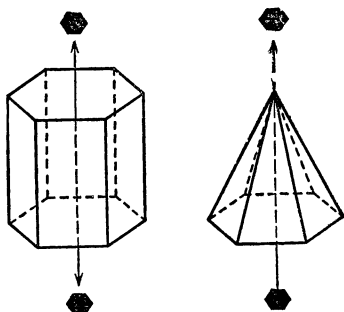


Рис. 42. У шестигранной призмы ось симметрии 6-го порядка неполярна, у пирамиды такая же ось полярна.

основания призмы симметрично равны друг другу, они могут совместиться при отражении в центре симметрии. У пирамиды же вершина и основание несовместимы и центра симметрии нет. Изобразим это опять-таки стрелками, полярной и неполярной (рис. 42).

У круглого цилиндра и у конуса есть по одной оси симметрии бесконечного порядка, но они тоже различаются полярностью: у конуса ось полярная, у цилиндра — неполярная (см. рис. 33).

О свойствах полярной стрелки мы еще будем говорить подробно на стр. 107. Пока же остановимся на другом вопросе: как характеризовать и распознавать кристаллы по их симметрии?

## ТОЛЬКО ТРИДЦАТЬ ДВА

Какой только симметрии не встретишь в природе и в произведениях искусства! Всевозможные сочетания осей, плоскостей и центра симметрии!

А вот в кристаллах эти сочетания строго ограничены. Прежде всего, не все оси симметрии возможны в кристаллах, а только оси порядков 1, 2, 3, 4, 6. Не может быть осей симметрии порядка 5 или выше, чем 6.

Чтобы понять, почему это так, посмотрим на плоские сетки орнаментов, составленных из фигур с осями симметрии от 1-го до 8-го порядков (рис. 43). Видно, что косые параллелограммы, прямоугольники, треугольники, квадраты и шестиугольники, т. е. фигуры с осями симметрии порядков 1, 2, 3, 4 и 6, прилегают друг к другу плотно и заполняют всю плоскость сплошь без промежутков. Не то с пятиугольниками или семиугольниками: их никак нельзя приложить друг к другу вплотную, между ними обязательно остаются дыры, просветы, пустоты.

Представьте себе теперь такие же сетки в пространстве, пусть они образуют остов атомной структуры кристаллов. Очевидно, оси симметрии 5-го или 7-го порядков в структуре невозможны, потому что атомные ряды и сетки не заполняют пространство непрерывно, возникнут пустоты, промежутки между по-

ложениями равновесия атомов. Атомы окажутся не в самых устойчивых положениях, и кристаллическая структура разрушится.

Читатель может засомневаться: ну, хорошо, с пяти- и семиугольниками ясно, но почему в кристалле не может быть оси симметрии 8-го порядка? Ведь вот последняя фигура на рис. 43 образована восьмиугольниками, и мы часто видим узоры, выложенные восьмиугольными плитками паркета или кафеля. Так-то

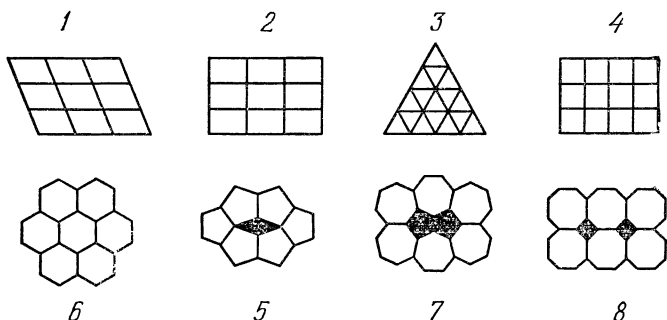


Рис. 43. Эти сетки составлены из фигур с разными осями симметрии. Порядок оси указан цифрой. Пятиугольники, семиугольники и восьмиугольники не могут примыкать друг к другу вплотную, между ними остаются промежутки.

так, но взгляните внимательнее. А есть ли у этого восьмиугольника ось симметрии 8-го порядка? Вот то-то, что и нет. Ведь восемь сторон этого восьмиугольника не одинаковы: к четырем из них примыкают соседние восьмиугольники, а к другим четырем, чередуясь с первыми, — черные ромбики. Попробуйте повернуть фигуру на  $1/8$  оборота вокруг оси симметрии: узор не совместится сам с собой. И получается, что весь этот восьмиугольник симметрично совмещается сам с собой только при повороте на  $90^\circ$ , т. е. узор этот характеризуется осью симметрии не 8-го, а 4-го порядка.

Симметричный рис. 44 составлен из цветков с пятью лепестками. Уж тут-то, казалось бы, симметрия описывается осями 5-го порядка? Ан, нет. Вгляди-тесь: разве у цветов на этом рисунке пятерная симметрия? Один лепесток цветка упирается в веточку,

другой — в лепестки соседних цветов. Сам по себе, отдельно взятый, цветок, конечно, имеет ось симметрии 5-го порядка. А вот в узоре цветок оказывается вообще несимметричным, в его центре нет оси симметрии. А есть в узоре оси симметрии 3-го порядка, и выходят они вовсе не в центрах цветов, а в тех точках,

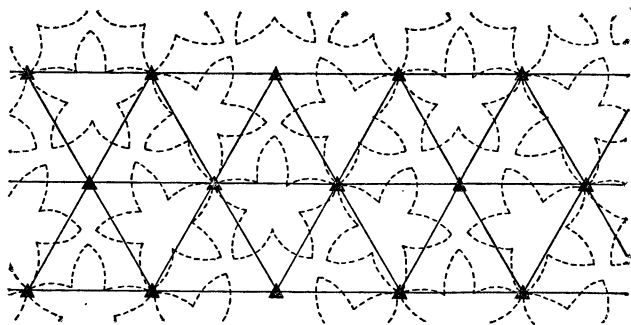
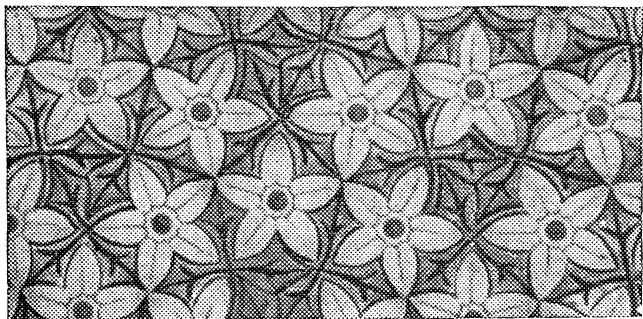


Рис. 44. Вверху: рисунок Маурица Эшера. Этот орнамент, составленный из цветов с пятью лепестками, не имеет осей симметрии 5-го порядка. Его симметрия показана на схеме, приведенной внизу.

где сходятся по три лепестка от соседних цветов; на схеме, приведенной в нижней части иллюстрации, эти оси обозначены маленькими черными треугольниками. Попробуйте мысленно повернуть весь узор вокруг каждой из них на треть полного оборота, т. е. на  $120^\circ$ , и все его детали, в том числе и пятилепестковые цветы, полностью совместятся. При таких поворотах, конеч-

но, придется мысленно продолжить рисунок, т. е. считать его бесконечным во все стороны. Как видите, осей симметрии 5-го порядка в рисунке нет, хотя у каждого отдельного цветка они есть.

Вот, значит, в чем дело. Кристалл сложен из бесконечно повторяющихся атомных рядов, сеток, решеток, а в них все детали атомного узора должны повторяться непрерывно, одинаково. Поэтому в структурах

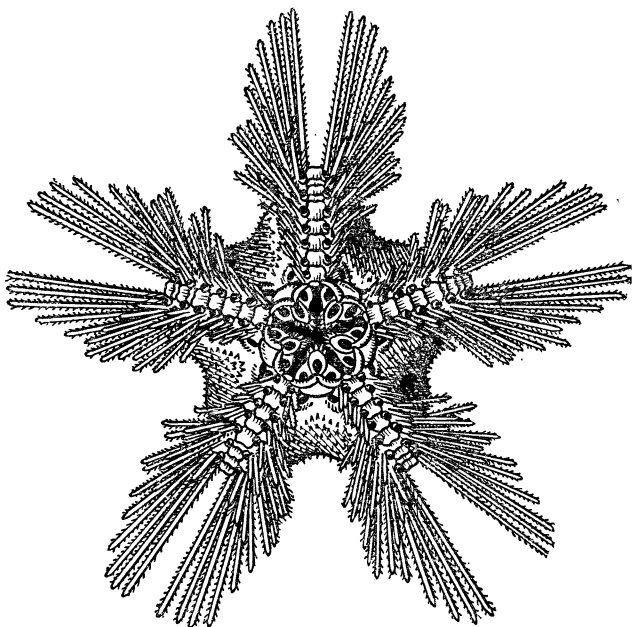


Рис. 45. Морская звезда характеризуется осью симметрии 5-го порядка.

кристаллов, а следовательно, и во внешних формах кристаллов не может быть осей симметрии пятого порядка.

Интересно отметить, что в живой природе — у цветов, раковин, моллюсков, медуз, морских звезд (рис. 45) — нет «запрета» для этой оси симметрии. Встречается ось 5-го порядка и в строении вирусов, белков и других органических объектов, которые интенсивно исследуются в последние годы. «Кристаллографический запрет пятерной оси, — пишет академик

Николай Васильевич Белов, — определяется невозможностью согласования ее (равно как и осей порядка выше шести) с решеткой, с „решетчатым состоянием“ кристаллического вещества. И потому можно думать, что пятерная ось симметрии является у мелких организмов своеобразным инструментом борьбы за существование, страховкой против окаменения, против кристаллизации, первым шагом которой была бы „поимка“ решеткой живого организма» («Очерки по структурной минералогии», М., 1976, стр. 287).

Так же можно разобраться и с любыми другими осями симметрии, и тогда окончательно придем к заключению, что заполнить бесконечную плоскость одинаковыми узорами без промежутков могут только узоры с осями симметрии порядков 1, 2, 3, 4, 6, а осей 5-го, 7-го и других порядков не может быть. А так как структура кристаллов представляет собой трехмерные сетки из атомных плоскостей и в этих сетках не может быть пустот или дыр, — именно поэтому *в кристаллах могут быть только оси симметрии порядков 1, 2, 3, 4, 6.*

Все эти оси и плоскости и центр симметрии могут разнообразно сочетаться друг с другом. Например, в кубе — это мы видели — есть три оси 4-го порядка, четыре оси 3-го и шесть осей 2-го порядков (см. рис. 35), в четырехгранной призме — одна ось 4-го порядка и четыре оси 2-го порядка, а в четырехгранной пирамиде — только ось 4-го порядка. Напомним попутно, что в кубе и в призме оси 4-го порядка неполярны, а в пирамиде эта ось полярная.

В любом кристаллическом многограннике можно найти различные сочетания элементов симметрии — у одних много, у других мало.

По симметрии, прежде всего по осям симметрии, кристаллы делятся на три *категории*.

К *высшей категории* относятся самые симметричные кристаллы, у них может быть несколько осей симметрии порядков 2, 3 и 4, нет осей 6, могут быть плоскости и центр симметрии. Некоторые простые формы кристаллов высшей категории показаны на рис. 46. В верхнем ряду изображены куб, октаэдр и тетраэдр. С тетраэдром все знакомы не только по кристаллам: в картонных четырехгранниках-тетраэдрах

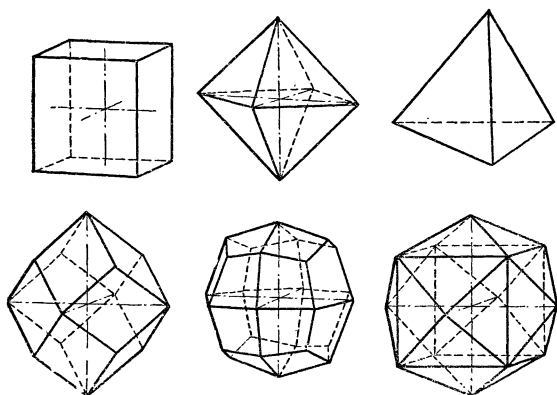


Рис. 46. Некоторые характерные простые формы кристаллов высшей категории.

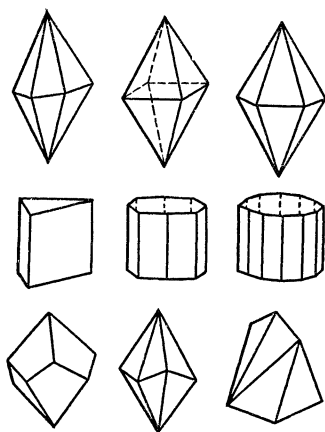


Рис. 47. Некоторые характерные простые формы кристаллов средней и низшей категории.

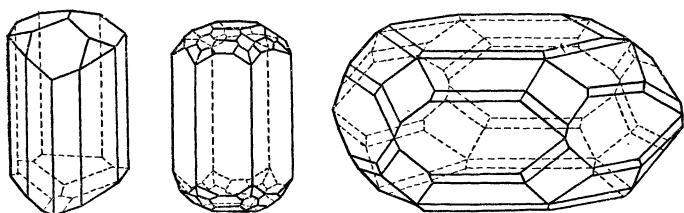


Рис. 48. Примеры сложных форм кристаллов средней категории: турмалин, берилл и апатит.



хранят и перевозят молоко. Есть в высшей категории и еще более сложные формы (см., например, рис. 60, стр. 73). Им всем присуща общая черта: они примерно одинаковы во все стороны; такую фигурку легко покатать в руках.

У кристаллов *средней категории* могут быть оси 3-го, 4-го и 6-го порядков, но только по одной. Осей 2-го порядка может быть несколько, возможны плоскости симметрии и центр симметрии. Формы этих кри-

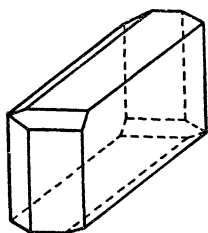


Рис. 49. Кристалл медного купороса, симметрия которого характеризуется только центром симметрии.

сталлов — призмы, пирамиды и другие фигурки; некоторые из них показаны на рис. 47 и 48. И тут есть характерная особенность: у них особенно резко выражено различие вдоль и поперек главной оси симметрии. Вдоль оси они вытянуты (иногда сплюснуты).

У кристаллов *низшей категории* не может быть ни одной оси порядков 3, 4 и 6, могут быть только оси второго порядка, плоскости или центр симметрии. Это кристаллы наинизшей симметрии, и структуры у них самые сложные.

Многим, наверное, знакомы синие кристаллы медного купороса, которые часто растят в школьных лабораториях. Вот это пример кристалла низшей категории. Посмотрите, у него есть только центр симметрии и больше ничего: каждую его грань можно отразить в центре симметрии, повернув при этом «с лица на изнанку», и она совместится с симметричной гранью (рис. 49).

Из кристаллов, о которых у нас пойдет речь в этой книге, к высшей категории относятся алмаз, квасцы, гранаты, германий, кремний, медь, алюминий, золото, серебро, серое олово, вольфрам, железо; к средней категории — графит, рубин, кварц, цинк, магний, белое олово, турмалин, берилл, KDP, ADP, к низшей — гипс, слюда, медный купорос, сегнетова соль.

Кристаллы высшей категории наиболее симметричны. Чем ниже категория, тем беднее симметрия кристалла.

Категория, к которой принадлежит кристалл, определяет его физические свойства. Например, на стр. 11—12 мы рассказывали об анизотропии теплового расширения кристаллов и о том, что монокристалльный шар при нагревании может превратиться в эллипсоид. Вот форма этого эллипсоида зависит от категории кристалла. Для кристаллов низшей категории это будет эллипсоид трехосный (все сечения — эллипсы), для кристаллов средней категории — эллипсоид вращения (любое его сечение, перпендикулярное к оси вращения, является кругом), а у кристаллов высшей категории шар расширяется как изотропное вещество, во все стороны одинаково: он может изменить свой объем, но останется шаром. В кристаллах высшей категории тепловое расширение и многие другие физические свойства (но отнюдь не все!) изотропны. Чем ниже симметрия кристалла, тем более резко проявляется анизотропия его свойств.

Кристаллографические категории, в свою очередь, разделяются на семь *сингоний*. В переводе с греческого слово «сингония» означает «сходноугольность». В сингонию объединяются кристаллы с одинаковыми осями симметрии, а значит, и со сходными углами поворотов в структуре. Классификация кристаллов по категориям и сингониям выглядит так:

Категория	Сингония	Характерная симметрия кристаллов
Высшая	Кубическая	Несколько осей симметрии порядка выше, чем 2; обязательно четыре оси симметрии 3-го порядка
Средняя	Тригональная Тетрагональная Гексагональная	Одна ось симметрии порядка выше, чем 2, а именно: Одна ось 3-го порядка Одна ось 4-го порядка  Одна ось 6-го порядка
Низшая	Ромбическая Моноклиная Триклинная	Нет осей симметрии порядка выше, чем 2. (Эти сингонии различаются по углам между кристаллографическими осями координат.)

В этой таблице ничего не говорится о центре симметрии и о плоскостях симметрии. Они могут быть — или не быть — в любой сингонии.

Здесь, в этих названиях, встречается много греческих корней: *тетра* — это 4, *гекса* — 6, *гонос* — угол (вспомните слово «тригонометрия» — наука о треугольниках), *клино* — наклон, *моно* — один. Поэтому тригональная, тетрагональная, гексагональная — это, так сказать, треугольная, четырехугольная и шестиугольная сингонии, моноклиная — однонаклонная (т. е. с одним косым углом), триклиная — трижды наклонная, т. е. с тремя косыми углами. Нетрудно догадаться, например, что шестиугольные звездочки снежинок принадлежат к гексагональной сингонии, кубики каменной соли — к кубической, а косоугольный кристалл медного купороса — к триклиной.

Каждый кристаллический многогранник обладает определенным набором элементов симметрии. Наборы, сочетания элементов симметрии могут быть богатыми и бедными. Сколько же всего таких наборов? Число их, оказывается, строго ограничено. Все возможные сочетания элементов симметрии, возможных в кристаллах, выводятся строго математически.

Полный набор всех элементов симметрии, присущих данному кристаллу, называется его *классом симметрии*. Например, и куб и октаэдр и многогранники, показанные на рис. 60, характеризуются классом, в котором больше всего элементов симметрии: в нем тринадцать осей симметрии (три 4-го порядка, четыре 3-го порядка, шесть 2-го порядка), 9 плоскостей и центр симметрии (см. рис. 50, класс № 32). Как видите, формы разные, а класс симметрии один.

В классе симметрии кристаллов кварца есть только одна ось 3-го порядка и три оси 2-го порядка (рис. 50, класс № 11).

Кристаллы медного купороса, как мы уже говорили, относятся к одному из самых бедных классов симметрии: в его классе есть только центр симметрии (рис. 50, № 2).

Элементы симметрии кристаллов очень разнообразны. На первый взгляд кажется, что число возможных их сочетаний должно быть очень большим. Вовсе нет. Строгий математический вывод показывает, что все

возможные для кристаллических многогранников сочетания элементов симметрии исчерпываются тридцатью двумя классами симметрии. Все эти классы симметрии схематически изображены на рис. 50.

		Класс							
Категория		Сингония	Примитив- ный	Инверсион- но-примитив ный	Центральный	Аксиальный	Плоскальный	Инверсионно- плоскальный	Аксиально- центральный
Нижшая	Три- клинная		1 ①		$\bar{1}$ ②				
	Моно- клинная					2 ③	$m$ ④		$\frac{2}{m}$ ⑤
	Ромби- ческая					222 ⑥	$mm2$ ⑦		$mmm$ ⑧
Средняя	Триго- нальная		3 ⑨		$\bar{3}$ ⑩	32 ⑪	$3m$ ⑫		$\frac{3}{2}m$ ⑬
	Гекса- гональ- ная		6 ⑭		$\bar{6}$ ⑮	$\frac{6}{m}$ ⑯	622 ⑰	$6mm$ ⑱	$\frac{6}{m}m2$ ⑲
	Тетра- гональ- ная		4 ⑳		$\bar{4}$ ㉑	$\frac{4}{m}$ ㉒	422 ㉓	$4mm$ ㉔	$\frac{4}{2}m$ ㉕
Высшая	Куби- ческая		23 ㉖		$m\bar{3}$ ㉗	$\frac{4}{3}2$ ㉘	$\frac{4}{3}m$ ㉙		$\frac{m}{3}m$ ㉚

Рис. 50. 32 класса симметрии, условные изображения их элементов симметрии и классификация. Сверху справа над каждым изображением записан условный интернациональный символ класса, внизу — номер класса, на который может быть ссылка в тексте.

На этом рисунке обозначения те же, что и раньше: двуугольники, треугольники, квадратики и шестиугольники — это оси симметрии 2-го, 3-го, 4-го и 6-го

порядков. Если ось симметрии полярна, то один из ее концов отмечен стрелкой. Центр симметрии специального обозначения не имеет.

Внизу, в кружочке, — номер класса, на который мы ссылаемся в тексте.

В нескольких классах симметрии встречается еще один элемент симметрии, о котором у нас не было речи: это *инверсионная ось симметрии*, которую можно себе представить как простую ось и центр симметрии, неразрывно связанные и действующие вместе. Обозначены эти оси как светлый шестиугольник с черным треугольником внутри (инверсионная ось 6-го порядка; например, классы №№ 19, 26) или как светлый квадратик с черным двуугольником внутри (инверсионная ось 4-го порядка; например, класс № 22).

В классе № 2 есть только центр симметрии, а в классе № 1 вообще нет никаких элементов симметрии, о которых здесь шла речь. Многогранники кристаллов этого класса не симметричны, но в структуре есть (невидимая простым глазом) симметрия, о которой пойдет речь на стр. 66 и далее.

В верхнем правом углу у каждого класса приведен общепринятый, интернациональный символ, которым обозначают это сочетание элементов симметрии.

Вещества распределяются по 32 классам крайне неравномерно — то густо, то пусто.

Вот, например, класс № 5 на рис. 50. Класс мало-симметричный: в нем всего три элемента симметрии, а именно ось 2-го порядка, центр и плоскость симметрии. А почему-то для минералов эта симметрия оказалась удобной и предпочтительной. В одном этом классе кристаллизуется почти половина всех минералов.

А гораздо более симметричный класс № 30 с богатым и красивым сочетанием тринадцати различных осей симметрии (как на рис. 35) почему-то кристаллам «не нравится»: всего пять веществ выбрали этот класс для своих кристаллов.

Металлы почти все сосредоточены в двух классах симметрии: № 20 и № 32 на рис. 50.

Незыблемо строго установлено: симметрия любого кристалла всегда может быть описана одним из 32 классов симметрии.

Среди характерных признаков и сочетаний симметрии, по которым могут различаться классы симметрии, имеется один чрезвычайно важный: есть классы, в которых существуют полярные направления (ацентрические классы), и есть другие классы, в которых полярных направлений быть не может. Дальше мы увидим, что это приводит к очень большому различию физических свойств кристаллов.

Законам сочетаний элементов симметрии подчиняются и физические свойства кристаллов, но об этом речь пойдет дальше, а пока мы ограничиваемся той симметрией, которая так наглядно и так красиво проявляется как внешняя форма кристалла.

Итак — 32. Только 32 класса симметрии. И физические свойства, и многогранные формы кристаллов подчинены 32 сочетаниям симметрии.

Однако встает вопрос: откуда же, так сказать, знает кристалл, что он должен вырастать симметричным многогранником? Связана ли внешняя форма кристалла с его внутренним строением, с его атомной структурой? И какова же симметрия структуры?

Попытаемся ответить и на эти вопросы.

## ТРИДЦАТЬ ДВА И ДВЕСТИ ТРИДЦАТЬ

Понять, что такое класс симметрии и почему их 32, и только 32, не больше и не меньше, поможет нам рис. 44 (стр. 50), на котором мы поясняли отсутствие осей симметрии 5-го порядка. Рисунок этот принадлежит голландскому художнику Маурицу Эшеру (1898—1972), а воспроизводится он из альбома оригинальных рисунков Эшера, изданного Международным Союзом кристаллографов как сборник иллюстраций к курсу кристаллографии.

Международный Союз кристаллографов (International Union of Crystallography) — широко разветвленная организация, в которую входят национальные комитеты кристаллографов многих стран, множество учреждений и ученых, занимающихся изучением кристаллов. Каждые три года Международный Союз кристаллографов проводит международные кристаллографические конгрессы. Такие конгрессы были в

Лондоне, Мадриде, Париже, Кембридже, Риме, в Москве, в университетском городке Стони-Брук около Нью-Йорка, в Киото, в Амстердаме, в Варшаве.

На конгрессах собираются представители из нескольких десятков стран мира, а число участников доходит до полутора тысяч, как было, например, на самом большом и представительном конгрессе в Москве в 1966 году.

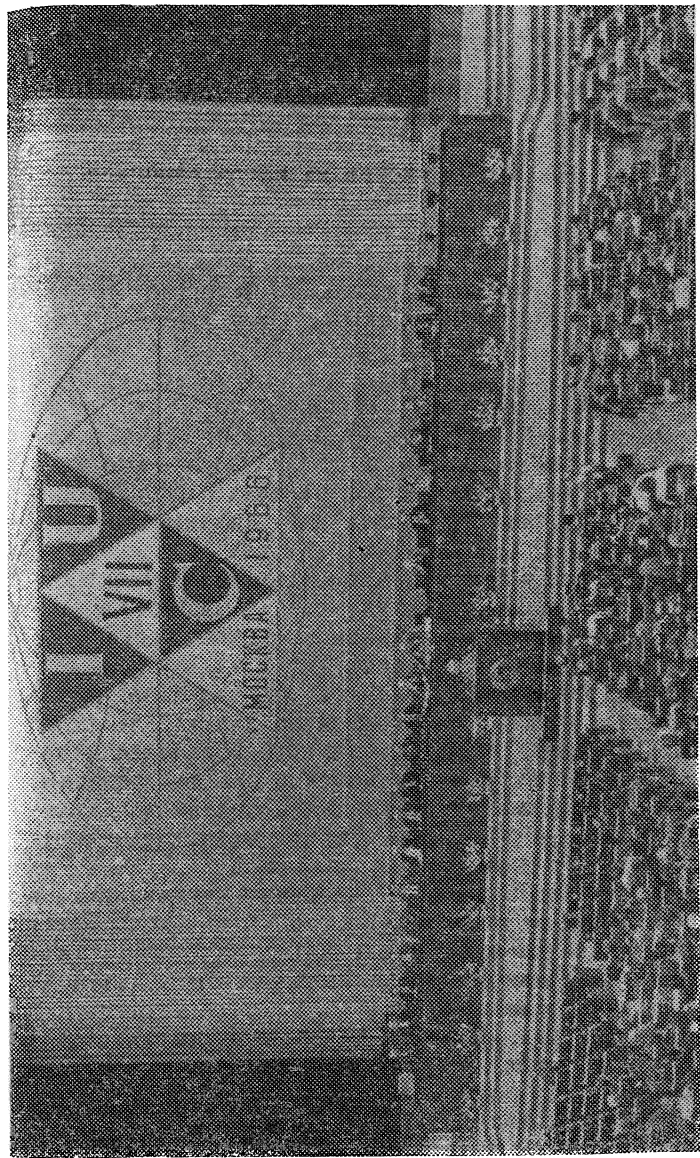
«Я никогда не думал, что в мире есть столько кристаллографов!» — воскликнул мэр английского университетского городка Кембриджа, принимая в августе 1960 г. участников конгресса в старинном сводчатом зале ратуши. Англия — страна традиций, поэтому мэр был облачен в бархатную мантию, а о начале его речи возвестил герольд в алом с золотом костюме, стукнув трижды посохом об пол. В Кембридже тогда собралось около тысячи кристаллографов из 39 стран мира. Участники конгресса жили в средневековых зданиях Кембриджа, и на узких улочках этого старинного городка слышалась в те дни разноязычная речь, а аудитории университета были отданы под доклады и дискуссии по кристаллографии.

Каждый кристаллографический конгресс обычно сопровождается выставками: кристаллографического оборудования, книг, фотографий, наилучших искусственно выращенных кристаллов. А на кембриджском кристаллографическом конгрессе событием стала специально организованная выставка картин голландского художника Маурица Эшера. Сам художник, пожилой человек с узким смуглым лицом, живыми глазами и небольшой бородкой, присутствовал как делегат конгресса, давал пояснения к своим рисункам и рассказал о них в докладе на конгрессе.

Нет, Эшер не был ученым-кристаллографом; он художник, график, окончивший в 1922 году школу архитектуры и декоративного искусства в Гаарлеме, продолжавший затем свое художественное образование в Испании и Италии, известный миру по многим художественным выставкам.

И вот теперь его рисунки привлекли внимание кристаллографов.

Художник и кристаллография? Что общего между ними?



Открытие международного конгресса кристаллографов в Кремлевском Дворце съездов (1966 г.).



А дело в том, что Мауриц Эшер в своих рисунках как бы открыл и интуитивно проиллюстрировал законы сочетания элементов симметрии, т. е. те законы, которые властвуют над кристаллами, определяя и их внешнюю форму, и их атомную структуру, и их физические свойства.

Эшер увлекается периодическими рисунками, составлением мозаичных узоров из повторяющихся фигур. Он вписывает или, вернее, врисовывает одно изображение в другое, так, чтобы одинаковые фигурки периодически повторялись и чтобы между ними не оставалось пустых мест.

Такую же задачу, как на рисунках Эшера, приходится решать и в технике: как, например, вырезать определенные детали из листового металла с минимальными потерями материала? Или: как всего экономнее раскроить кожу в обувной промышленности, материю в швейном деле? Здесь тоже надо врисовать одинаковые детали, размещая их периодически и стараясь не терять ни миллиметра площади.

Но ведь это и есть закон, по которому размещаются частицы в структуре кристалла: бесконечное, периодическое повторение одинаковых групп частиц, без промежутков, без нарушений.

На рис. 44 одинаковые цветы из пяти лепестков и одинаковые места, где сходятся по одному лепестку от трех цветков, повторяются много раз. И если рисунок этот продолжить бесконечно во все стороны, так же бесконечно повторялись бы одинаковые сочетания цветов, — совсем так же, как одинаковые сочетания атомов в структуре кристалла.

Так же повторяются сказочные чудовища на рис. 51, а между ними располагаются плоскости симметрии и оси второго порядка. Рис. 52 составлен из пятиконечных морских звезд, но симметрия здесь подчинена оси 4-го порядка.

Фантазия талантливого художника создала множество причудливых мозаик. И все они иллюстрируют законы сочетания элементов симметрии. Для плоских рисунков, оказывается, таких сочетаний может быть только 17; вот они проиллюстрированы на рисунке 53, взятом из прекрасной книги А. В. Шубникова

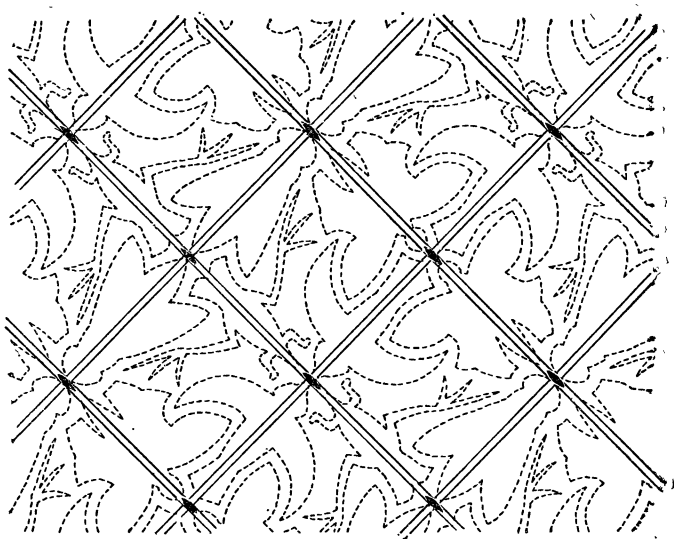


Рис. 51. Рисунок Эшера (вверху) и схема его симметрии (внизу). Двойными линиями изображены плоскости симметрии, двуугольниками — оси симметрии 2-го порядка.

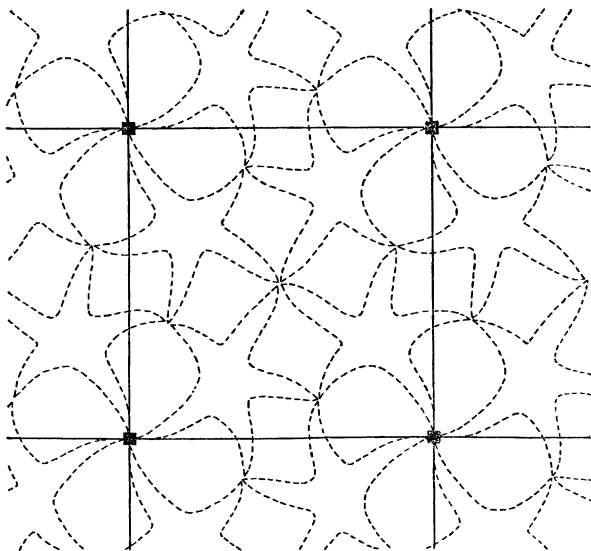
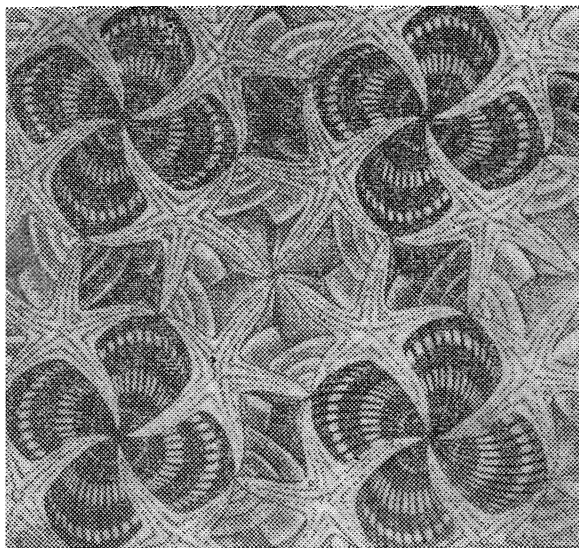


Рис. 52. А на этом рисунке Эшера (вверху) симметрия характеризуется (схема внизу) осями 4-го порядка.

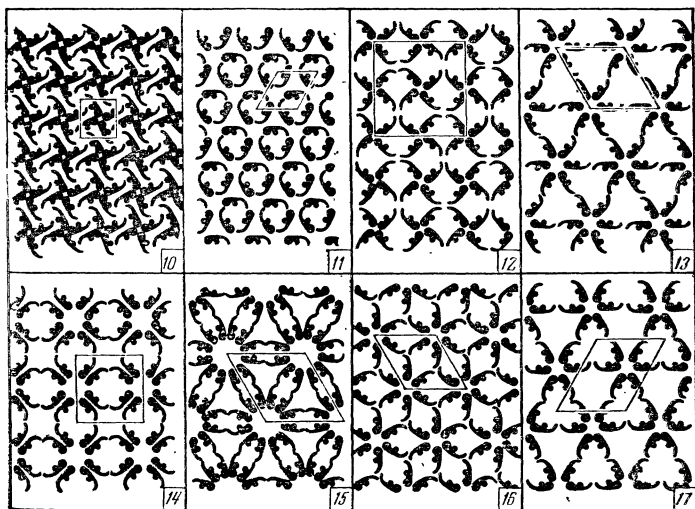
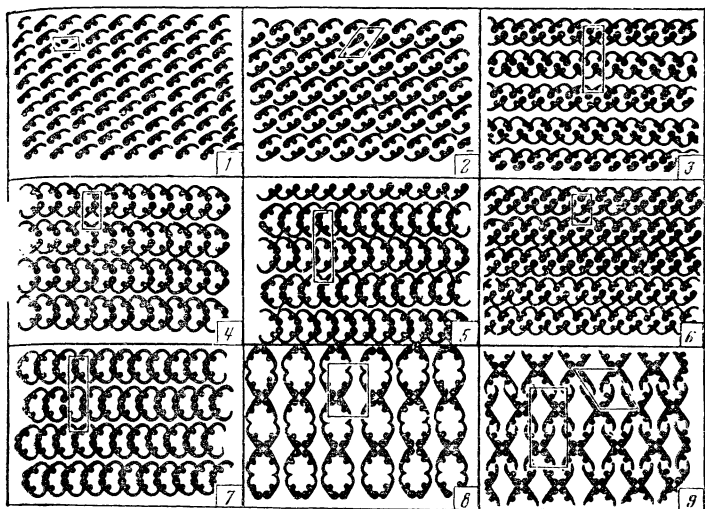


Рис. 53. Семнадцать типов симметрии плоских орнаментов: одна и та же фигурка повторяется разными элементами симметрии и всеми возможными их сочетаниями на плоскости. На рисунках выделена элементарная ячейка, т. е. повторяющийся элемент сетки.

«Симметрия» \*). Здесь одна и та же несимметричная фигурка повторяется на плоскости с помощью разных сочетаний элементов симметрии.

Сколько ни старайтесь, других сочетаний не найдете.

Конечно, если перейти от плоскости к пространству, симметрия станет богаче. Но и здесь число сочетаний элементов симметрии ограничено.

Вывод 32 видов симметрии кристаллических многогранников показал, что все многообразие, вся красота внешних форм кристаллов подчиняются простым и строгим законам симметрии.

А симметрия структуры кристаллов, т. е. расположения частиц (атомов, ионов, молекул) внутри кристаллов? Она гораздо сложнее и богаче, чем симметрия внешних многогранных форм кристаллов. Внешняя форма кристаллов ограничена, а кристаллическую решетку надо представлять себе простирающейся бесконечно во все стороны в пространстве.

В самом деле, ведь расстояния между частицами в решетке кристалла составляют всего лишь стомиллионные доли сантиметра. Значит, у кристалла размером в сантиметр (а это совсем небольшой кристалл) лишь на одном его ребре расположится около ста миллионов частиц. Нетрудно подсчитать, что число частиц во всем объеме такого кристалла выразится грандиозной цифрой, которую и назвать-то не возьмешься:  $10^{24}$ , число с двадцатью четыремя нулями. Такое количество атомов можно считать бесконечно большим, и мы представляем себе кристаллическую структуру простирающейся бесконечно во все стороны в трех измерениях.

Бесконечные пространственные фигуры характеризуются не только теми элементами симметрии, с которыми мы уже познакомились, но еще и новыми, возможными только в бесконечных структурах.

Рассмотрим, например, рис. 54. Симметричен ли этот узор?

На первый взгляд кажется, что да: каждый раз, когда мы передвинем его справа налево или слева на-

---

\*) А. В. Шубников, Симметрия, М., 1940; расширенное издание: А. В. Шубников, В. А. Копцик, Симметрия в природе и искусстве. М., 1972.

право на расстояние, показанное стрелкой, все фигурки совместятся друг с другом. А все ли? Нет, не все: крайней фигурке не с чем совместиться, так что симметрия узора — неполная, края мешают. Ну, а если представить себе, что этот узор тянется вправо и влево бесконечно? Тогда симметрия будет полной, завершенной: сколько бы мы ни передвигали узор, он симметрично совместится сам с собой. Перед нами, очевидно, новый элемент симметрии — так называемая *трансляция* (перенесение); этот элемент симметрии возможен только в бесконечных фигурах.

Вернемся к рис. 44, в котором пятиугольные цветы оказались симметричными относительно осей третьего порядка. Посмотрите: цветы, да и все детали узора симметрично повторяются, если переносить их параллельно самим себе вдоль линий на схеме в нижней части иллюстрации. Видно, что у этого рисунка, как и у других рисунков Эшера (см. рис. 51 и 52), кроме осей симметрии есть еще трансляции — если представлять рисунок бесконечным.

Разберем теперь не рисунок художника, а природную атомную конструкцию — структуру каменной



Рис. 54. У этого ряда (если считать его бесконечным) есть только один элемент симметрии: трансляция, показанная стрелкой.

соли (рис. 5). Она похожа на бесконечную трехмерную шахматную доску: ионы натрия и хлора, заряженные противоположно, чередуются в структуре, как белый и черный квадратики на шахматной доске (рис. 55). В кубиках каменной соли (хлористого натрия) нетрудно найти оси симметрии 4-го порядка, оси 3-го и 2-го порядков, центр симметрии и зеркальные плоскости симметрии (рис. 50, № 32). В структуре все эти элементы симметрии повторяются бесконечное число раз. Например, оси 4-го порядка и плоскости зеркального отражения (плоскости симметрии) проходят через каждый ион.

Попробуйте, однако, поставить зеркало между ионами (или на шахматной доске между черным и белым квадратиками), как показано пунктирными линиями на рис. 55. Абсурдно было бы, если бы, отразившись в зеркале, ион натрия превратился в ион хлора. Есть, однако, возможность снова совместить хлор с хлором, натрий с натрием, а на шахматной доске черный квадрат с черным, белый — с белым. Для этого надо каждый из них отразить в зеркале  $a-a$  и одновременно сдвинуть вдоль зеркала. Так, на шахматной доске

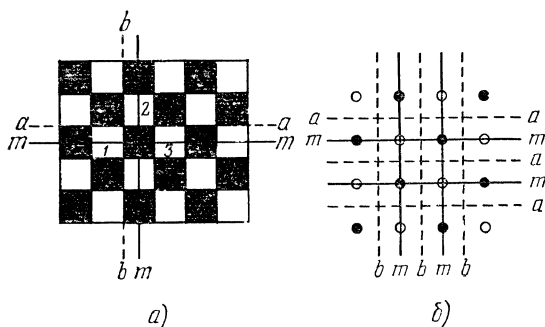


Рис. 55. У шахматной доски и у структуры каменной соли чередуются зеркальные плоскости симметрии (показаны сплошными линиями) и плоскости скользящего отражения (показаны пунктирными линиями). Надо представлять себе, что и узор, и все эти плоскости чередуются и повторяются бесконечно. Сравните сетку структуры (б) с рис. 5.

квадрат № 1 совместится с № 2, а № 2 с № 3, и так далее. Это не простое отражающее зеркало, а *плоскость скользящего отражения*. Ее часто можно найти в узорах орнаментов (рис. 56). Ясно, что плоскость скользящего отражения может быть только в бесконечных структурах.

Не случайно орнаменты с плоскостями скользящего отражения украшают коридоры, переходы, лестницы; ведь орнамент этот как будто не стоит, а бежит, движется вперед.

Такое же движение вперед свойственно и еще одному элементу симметрии, который тоже может быть только в бесконечных структурах. Это *винтовая ось симметрии*. Она составляется из простой оси симметрии и одновременного сдвига вдоль этой оси (рис. 57).



Рис. 56. Орнамент с плоскостью скользящего отражения.

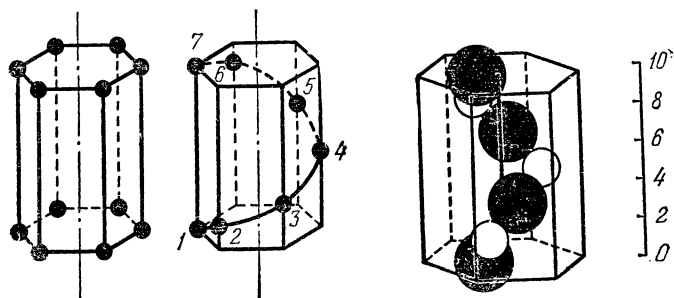


Рис. 57. Действие простой оси симметрии 6-го порядка и одной из винтовых осей того же порядка.

Рис. 58. В структуре киновари ( $\text{HgS}$ ) атомы  $\text{Hg}$  (большие черные) и  $\text{S}$  (меньшие белые) связаны между собой винтовой осью симметрии.

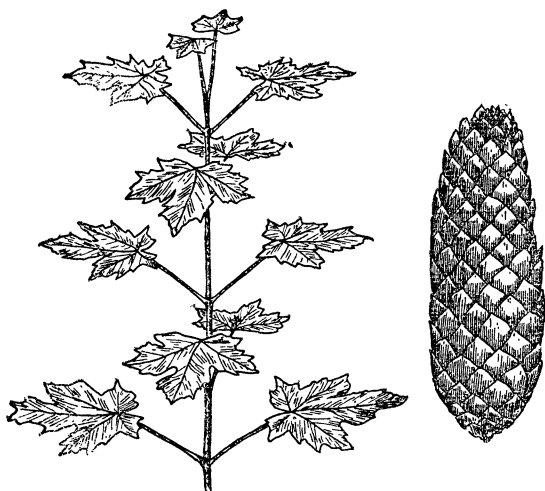


Рис. 59. И здесь — винтовые оси симметрии.



Взгляните на структуру киновари (рис. 58): видно, что одинаковые частицы совместятся друг с другом, если повернуть всю структуру на треть оборота и тут же сдвинуть вдоль оси.

В структуре кварца (см. рис. 7) винтовые оси симметрии могут быть правыми и левыми. На многогранниках кварца иногда видны грани, «выдающие» правый или левый характер структуры (см. рис. 38).

Винтовые оси симметрии в структурах тоже могут быть только порядков 1, 2, 3, 4, 6.

В природе, в произведениях искусства или техники увидим винтовые оси симметрии и других порядков. Чешуйки еловой шишки, листочки на стебле цветка (рис. 59) повторяются винтовой осью симметрии. У винта с круглой гайкой есть винтовая ось симметрии бесконечного порядка, а если гайка шестигранная, то и ось вырождается в винтовую ось 6-го порядка.

Симметрия структур несравненно богаче, чем симметрия многогранников, но и здесь действуют строгие математические законы.

Все возможные элементы симметрии структур могут многообразно сочетаться друг с другом, образуя *пространственную группу симметрии*. Каждая кристаллическая структура характеризуется присущей ей федоровской пространственной группой. Федоровскими называли пространственные группы потому, что замечательный русский кристаллограф Евграф Степанович Федоров и одновременно с ним немецкий математик Артур Шенфлис в конце XIX века строго математически вывели все возможные геометрические законы сочетания элементов симметрии в кристаллических структурах, иначе говоря, законы симметрии расположения частиц внутри кристаллов. Оказалось, что число таких законов ограничено. Имеется 230 законов сочетания элементов симметрии в кристаллических структурах, 230 пространственных групп симметрии.

Федоровский вывод 230 пространственных групп представлял собой исполинский труд, значение которого станет для нас особенно ясным, если мы вспомним, что он был предпринят и завершен в то время, когда даже и самое существование атомов еще ставилось под сомнение. На основе строгого математиче-

ского расчета Федоров вывел и перечислил все возможные законы расположения частиц в кристалле так как будто он видел эти частицы своими глазами!



Евграф Степанович Федоров  
(1853—1919).

В те времена еще спорили, существуют ли атомы, и не было никаких путей или методов для экспериментального доказательства того, что атомы в кристаллах образуют симметричные решетки. Путь для экспериментального доказательства был найден очень скоро.

## КАК ОПРЕДЕЛИТЬ ВЕЩЕСТВО ПО ФОРМЕ ЕГО КРИСТАЛЛОВ

К концу XIX — началу XX века в науке накопилось множество данных о внешней форме и углах кристаллов. Е. С. Федоров критически пересмотрел и суммировал весь необъятный фактический материал по измерениям кристаллов, накопленный к тому времени; произвел сам множество кристаллографических измерений с помощью сконструированного им двух-кружного гониометра; обработал эти измерения новым, созданным им оригинальным методом; сопоставил эти измерения с развитой им теорией строения кристаллов и, соединив воедино опыт и теорию, создал кристаллохимический анализ.

На основе кристаллохимического анализа можно было определять химический состав вещества, исходя только из гониометрического измерения его кристаллов. По гониометрическим данным, т. е. по внешней форме кристалла, кристаллохимический анализ позволял получить первые схематические представления о внутреннем строении кристалла.

Кроме углов между гранями кристаллов, Е. С. Федоров принял во внимание еще и то, как развиты грани природных кристаллов. Формы одного и того же вещества могут быть весьма разнообразными (см., например, рис. 60). При идеальных условиях роста все грани кристалла развиваются одинаково свободно. Но в реальных условиях чаще всего они развиваются неодинаково. Природные кристаллы одного и того же минерала из разных месторождений могут оказаться совершенно различными, вовсе не похожими друг на друга. Тем не менее, как указал Федоров, некоторые грани кристалла все же наиболее характерны для данного вещества; они встречаются на разных кристаллах чаще всего, почти всегда.

В кристаллохимическом анализе соединены представления о внешней форме и о внутреннем строении кристаллов. Гениально предвычислив все законы симметрии структуры кристаллов задолго до того, как существование атомных решеток в кристаллах было доказано на опыте, Федоров считал несомненным, что

внешние грани кристалла соответствуют его плоским сеткам, т. е. тем плоскостям кристаллических решеток, вдоль которых расположены частицы (атомы, ионы, молекулы), а наиболее развитые, чаще всего встречающиеся грани кристалла совпадают с теми плоски-

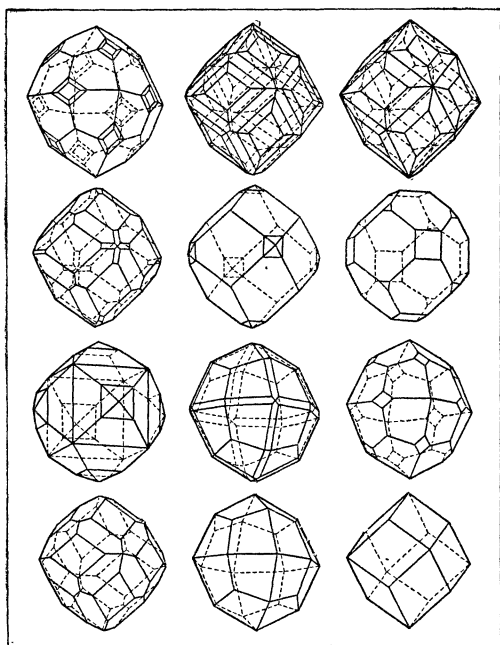


Рис. 60. Природные формы кристаллов граната. Рисунки из «Атласа к минералогии России» Н. И. Кокшарова, 1880 г.

ми сетками, на которых частицы расположены всего гуще.

Таким образом, по внешней форме кристалла можно судить о расположении частиц в его решетке. Расчетные методы Федорова и таблицы, составленные им и его учениками, позволяли по углам кристалла определить тип структуры вещества и его химический состав.

Евграф Степанович Федоров за свою долгую жизнь написал и опубликовал около пятисот научных работ,

Математика, химия, геология, минералогия, петрография, горное дело — в каждую из этих областей внес Федоров немалый вклад. Основной же областью его работы была кристаллография.

С 1905 года и до конца жизни он был профессором Горного института в Петербурге (Ленинграде). Поэтому и поныне ежегодно весной в Ленинградском Горном институте созывается «федоровская кристаллографическая сессия», на которую съезжаются ученые со всего Советского Союза. На этих сессиях докладываются новые работы по кристаллографии и смежным с ней отраслям науки. Академия наук СССР отмечает наиболее выдающиеся работы по кристаллографии присуждением почетной премии имени Е. С. Федорова.

Огромная книга со специальными таблицами по кристаллохимическому анализу и с атласом чертежей «Царство кристаллов», итог гигантской многолетней работы Е. С. Федорова и его учеников, вышла в свет в 1920 году, уже после смерти ее автора.

Кристаллохимический анализ Е. С. Федорова был значительно развит и предельно упрощен впоследствии его учеником, профессором Анатолием Капитоновичем Болдыревым. Горным институтом в Ленинграде издано два тома «Определителя кристаллов», т. е. таблиц, позволяющих непосредственно определять химический состав вещества по углам между гранями кристаллов. В первые два тома включены кристаллы 1800 веществ. Работа по составлению «Определителя кристаллов» продолжается и сейчас и подготовлены к печати следующие тома.

Случилось однажды, что на практических занятиях в Ленинградском Горном институте студентам дали для изучения и определения горсточку мелких черных кристалликов. Эти кристаллики издавна хранились в коллекциях Горного музея. Старая надпись указывала, что они были найдены в одном из уральских месторождений, и определяла их как рутил, т. е. окись титана. Студенты изучили и измерили кристаллы с помощью двухкружного гониометра Федорова и, произведя кристаллохимический анализ, т. е. воспользовавшись определителем, нашли химический состав минерала по форме его кристаллов.

И что же? Старая надпись, с которой много лет пролежали кристаллики в музее, оказалась ошибочной: в руках студентов были кристаллы не рутила, а



Анатолий Капитонович Болдырев  
(1883—1946).

оловянного камня (касситерита) — важной руды олова. До тех пор не знали, что на Урале имеются оловянные руды. Не экспедиция геологов, а работа за тысячи километров от месторождения в лаборатории по методу Федорова с его таблицами и гониометром открыла новое месторождение. Это был триумф кристаллохимического анализа,

В наши дни, однако, анализ кристаллов по их внешней форме в значительной мере вытеснен замечательным достижением XX века — рентгеноструктурным анализом. Этот метод, основывающийся на симметрии структуры кристаллов и на дифракции рентгеновских лучей в кристаллах, дает возможность определять кристаллическую структуру вещества независимо от того, какова его внешняя форма. Не нужно иметь многогранный кристалл, хватит и малой крупинки кристаллического вещества, чтобы с помощью рентгеноструктурного анализа полностью определить симметрию его структуры.

## ОБ АТОМНОЙ СТРУКТУРЕ КРИСТАЛЛОВ

Итак, законы симметрии, управляющие расположением атомов в кристаллах, были выведены еще тогда, когда само существование атомов подвергалось сомнению. Было предсказано, что кристаллы сложены из мельчайших частиц, периодически повторяющихся и образующих бесконечные решетки, и имеется 230 типов симметрии этих кристаллических решеток.

Оставалось только увидеть эти решетки, столь малые, что обычный свет и обычные микроскопы не дают возможности их разглядеть. Теперь мы знаем, что расстояния между одинаковыми атомами (или ионами, группами атомов, молекулами) в кристалле составляют несколько ангстремов ( $\text{\AA}$ ), т. е. стомиллионных долей сантиметра. Волны видимого света в десятки тысяч раз больше и они проходят сквозь кристаллические решетки, не замечая их. Атомы слишком малы для световых волн.

А в то время, о котором сейчас пойдет речь, т. е. к началу XX века, об атомах знали совсем мало, и не было известно, что же именно группируется или правильно повторяется в пространстве, создавая геометрические формы и неизменные углы между гранями кристаллов, симметрию и анизотропию их свойств. И уж совсем ничего не было известно об атомном строении поликристаллических твердых тел, у которых нет правильной внешней формы, — о технических металлах и их сплавах, о горных породах, о порошках,

Можно было исследовать их под микроскопом, можно было изучать их основные физические свойства и убедиться, что они как бы изотропны, но об атомном строении этих тел не было даже и догадок.

Таково было положение в науке к первому десятилетию XX века. Правда, о том, каковы расстояния между атомами, если в кристалле есть атомные решетки, можно было догадываться. Незадолго до того физики Перрен и Милликен измерили число Авогадро  $N$ , т. е. то число молекул (или атомов), вес которых  $M$  в граммах численно равен молекулярному (или, соответственно, атомному) весу. В наши дни мы узнаём уже в школе, что число Авогадро  $N = 6,06 \cdot 10^{23}$ . Произведем простой расчет, не забывая, однако, что для нас теперь просто то, что всего лишь 70 лет назад было гениальной догадкой.

Если каждый атом (или молекула) занимает объем  $V$ , значит объем грамм-атома (или грамм-молекулы) равен  $NV$ , а следовательно, плотность вещества  $\rho = M/NV$ . Применим это к веществу, состоящему из атомов одного сорта, например к алмазу. В то время уже было известно, что алмаз состоит только из атомов углерода. Для алмаза  $\rho = 3,5 \text{ г/см}^3$ ,  $M = 12 \text{ г}$ , отсюда получаем объем, приходящийся на атом углерода:  $V = M/N\rho = 5,5 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ . Иначе говоря, в кубическом сантиметре кристалла алмаза должно размещаться примерно  $10^{24}$  атомов; значит, вдоль атомного ряда длиной в сантиметр должно поместиться  $10^8$  атомов ( $10^8 \times 10^8 \times 10^8 = 10^{24}$ ). А это значит, что расстояния между атомами в решетке алмаза должны быть порядка ангстремов ( $10^{-8} \text{ см}$ ).

Напомним, что тогда, в начале нашего века, когда впервые был сделан этот расчет, приходилось говорить так: *если* атомные решетки в кристаллах существуют, то расстояния между атомами в них по порядку величины составляют несколько ангстремов.

Незадолго до того, в 1895 году, были открыты рентгеновские лучи. Еще не знали толком, что это, волны или потоки частиц, но уже предполагалось, что *если* рентгеновские лучи представляют собой электромагнитные волны, то длины этих волн должны быть порядка ангстремов. Иначе говоря, *если* это волны, то волны как раз такие, какие могут испытывать



дифракцию на кристаллической решетке, если (опять если!) она существует.

В 1912 году физику Максу Лауэ и его ученикам Фридриху и Книппингу в Мюнхене удалось ответить на все эти «если» и показать, что действительно рентгеновские лучи претерпевают дифракцию на атомных решетках кристалла \*). Замечательный опыт Лауэ показал сразу, что рентгеновские лучи являются электромагнитными волнами и что кристаллы построены как трехмерные атомные решетки.

С тех пор «...стала доступной рассмотрению архитектура кристаллов. Кристаллография больше уже не обязана опираться только на внешнюю форму кристаллов, а может основываться на точных сведениях о расположении атомов внутри кристалла», — так писал английский ученый Виллиам Генри Брэгг (1862—1942) через два года после открытия Лауэ. Ему и его сыну Виллиаму Лоренсу Брэггу (1890—1972) принадлежит заслуга первой расшифровки рентгеновских снимков кристалла. Самому Лауэ не сразу удалось это сделать, отчасти потому, что — так уж случилось! — для опытов он выбрал на редкость неудачный кристалл. Это был медный купорос, синие кристаллы которого легко растут из растворов, но обладают самой низкой симметрией из всех возможных. Мы уже знакомимся с этим кристаллом низшей категории (рис. 49, стр. 54): у него нет ни плоскостей, ни осей симметрии. Вся его симметрия исчерпывается одним только центром симметрии. Поэтому рентгенограмма (рентгеновский снимок кристалла) получилась сложной, мало симметричной и разгадать ее сразу не сумели.

Виллиам Лоренс Брэгг, повторяя опыт Лауэ, взял кристаллы высшей категории, высокосимметричные, сначала цинковую обманку  $ZnS$ , затем каменную соль  $NaCl$ . И тут сразу обнаружилось, что симметрия рентгеновского снимка соответствует симметрии кристалла. Рентгенограмма кристалла представляет собой узор из темных пятнышек (или линий), как бы отражений от атомных плоскостей. Оказалось, что если пу-

---

\*) История этого открытия подробно рассказана в книге «Кристаллы».

чок рентгеновских лучей проходит сквозь кристалл вдоль ребра его куба, т. е. по оси симметрии 4-го порядка, то и узор рентгенограммы отвечает этой симметрии; если же пучок направлен по диагонали куба, то симметрия узора отвечает оси симметрии 3-го порядка, что и следовало ожидать.

Значит, прежде всего, симметрия рентгенограммы дает возможность определить симметрию кристалла.

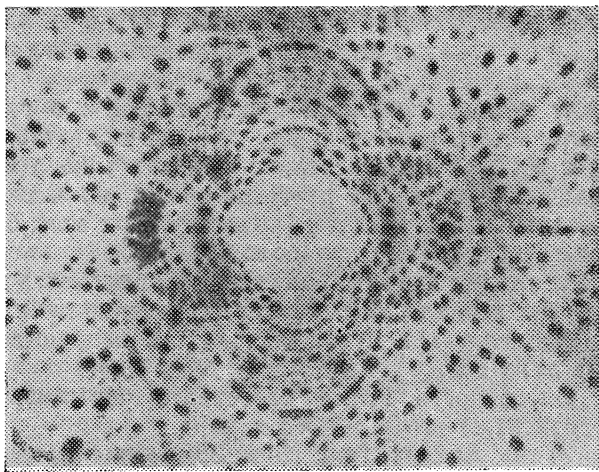


Рис. 61. Рентгенограмма кристалла берилла.  
Фото В. П. Тарасовой.

И самое замечательное то, что для этого не надо иметь многогранный кристалл, не надо измерять его углы или применять кристаллохимический анализ Федорова; можно пропустить рентгеновские лучи через любую крупинку вещества и определить симметрию кристалла по его рентгенограмме.

Но симметрия — еще не все. Кроме законов симметрии структуры, надо определить еще взаимное расположение частиц, расстояния между ними. Брэгг-младший обратился к наиболее симметричному кристаллу, к кубикам каменной соли. Мы уже говорили, что ионы натрия и хлора в структуре каменной соли

образуют как бы трехмерную шахматную доску (рис. 5 и 55). В наше время об этом рассказывается в школьных учебниках физики и химии, а тогда существовала лишь смелая догадка: *если* (опять «если»!) в кристаллах существуют атомные решетки, то решетка хлористого натрия (каменной соли) должна быть вот такой трехмерной шахматной доской. И по сей день в Эдинбургском университете (Шотландия) можно увидеть такую модель атомного строения каменной соли, сделанную в 1880 году, т. е. за два десятилетия до работ Федорова, за 40 с лишним лет до того, как В. Л. Брэгг показал на опыте реальность этой структуры.

Брэгг руководствовался представлением о структуре хлористого натрия, и ему удалось показать, что такая структура действительно объясняет не только расположение пятен на рентгенограмме, но и их относительные интенсивности (яркости). При этом были сделаны три основных предположения:

1. Различные атомные плоскости в кристаллах действуют как зеркала, отражая рентгеновские лучи.

2. Рентгеновский пучок состоит из непрерывного набора длин волн.

3. Способность атома рассеивать рентгеновские лучи зависит от его атомного номера.

Согласно модели (рис. 5 и 55), ионы натрия в структуре чередуются с ионами хлора. В. Л. Брэгг рассчитал расстояние между ними. *Если* (снова это «если!») структура верна, то элементарный объем  $V = 2d^3$ , а плотность  $\rho = M/NV = M/2Nd^3$ . Подставив значения для NaCl,  $\rho = 2,16 \text{ г/см}^3$ ,  $M = 23,0 + 35,6$ , Брэгг нашел, что расстояние между ионами Na и Cl равно 2,81 Å.

Всего лишь через пару месяцев после открытия Лауэ был найден способ определения этой величины  $d$  по рентгенограммам. Пучок рентгеновских лучей с длиной волны  $\lambda$ , отражающихся от серии параллельных атомных плоскостей, отстоящих друг от друга на одинаковых расстояниях  $d$ , будет усиливаться, если выполняется простое геометрическое соотношение, которое теперь носит название формулы Вульфа — Брэгга:

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

Здесь  $n$  — целое число, а  $\theta$  — угол между лучом и отражающей атомной плоскостью (рис. 62). Если знать длину волны рентгеновских лучей, а величины  $n$  и  $\theta$  измерить на опыте, то по рентгенограмме можно определить расстояние между атомными плоскостями в кристалле. Это и удалось сделать Брэггу, и он получил значение  $d$ , точно соответствующее тому, какое было рассчитано.

Так родилась структурная (рентгеновская) кристаллография — определение структур кристаллов с помощью рентгеновских лучей. В первые же годы после открытия Лауэ во многих лабораториях стали применять дифракцию рентгеновских лучей для исследования структуры вещества.

Постепенно стало ясно, что симметрия структуры кристалла отражается в его внешней многогранной форме, но и в отсутствие характерной внешней формы кристалл остается кристаллом, потому что сохраняется симметрия его структуры и его физических свойств. Атомы одного и того же вещества могут строиться в разные решетки, образуя вещества с разными свойствами. Может быть даже и так, что в одних условиях атомы строятся в кристаллические решетки, а в других условиях такие же атомы образуют аморфное изотропное вещество.

Кристаллическое состояние является нормальным состоянием твердого вещества, аморфное — нарушенным, временным состоянием. Поэтому в кристаллическом состоянии вещество обнаруживает свои физические свойства в самом чистом виде и в самых богатых сочетаниях, в аморфном же веществе свойства как бы затуманены.

Одна за другой выяснились атомные структуры минералов, металлов, химических соединений, искусственно синтезированных веществ. В наши дни

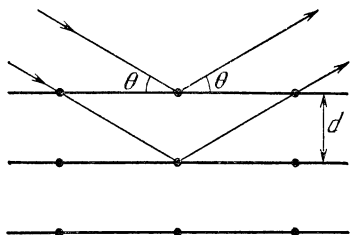


Рис. 62. К объяснению формулы Вульфа — Брэгга: пучок рентгеновских лучей отражается от серии атомных плоскостей кристалла.

исследованы кристаллические структуры более чем 40 тысяч различных веществ. Во всех кристаллических веществах, в монокристаллах и поликристаллах, атомы (или ионы, молекулы) образуют симметричные решетки, а симметрия этих решеток всегда подчинена одной из 230 федоровских групп симметрии.

Открытие дифракции рентгеновских лучей в кристаллах, экспериментальное доказательство существования атомных решеток в кристаллах стало подлинной революцией в науке о кристаллах. И в то же время это было торжеством гениального вывода основных законов строения кристаллического вещества, т. е. 230 пространственных групп симметрии Е. С. Федорова.

Замечательный советский кристаллограф академик Николай Васильевич Белов пишет по этому поводу:

«Е. С. Федоров, открывший свои 230 законов, отнюдь не сложил руки в ожидании случая, он энергично стал пытаться проникнуть внутрь кристаллического вещества, внутрь кристаллической решетки методами классической кристаллографии, методами гониометрии, которые были им систематически изложены в работах по кристаллохимическому анализу. Достижения Федорова в этом направлении были чрезвычайно велики; вокруг него собралась целая школа учеников...

После работ Лауэ русская наука, и именно кристаллография, живо откликнулась на новые открытия. Уже в декабре 1912 г. на заседании в Московском политехническом музее один из крупнейших наших кристаллографов, проф. Г. В. Вульф, за полгода до Брэгга сформулировал закон отражения рентгеновских лучей в форме, и до сих пор наиболее удобной для рентгеноструктурного анализа, — закон Вульфа — Брэгга.

Е. С. Федоров, работавший в Петербурге, тщательно реферировал все новые работы..., и, главное, сопровождал их замечательными комментариями, где подчеркивал строгое выполнение в каждой структуре одного из его 230 законов. Он также указывал, что расшифровка более сложных структур, конечно, бу-

дет невозможна просто ощупью, если заранее в каждой структуре не обеспечить себя ориентиром, а именно одной из 230 групп».

Итак, законы симметрии управляют атомной структурой кристалла. И внешняя форма кристалла, и богатство, разнообразие и анизотропия его физических свойств — это всё следствия решетчатого строения кристалла.

## ПЛОТНЫЕ УПАКОВКИ ЧАСТИЦ В КРИСТАЛЛАХ

Рентгенограммы кристаллических веществ и их расшифровка на основе федоровских законов построения пространственной решетки позволяют судить о симметрии кристаллических структур. Но это только остов, скелет структуры кристалла. Каковы же свойства частиц, из которых сложены кристаллические решетки? Какова природа сил, связывающих эти частицы между собой? Чем обусловлены геометрические законы строения кристаллических структур? Наконец, каковы соотношения между структурой кристаллического вещества, симметрией его строения, с одной стороны, и физическими, химическими, геометрическими свойствами кристалла, с другой стороны?

Все эти вопросы изучаются *кристаллохимией*.

Неоценимым вкладом в развитие кристаллохимии являются работы академика Николая Васильевича Белова по обоснованию и углублению *теории плотной упаковки частиц* в кристаллах.

Хорошо известно, что плотность газов можно менять очень сильно, в тысячи и более раз. Уплотнить жидкость уже значительно труднее: частицы расположены здесь гораздо плотнее, чем в газе. В твердых же телах частицы расположены наиболее плотно, максимально близко друг к другу.

Атомы и ионы каждого элемента характеризуются определенным размером — сферой действия, внутри пределов которой не могут проникать другие частицы. Известно также, что размеры анионов (отрицательных ионов) значительно превышают размеры катионов (положительных ионов). Представим себе анионы и катионы в виде шаров соответствующих радиусов

(рис. 63). Как можно уложить такие шары наиболее плотно?

Начнем с шаров одинакового радиуса. Ясно, что в одном слое можно наиболее плотно уложить равновеликие шары лишь одним способом (рис. 64): каждый

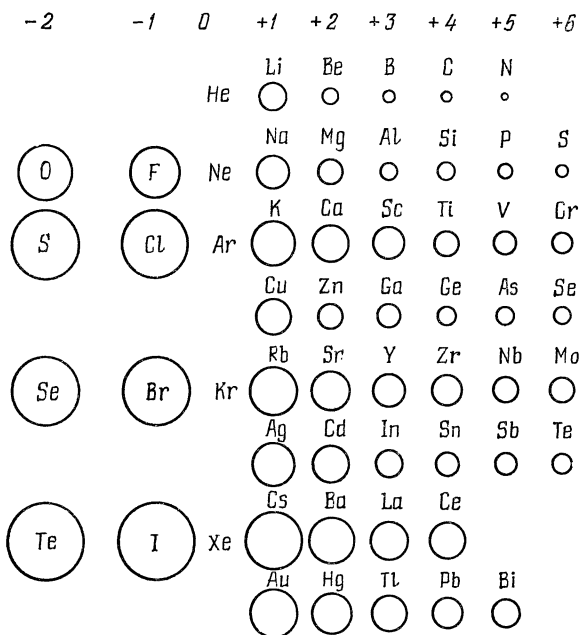


Рис. 63. Относительные размеры ионов (если представлять их шариками). Вверху обозначена валентность.

шар окружен в слое шестью ближайшими соседями, между ним и его соседями имеются треугольные промежутки.

Попробуем теперь закрыть этот плотно упакованный слой вторым слоем, тоже наиболее плотно упакованным. Очевидно, шары второго слоя должны попасть в углубления между шарами первого слоя. Для этого есть только один способ: безразлично, лягут ли шары в промежутки, обозначенные черными треугольниками, или в промежутки, обозначенные белыми треугольниками, — всё равно у каждого верхнего шара

будут три одинаковых соседа в нижнем слое и, наоборот, каждый нижний будет соприкасаться с тремя верхними. Третий плотно упакованный слой можно уложить уже двумя способами, и соответственно получаются две *плотнейшие упаковки* атомов (или ионов) в кристаллах (рис. 65).

В правой упаковке на рис. 65 третий слой точно повторяет первый, и упаковка оказывается двухслойной. В левой — шары третьего слоя находятся над пустотами первого, вся упаковка трехслойная. В обеих упаковках шарами занято  $\frac{3}{4}$  (точнее — 74,05%) всего пространства, остальное — пустоты между ними. Плотнее уложить шары нельзя. В обеих этих упаковках каждый шар

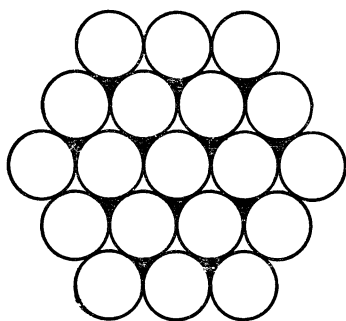


Рис. 64. Единственный способ наиболее плотной укладки шаров на плоскости.

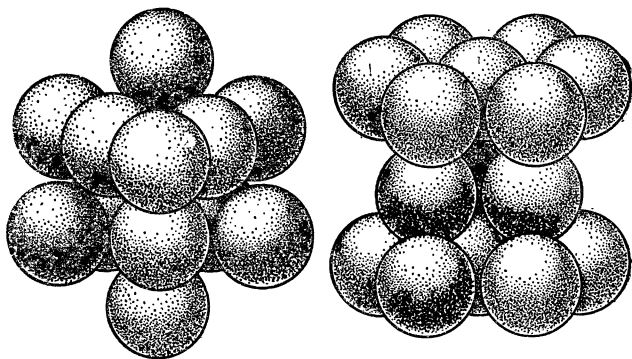


Рис. 65. Два способа плотнейшей упаковки шаров-ионов.

соседствует и соприкасается с двенадцатью шарами. Больше соседей у шара быть не может — это самая тесная, самая плотная упаковка одинаковых шаров.



По типу двухслойной упаковки (так называемой гексагональной) построены металлы магний, бериллий, цинк, кадмий, таллий, гафний, стронций, осмий и многие другие. Размеры атомов и расстояния между ними для каждого из этих металлов различны, но отношение высоты элементарной ячейки структуры к ее ширине составляет 1,633.

Интересно, что такая экономная укладка осуществляется природой не только в кристаллах: пчелы строят свои соты с тем же отношением сторон ячейки 1,63 — видимо потому, что при этом всего экономнее расходуется материал и наиболее прочны постройки (рис. 66).

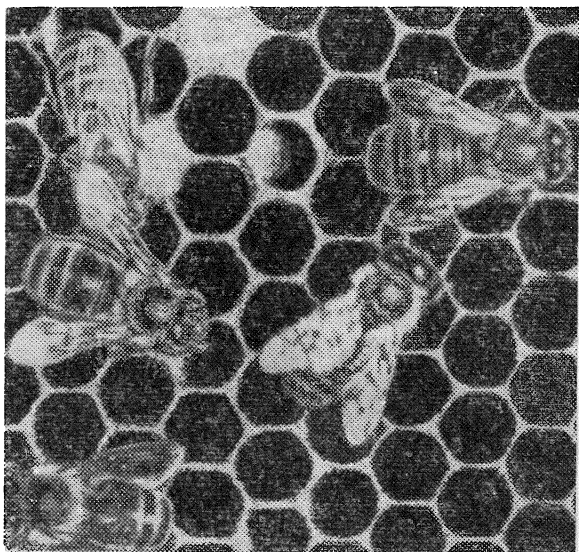


Рис. 66. Пчелы строят свои соты тоже по принципу плотнейшей упаковки.

Второй тип плотнейшей упаковки — трехслойная (кубическая); таковы структуры меди, золота, серебра, алюминия, свинца, никеля, платины и ряда других металлов.

Если для обеих этих упаковок изобразить центры тяжести шаров точками, то получим схемы структур,

показанные на рис. 67. На том же рисунке показана схема третьего типа структуры металлов. Это уже не самая плотная упаковка, здесь у каждого шара только по восемь ближайших соседей. Такой структурой (ее называют объемноцентрированной кубической) обладают железо (при комнатной температуре), вольфрам, молибден. В такой упаковке шарами занято

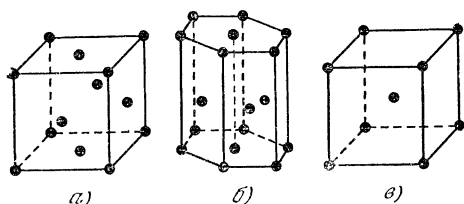


Рис. 67. Схемы основных структур металлов: структурные типы меди (а), магния (б) и железа (в).

68%: доля пустого пространства больше, чем в двух плотнейших упаковках.

Почти все элементарные металлы кристаллизуются в виде этих трех простейших структур. У металлических соединений структуры могут быть сложнее.

Плотные (но не плотнейшие) упаковки атомов могут быть и сложнее: четырех-, пяти- и более слойными.

Представим себе теперь, что в плотной упаковке одинаковых шаров должны разместиться шары меньшего размера. В металлах так размещаются кремний, углерод, кислород, водород, азот, образуя силициды, карбиды, окислы, гидриды, нитриды.

В плотной упаковке равновеликих шаров-анионов меньшие шары-катионы размещаются в пустотах между анионами. В зависимости от разных типов пустот возникают различные типы взаимного расположения катионов и анионов, а значит, и разные типы кристаллических структур. Например, структура каменной соли сложена из больших анионов хлора и меньших катионов натрия (см. рис. 5).

Академиком Н. В. Беловым создана теория симметрии плотнейших упаковок атомов в кристаллах, разгаданы законы размещения атомов и ионов во многих кристаллических структурах.

Американский кристаллограф Лайнус Полинг, лауреат двух Нобелевских премий — премии Мира и премии за работы в области структурной кристаллографии, — придумал метод построения структурных моделей, который, как говорит академик Белов, «... как раз фиксирует внимание зрителя на двух сортах пустот плотнейшей упаковки и узорах заселения их» Центры анионов, окружающих катион, мысленно соединяют прямыми линиями, и таким образом получаются многогранные модели пустот между шарами. Из них затем строится модель структуры. В двух основных плотнейших упаковках это будут октаэдры и тетраэдры (рис. 68). Академик Белов не только

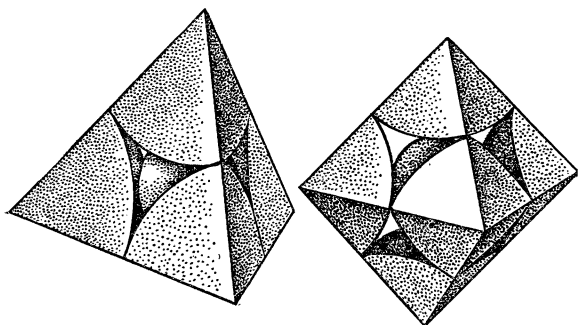


Рис. 68. Образование тетраэдров и октаэдров в пустотах плотнейшей упаковки.

показал, как строятся многие структуры из полинговских октаэдров и тетраэдров, но и нашел многие другие более сложные формы таких многогранников и разгадал структуры, построенные из них (рис. 69, 70).

До недавнего времени казалось невозможным исследование атомной структуры силикатов. Вопрос этот важен потому, что из силикатов, т. е. минералов, состоящих из химических соединений кремния и кислорода в сочетании с окислами других элементов, сложено около 90% минералов и горных пород земной коры. Творчески применив принцип плотнейших упаковок, Н. В. Белов установил кристаллическую структуру многих силикатов и общие закономерности их строения.

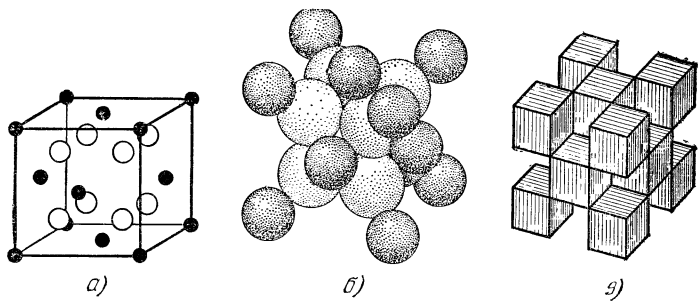


Рис. 69. Структура кристаллов флюорита ( $\text{CaF}_2$ ): а) схема, б) модель из шаров, в) модель из кубиков по Н. В. Белову.

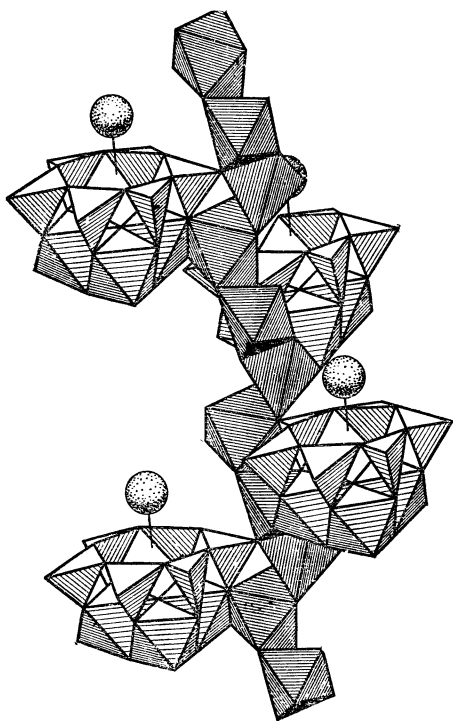


Рис. 70. Структура турмалина по Н. В. Белову (шарики — катионы натрия).

Как показал академик Белов, силикаты построены из анионов и катионов по законам плотнейших упаковок. Характерной особенностью силикатов является то, что кремнекислородные анионы соединяются в непрерывные цепочки, листы или объемные каркасы, простирающиеся от одной грани кристалла до противоположной. Атом кремния всегда окружен четырьмя соприкасающимися между собой атомами кислорода, как бы образующими в пространстве четырехгранник — тетраэдр.

Однако не у всех силикатов на каждый атом кремния приходится по четыре атома кислорода. Если, например, на каждый атом кремния приходится по три атома кислорода, то часть кислородных атомов входит одновременно в два тетраэдра, так что каждый третий атом кислорода является одновременно вершиной двух тетраэдров. Таким образом, у каждого тетраэдра есть три «собственных» атома кислорода и по два атома, которыми он «делится на половинных началах» с соседним тетраэдром кремния. Так образуются цепочки тетраэдров, взаимно связанных в одном направлении. Такие бесконечно тянущиеся цепочки составляют остов определенного класса силикатных соединений — пироксенов. Пироксеновые минералы характеризуются волокнистым строением.

Примером пироксеновых минералов может служить минерал асбест. Удивительно своеобразен этот минерал, который на Урале называют также «горным льном» или «каменной куделью». На первый взгляд нелегко вообще признать его за камень. С камнем его сближает лишь то, что он не горит в огне. Плотная масса асбеста сложена из отдельных длинных, тонких волокон, легко отделяющихся друг от друга (рис. 71). Из асбестовых волокон вяжут шнуры и веревки, ткют пряжу и ткань. Асбестовые огнеупорные ткани применяются для работ в горячих цехах, идут на изготовление костюмов, шлемов, рукавиц, веревочных лестниц для пожарных. Еще в глубокой древности из асбеста выделялись каменные негорючие ткани и светильники для неугасимых лампад в храмах, а в древнем Риме богачей после смерти облачали в саваны из асбестовой ткани, чтобы при сжигании их прах не перемешался с пеплом костра.

Из работ Н. В. Белова ясно, в чем причина удивительного волокнистого строения асбеста: остовом волокон являются цепочки из кремнекислородных тетраэдров.

Другой тип силикатных соединений — глины, слюды — характеризуется пластинчатым строением. В химических формулах этих минералов на два атома кремния приходится всегда по пять атомов кислорода. Здесь кремнекислородные тетраэдры соединяются уже не в цепочки, а в бесконечные плоские листы,

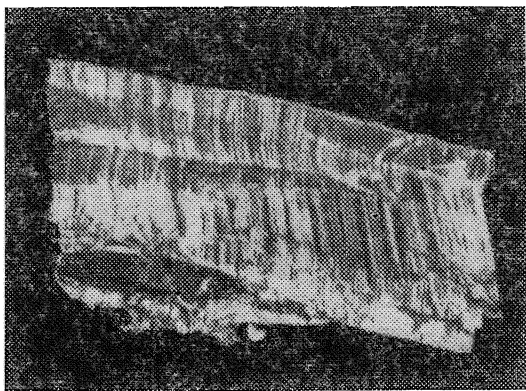


Рис. 71. Волокнистый минерал асбест.

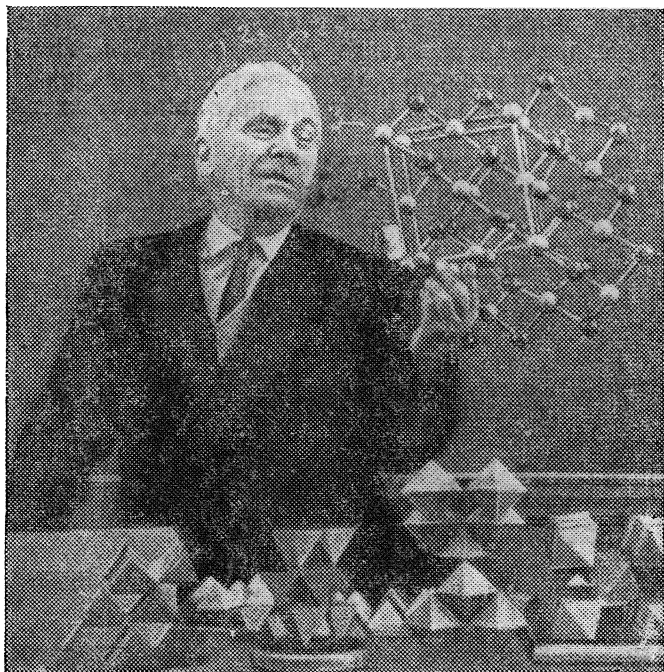
Именно благодаря листоватому, слоистому строению можно расщепить слюду на широкие, тонкие пластины, которые некогда вставлялись в окна вместо стекол.

Еще один тип соединений отличается тем, что в них число атомов кислорода всегда вдвое больше, чем число атомов кремния; значит, каждый атом кислорода должен принадлежать одновременно двум атомам кремния. В результате получаются не цепочки или листы, а бесконечные трехмерные каркасы, лежащие в основе строения кварца или полевых шпатов.

Силикаты очень трудно растворить или искусственно выкристаллизовать из расплавов. Причина в том, что силикатные цепочки беспорядочно переплетаются в расплаве во всех направлениях, и поэтому, как пра-

вило, силикатные расплавы застывают в виде аморфных веществ с беспорядочным расположением частиц.

Н. В. Белов показал, что кристаллизацию силикатного расплава можно облегчить, если ввести в расплав так называемые минерализаторы — в данном случае



Академик Н. В. Белов читает лекцию.

вещества, содержащие атомы фтора или атомные группы гидроксила. Объем этих частиц такой же, как и у силикатных атомов кислорода, а ионный заряд вдвое меньше. В результате происходит уменьшение кремнекислородных цепочек в расплаве, а значит, и облегчение кристаллизации. Метод добавления минерализаторов для кристаллизации силикатных расплавов был известен из практики, но лишь исследования академика Н. В. Белова дали возможность научно обосновать его.

Это только один из примеров практического применения законов кристаллохимии, установленных старейшей советских кристаллографов, Героем социалистического труда, академиком Николаем Васильевичем Беловым. За цикл работ по структурной минералогии академику Белову в 1974 г. присуждена Ленинская премия. Ранее он был награжден Государственной премией I степени (1952 г.), первой Федоровской премией (1947 г.), золотой медалью имени Ломоносова (1967 г.) и многими почетными дипломами. В течение шести лет Николай Васильевич Белов был президентом Международного Союза кристаллографов и много лет бессменно возглавляет национальный Комитет советских кристаллографов.

## **ОБ ОЛОВЯННОЙ ЧУМЕ И О НАУЧНОМ ПРЕДВИДЕНИИ**

Странная история произошла однажды зимой в конце прошлого века в Петербурге (ныне Ленинграде): на одном из складов военного обмундирования простудились и заболели... солдатские пуговицы. В те времена пуговицы для шинелей делали из олова. На холодном, неотапливаемом складе лежали большие запасы начищенных белых пуговиц. Никому не пришло в голову, что пуговицы могут «заболеть». И когда первые несколько пуговиц слегка потемнели, на это никто не обратил внимания. Пуговицы продолжали темнеть, теряли блеск и через несколько дней рассыпались в порошок. Самым странным было то, что испорченные пуговицы как бы заражали своих соседей: одна за другой белые пуговицы темнели, тускнели и рассыпались. Разрушение распространялось, как чума. В несколько дней горы ярко блестящих белых пуговиц превратились в бесформенную грудку серого порошка. Все имущество склада погибло от «оловянной чумы», как прозвали эту «болезнь» белого олова.

В истории известны и другие случаи этой «болезни».

В конце прошлого века однажды из Голландии в Москву отправили олово по железной дороге. Вышел поезд, груженный брусками белого олова, а привез



он лишь серый, ни на что не пригодный порошок. В дороге олово «простудилось», и на него «напала чума».

И совсем трагична история экспедиции капитана Скотта к Южному полюсу в 1906 году: на морозе разрушились оловянные бидоны с запасом горючего, и это стало одной из причин гибели всей группы.

Что же это за «болезнь»? Это — всего лишь результат перестройки порядка атомов в кристаллическом олове.

Есть два вида (или, как говорят, две модификации) олова: первое — обыкновенное серебристо-белое олово, ковкий металл, который может вырастать и в виде больших монокристаллов. Белое олово получается при температурах, превышающих  $+13,2^{\circ}\text{C}$ . Если же температура опускается ниже  $13^{\circ}\text{C}$ , то атомы олова могут перестроиться и образовать кристаллы другой разновидности — хрупкого неметаллического серого олова. Свойства этих двух видов олова совершенно различны. Удельный вес белого олова 7,3, а серого 5,8. Тепловое расширение у серого олова в 4 раза больше, чем у белого, поэтому, переходя из белой разновидности в серую, олово резко меняет свой объем и рассыпается в порошок.

В чем же причина такого различия? Ведь и белые, и серые кристаллы состоят из одних и тех же атомов олова. Причина различия — в расположении атомов в кристаллической решетке. Важно не только, *из чего* построено вещество, но и *как* оно построено. От изменения размеров и форм атомных построек совершенно меняются свойства вещества.

Но почему же меняется расположение атомов в кристалле? Это определяется температурой. Белое олово устойчиво при температуре выше  $13^{\circ}\text{C}$ . Силы, которые удерживают атомы олова на своих местах в решетке, зависят от температуры. Если температура опускается ниже  $13^{\circ}\text{C}$ , решетка белого олова становится неустойчивой: атомы олова немного расступаются, строй их меняется — образуется серое олово. Вот почему «простудились» оловянные пуговицы: на складе было очень холодно, и атомные постройки в кристаллах белого олова нарушились.

Если обдать серое олово кипятком, то от сильного нагревания атомы снова перестроятся и олово перей-

дет обратно в белую разновидность. Конечно, при этом не восстановятся рассыпавшиеся пуговицы, а получится лишь порошок белого олова, который можно сплавить в слиток.

Почему же оловянная чума встречается редко? Ведь если бы олово на морозе всегда рассыпалось, им нельзя было бы пользоваться. Между тем олово применяется для пайки и спаянные изделия не разваливаются.

Да, обе разновидности, обе модификации олова имеют право на существование, каждая в своей температурной области. При  $13,2^{\circ}\text{C}$  должен произойти переход из одной модификации в другую.

Но дело в том, что существует явление переохлаждения: чистая вода может остыть ниже  $0^{\circ}\text{C}$  и не замерзнуть, если она остывает в закрытом сосуде, без тряски. Но стоит встряхнуть такую переохлажденную воду — и она моментально начнет замерзать. Твердые тела, как и жидкости, тоже могут переохлаждаться. При обычных температурах белое олово — переохлажденный кристалл. Но его атомы уже построены в кристаллическую решетку и не так-то легко им перестроиться. Однако если значительно охладить олово, да еще поцарапать или сдавить его, тогда начинается бурный переход из переохлажденной белой разновидности в более устойчивую, серую, т. е. начинается оловянная «чума».

Совершенно чистое металлическое олово теперь обычно не употребляется, к нему обязательно добавляют примеси. Оказалось, что если добавить к олову немного, например, висмута, то можно предотвратить оловянную чуму. Атомы висмута в кристаллической решетке олова, как камни на гладкой дороге, мешают перестройке, и белое олово остается металлом и не разрушается даже при низких температурах.

Так ничтожной добавкой примеси человек изменил свойства металла. И это — не единственный способ борьбы с оловянной чумой. Есть и другие способы, которыми металлурги полностью овладели, научившись управлять порядком атомов в кристаллах олова.

На этом не кончается история олова. Долго полагали, что серое олово ни на что не пригодно. Впервые академик Абрам Федорович Иоффе (1880—1960),

основоположник теории и практики применения полупроводников, обратил внимание на то, что в таблице Менделеева олово стоит в одном столбце с углеродом, кремнием и германием. Кремний и германий — это наилучшие полупроводники, алмаз (особенно с примесями) тоже может быть полупроводником. Следовательно, предположил А. Ф. Иоффе, если белое олово металл, то серое по структуре и типу связи между атомами должно быть полупроводником.

Чтобы проверить предвидение А. Ф. Иоффе, надо было вырастить из хрупкого порошка кристалл серого олова. Многие попытки кончались неудачей, но в конце концов удалось вырастить кристалл серого олова из его раствора в ртути при температуре  $-65^{\circ}\text{C}$ . Структура его действительно оказалась очень сходной со структурой алмаза, германия и кремния. Предположение А. Ф. Иоффе полностью оправдалось. Серое олово оказалось полупроводником, завершающим ряд полупроводников в подгруппе IVб таблицы Менделеева, и свойства его оказались такими, как предсказал Иоффе.

Практического применения полупроводниковые кристаллы серого олова пока почти не нашли — их слишком трудно выращивать, они хрупки, а по электрическим свойствам они не лучше германия и кремния, промышленное производство которых полностью освоено. Но история исследования серого олова замечательна тем, что здесь впервые были предсказаны свойства и кристаллическая структура элемента на основании его положения в периодической системе. Впервые был сделан прогноз об электрических свойствах кристалла, хотя самого кристалла еще не было, знали только его металлическую модификацию (разновидность).

Заметим, что много позже, уже совсем недавно, было обнаружено, что у германия и кремния есть разновидности, приближающиеся по структуре и свойствам к металлическому олову.

Самым известным примером существования двух кристаллических модификаций одного вещества являются кристаллы углерода — алмаз и графит. И тот, и другой могут быть устойчивыми при комнатной температуре. Алмаз, сгорая, превращается в графит. Гра-

фит же можно превратить в алмаз лишь при очень высоких температурах и давлениях; на этом превращении основано искусственное получение алмазов.

Есть девять разновидностей серы, три разновидности железа, несколько разновидностей льда и т. д.

В фантастическом романе современного писателя Курта Воннегута \*) преступный изобретатель создает новую форму льда, лед-девять, который замерзает при  $46^{\circ}\text{C}$ . «Предположим, — объясняет один из персонажей романа, — что тот лед, на котором катаются конькобежцы и который кладут в коктейли, — мы можем назвать его „лед-один“, — представляет собой только один из вариантов льда. Предположим, что вода на земном шаре всегда превращалась в лед-один, потому что ее не коснулся зародыш, который бы направил ее, научил превращаться в лед-два, лед-три, лед-четыре. И предположим, — тут его старческий кулак снова стукнул по столу, — что существует такая форма — назовем ее лед-девять, кристалл, твердый, как этот стол...» В романе злодей бросает кусочек льда-девять в море, от этого зародыша начинается кристаллизация, замерзает вся вода на Земле и наступает конец света.

Нам он не грозит, ибо заставить жидкость кристаллизироваться выше температуры ее плавления — вещь невозможная. А ниже  $0^{\circ}\text{C}$  и правда существует несколько кристаллических разновидностей льда.

Кристаллы кварца при  $573^{\circ}\text{C}$  переходят в другую модификацию, меняя симметрию и структуру так (от № 11 к № 17 на рис. 50), что при этом исчезает пьезоэлектрический эффект. Поэтому приборами с пьезокварцевыми пластинками нельзя пользоваться выше  $573^{\circ}\text{C}$ .

Есть и еще несколько модификаций у кварца, и из них самая интересная была открыта несколько лет назад. Оказалось, что при очень больших давлениях, порядка  $10^{10}$  паскалей ( $10^5$  атмосфер), и высоких температурах ( $1200$ — $1400^{\circ}\text{C}$ ) кварц переходит в новую модификацию, которую называли стишовитом. Структура и ее симметрия резко меняются, атомы сдви-

---

\*) *Курт Воннегут*, *Колыбель для кошки*, М., 1970.

гаются ближе и плотность кристалла возрастает. У кварца плотность равна  $2,65 \text{ г/см}^3$ , а у стишовита  $4,51 \text{ г/см}^3$ ! Высказывается даже идея, что ядро нашей Земли потому тяжелое, что в нем кремнезем имеет структуру не кварца, а стишовита.

СТИШОВИТ сначала был получен в лаборатории высоких давлений. После этого было высказано предположение, что кварц может переходить в стишовит в результате громадных давлений и очень резкого повышения температуры, например при падении метеорита на Землю. Не прошло и года, как несколько мелких кристалликов природного стишовита было найдено в Аризоне (США) в кратере, который образовался когда-то при падении метеорита. Научное предвидение оправдалось и в этом случае.

Это лишь несколько примеров, но они наглядно показывают, что свойства кристаллического вещества целиком определяются его кристаллической структурой и что, научившись изменять эту структуру, можно и предсказать, и изменять свойства вещества.

## **О ЗАЩИТЕ ОТ ГРАДА, О ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫХ МАШИНАХ И О КРИСТАЛЛАХ-РОДСТВЕННИКАХ**

«Живых призываю. Мертвых оплакиваю. Молнии ломаю», — такие надписи на латинском языке чеканились иногда в средние века на больших церковных колоколах в Западной Европе. Почему — «молнии ломаю»? Потому, что при наступлении грозовых облаков, а особенно с приближением града начинался тревожный колокольный звон. Верили, что гул звенящих колоколов может отогнать гром и молнию и предотвратить или ослабить град. Увы! — не защищал колокольный звон от града, и потому придумали еще одно средство: в грозовые облака стали стрелять из пушек. Были даже, в Европе и в Китае, такие специальные пушки, противоградовые мортиры.

В конце концов поняли, что ни грохот пушечной стрельбы, ни колокольный звон не защищают от града.

А защищаться надо. Ведь град — стихийное бедствие, которое может доставить огромные убытки. Пройдет град — и оставляет за собой полосу polegших посевов, побитых фруктовых деревьев, осыпавшихся колосьев; полоса градобития может простираться на сотни километров при ширине в десяток километров.

Ясно, что надо найти способ защиты от града. И способ этот в самые последние годы найден. В колокола не звонят, но из пушек опять стреляют. Конечно, пушки эти не той конструкции, как в средние века. Но они стреляют. Чем? Кристаллами!

Да, с градом теперь научились бороться, забрасывая в тучу кристаллики. Грозовые облака, тучи — это скопления переохлажденных водяных паров или капелек переохлажденной воды. Вещество может долго сохраняться переохлажденным и кристаллизация не начнется, пока не вызовет ее какая-нибудь внешняя причина. При грозе этой причиной служит молния: электрический разряд, с громом проскакивающий сквозь переохлажденную среду, возбуждает кристаллизацию в ней. Можно забросить в облако кристаллики твердой уголекислоты, того самого сухого льда, который все видели у продавцов мороженого. Температура сухого льда —  $-78^{\circ}\text{C}$ , и он «замораживает» воду, охлаждая ее, так что вокруг каждой пылинки сухого льда начинают расти кристаллики льда, за ними соседние, мгновенно возникает очень много кристалликов, и сразу на многие километры кругом тучи вместо грозного града рассыпаются мелким снегом или проливаются дождем, потому что снежинки тают, нагреваясь вблизи земли.

Еще лучше кристаллизует тучу залп не из сухого льда, а из кристаллов йодистого серебра или более дешевого йодистого свинца. На крохотных кристалликах этих соединений с готовностью нарастают кристаллы льда. Что же, ошибаются они, что-ли, приняв кристаллы йодистых соединений за свой родной лед?

Нет, не ошибаются. Здесь имеет место явление *эпитаксии* — ориентированного нарастания кристаллов одного вещества на кристаллах другого вещества со сходной структурой.

Структуры льда и йодистых солей свинца или серебра хоть и похожи, но все же различны. Все они — кристаллы средней категории с одной главной осью 6-го порядка. Расстояния между атомами (так называемые параметры решетки), измеренные в ангстремах ( $10^{-8}$  см), у них такие:

	$c$ (вдоль главной оси)	$a$ (поперек главной оси)
У льда	7,37 Å	4,52 Å
У йодистого серебра	7,49 Å	4,58 Å
У йодистого свинца	6,86 Å	4,54 Å

Как видим, различия структуры вдоль главной оси довольно заметны, а в поперечных направлениях они очень малы, меньше 1%. Поэтому плоские сетки структуры этих кристаллов, поперечные к главной оси, очень сходны, и кристалл льда нарастает на йодистом кристалле, держась, так сказать, за одинаковую плоскую сетку, за общий параметр решетки.

Получается, что мелкие кристаллики льда растут на зародышах из йодистых кристалликов, как на своих собственных зародышах, и в результате грозное облако рассеивается и предотвращается опасность града.

Борьба с градом — лишь один из примеров использования явления эпитаксии.

Посмотрим нарастание веществ со сходной структурой на модельном опыте, результат которого виден на рис. 72: взгляните, правильный темный восьмигранный кристалл (октаэдр) заключен в другой, совершенно такой же, прозрачный кристаллический октаэдр, но только бесцветный. Как попал меньший кристалл внутрь другого кристалла, да еще расположился в нем так, что грани внутреннего и наружного кристаллов оказались строго параллельными друг другу?

Такой кристалл нетрудно вырастить дома или в школьной лаборатории. Для этого надо приготовить слегка пересыщенные растворы белых алюмокалиевых  $(\text{KAlSO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  и фиолетовых хромокалиевых  $(\text{CrAlSO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  квасцов, растворив в горячей воде

столько материала, сколько сможет раствориться\*). Растворимость квасцов растет с повышением температуры, поэтому раствор, насыщенный при высокой температуре, остывая, станет пересыщенным. Профильтруйте каждый раствор, пока он еще горячий, и затем медленно охладите в закрытой банке.

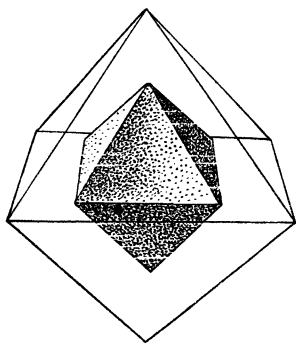


Рис. 72. Кристалл хромовых квасцов внутри кристалла алюмокалиевых квасцов.

В хромокалиевый раствор, пока он еще не остыл, поместите затравку, лучше всего крупинку того же вещества, подвешенную на ниточке в середину банки; на ней начнет расти кристаллик хромокалиевых квасцов. Когда он вырастет в несколько миллиметров величиной, выньте его из раствора пинцетом и перенесите в бесцветный раствор алюмокалиевых квасцов. Если вы не захватили руками кристаллик, не запачкали его, то он как будто и не заметит перемены места жительства: он будет продолжать расти, как в своем собственном растворе, и в результате темный многогранник оденется прозрачным слоем, оказавшись внутри бесцветного кристалла, как косточка в сливе. Его можно поместить еще раз в хромокалиевый раствор, а потом опять в алюмокалиевый, и так далее. Так

---

\*) Раствор хромокалиевых квасцов нельзя перегревать, нагревайте воду до 45—50°, не больше.



получатся полосатые кристаллы, похожие на игрушечных матрешек: откроешь одну матрешку — а в ней другая.

Секрет здесь в том, что структуры белых алюмокалиевых и фиолетовых хромокалиевых квасцов очень сходны. Геометрические формы и углы между гранями у этих кристаллов почти одинаковы. Правда, с помощью рентгеновских лучей можно обнаружить различия в структурах тех и других квасцов, но различия эти совсем незначительны; по химическому составу эти два вещества тоже очень сходны.

Благодаря такому сходству внутреннего строения кристалл хромокалиевых квасцов, попадая в раствор алюмокалиевых квасцов (или наоборот), продолжает расти, как в своем собственном растворе: частицы из раствора собираются в такие же решетки, как раньше, и только на те места, на которых раньше был алюминий, садятся атомы хрома.

Известно много таких «родственников», сходных по структуре. В технике используют такое сходство для выращивания крупных кристаллов. Кристаллы дигидрофосфата калия (KDP) (рис. 73) растут на пластинках из родственного кристалла дигидрофосфата аммония (ADP), а кристаллы хлористого калия — на каменной соли (хлористом натрии) или на бромистом натрии.

Когда надо вырастить новый кристалл, часто в качестве затравки, т. е. кристаллика, с которого начинается рост, используют кристалл какого-то уже имеющегося кристалла, сходного по структуре.

Такое сходство структуры разных веществ, близких по химическому составу, называется изоморфизмом.

Изоморфные вещества могут быть и неодинаковыми по своим свойствам, и вот тут открываются широкие возможности для подбора веществ, свойства которых исследователь создает по заказу.

Вот, например, кристаллы золота и серебра: они совсем сходны по структуре, а размеры атомов золота и серебра почти одинаковы, и серебро может замещать золото в любых количествах. Все помнят из школы задачу Архимеда: ему надо было определить, сколько золота в царской короне заменили сереб-

ром, — иначе говоря, какой процент атомов серебра уселся в решетке кристаллов золота на места, которые должны были занимать атомы золота. Для разных целей используют золото «94 пробы», «86 пробы» и т. п., — это указан процент оставшихся атомов

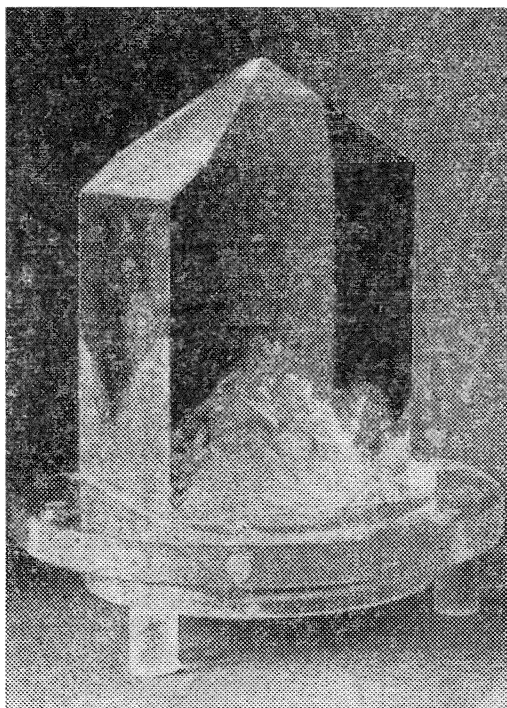


Рис. 73. Искусственно выращенный кристалл дигидрофосфата калия (KDP). Уменьшено вдвое.

золота, остальные заменены атомами серебра. При изменении состава меняются и блеск, прочность, ковкость металла. Подбирая процентное содержание серебра, можно по желанию менять прочность и другие свойства золота.

Можно менять и совершенствовать и другие свойства кристалла, подбирая и меняя состав близких кристаллов. Например, в кристалле дигидрофосфата

калия ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) можно замещать водород дейтерием ( $\text{KH}_x\text{D}_{2-x}\text{PO}_4$ ) и при этом менять по заказу оптические свойства этих кристаллов, используемые для

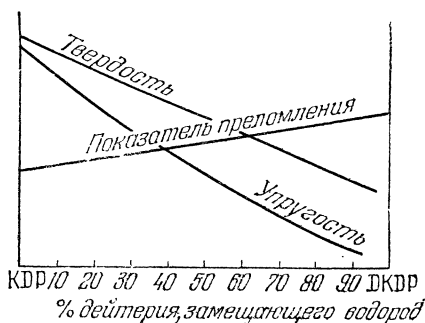


Рис. 74. Так меняются свойства кристалла KDP ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), если в нем постепенно заменять водород дейтерием. По оси абсцисс отложен процент атомов дейтерия, замещающих водород.

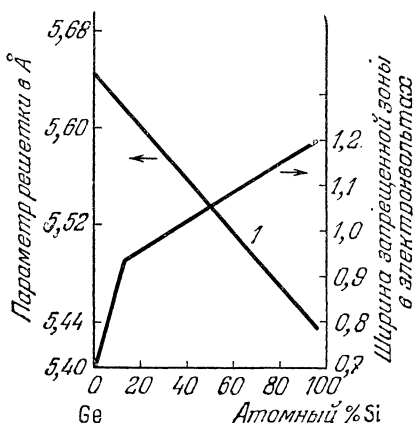


Рис. 75. Так меняются свойства кристаллов германия в его твердом растворе с кремнием. По оси абсцисс отложен процент атомов кремния в кристалле.

управления излучением лазера. На рис. 74 приведен график, показывающий, как зависят физические свойства кристалла KDP от того, какая часть его атомов водорода замещена дейтерием.

На рис. 75 виден другой пример: физические свойства двух важнейших полупроводниковых кристаллов, германия и кремния. По горизонтальной оси отложен процент атомов кремния, замещающих атомы германия: так получают смешанные кристаллы германий-кремний.

Из этих рисунков видно, что разные физические свойства меняются не одинаково, и вот тут-то возникает возможность создавать кристаллы «по мерке», «на заказ». Не годится вам, скажем, твердость кристалла германия? Заместите часть атомов кремнием, вырастите смешанный кристалл заданного состава — и вы получите кристалл с требуемой твердостью. Но осторожно! Ведь при этом изменятся и другие свойства. Следите за каждым из них: не ухудшилась ли электропроводность, не изменилась ли теплопроводность? Да еще учтите, что у каждого из этих свойств разная анизотропия, и может статься, что в одном направлении интересующая величина будет уменьшаться, в другом расти.

Трудно управлять свойствами кристаллов, но зато какие у кристаллов богатые возможности, какое многообразие свойств!

Родственные кристаллы могут не только смешиваться друг с другом, но и просто нарастать друг на друге. Нарастают кристаллы сходной структуры (как в примере с квасцами) и такие, у которых структура вообще-то различна, но вдоль некоторых граней или ребер она оказывается сходной (как в примере со льдом и йодистым серебром).

Совсем различны, например, два кристалла — пластинки слюды (кристалл низшей категории) и микроскопически мелкие октаэдры йодистого калия (кристалл высшей категории). Однако если капнуть на слюду раствор йодистого калия, то в микроскоп можно увидеть, что при высыхании раствора кристаллики выстраиваются на слюде все одинаково, все параллельно друг другу. Как будто структура слюды управляет порядком расположения кристаллов йодистого калия. И действительно, кристаллики эти выстраиваются вдоль определенных направлений в кристалле слюды, там, где близки их параметры решетки: у слюды 5,18 Å, у йодистого калия 4,99 Å.

Такое ориентированное нарастание одного кристалла на другом, эпитаксия, очень широко используется в технике. Надо, например, вырастить плоскую пленку золота или серебра для исследования ее в электронном микроскопе. Никакими ножами или пилой не отрежешь пленку толщиной в несколько межуатомных расстояний. Делают иначе: из паров или из раствора наращивают тонкий кристаллический слой металла не на самом металле, а на кристалле каменной соли. Структуры сходны, и золото легко растет на каменной соли. А после того как металлическая пленка выросла, кристалл-подложку, т. е. каменную соль, попросту растворяют в воде. Золото в воде нерастворимо, и остается его пленка.

Заметим, что вообще возможность эпитаксиального нарастания зависит не только от геометрического соответствия срастающихся плоских сеток, но также от степени совершенства срастающихся кристаллов, от поверхностной структуры грани, от температуры, давления и ряда других факторов.

Особенно широко используется эпитаксия в полупроводниковой технике, в микроэлектронике, где рабочими элементами схем должны служить монокристалльные бездефектные пленки с заданной кристаллографической ориентацией, с совершенной поверхностью и с толщиной в немногие десятки ангстрем.

Наше время — это эпоха непрерывного повышения эффективности радиоэлектронной аппаратуры и ее массового потребления. В современных больших электронно-вычислительных машинах содержится до миллиона полупроводниковых приборов — диодов, триодов и т. п. Теперь уже всем известны и карманные электронно-вычислительные машины, и электронные ручные часы. В карманной машине размещено от 6 до 10 тысяч транзисторов, в часах — больше тысячи. Какими же маленькими должны быть современные транзисторы! Да еще все они должны работать дружно, согласованно, бесперебойно и надежно.

Все это достигается с помощью эпитаксии. На кристаллической пластинке, отличающейся особенно высоким совершенством структуры, наращивают новые кристаллические слои; кристалл как бы надстраивается новыми слоями, свойства которых слегка изменены.

На поверхности одной пластины в едином процессе формируются многие тысячи одинаковых приборов.

Так, используя родственные кристаллы, небывало расширяют возможности их применения в технике.

## СВОЙСТВА ПОЛЯРНОЙ СТРЕЛКИ

В старинных учебниках минералогии можно встретить забавное название минерала турмалина: «пеплопритягатель». Его называли так потому, что кристалл турмалина, если его нагреть или охладить, притягивает к своим концам пепел, пыль. Обнаружили это, заметив, что у двух концов трехгранных кристалликов, лежавших в витрине музея, скопились кисточки пыли: температура в зале постоянно менялась, кристалл не раз нагревался, хотя бы под лучами Солнца, освещавшего витрину, и пыль притягивалась к его концам.

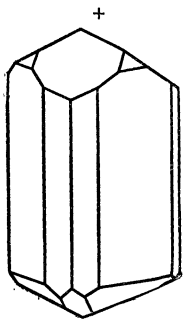
Можно проделать такой опыт: нагреть кристалл турмалина и посыпать на него через шелковое сито смесь порошков серы и сурика. При трении о шелковинки сита порошок электризуется, причем сера заряжается отрицательно, а сурик положительно. Турмалин сразу рассортирует смесь порошков: желтую серу он притянет к одному из своих концов, а красный сурик — к другому. Известно, что отрицательно заряженные тела могут притягиваться лишь к положительно заряженным и наоборот. Стало быть, этот опыт наглядно показывает, что кристалл турмалина при нагревании электризуется, причем на одном его конце (и всегда на одном и том же) появляются отрицательные электрические заряды, а на другом — положительные. На боковых гранях электрических зарядов нет.

Еще изящнее можно показать это явление, охладив кристалл турмалина в жидком азоте: водяные пары из воздуха притягиваются к наэлектризованным концам охлажденного кристалла, и на турмалине нарастает «борода» из ледяных кристалликов.

Никто теперь не называет турмалин пеплопритягателем, но свойство, давшее это название, хорошо изучено у турмалина и у многих других кристаллов. Называется оно *пирозлектричеством*, что в переводе с

греческого означает: электричество, возникающее от нагревания. Турмалин (и другие пьезоэлектрические кристаллы) непосредственно преобразует тепловую энергию в электрическую. Нет никаких дополнительных приспособлений, нет электрического поля, нет источников электрической энергии, есть только изменение

температуры кристалла — нагревание или охлаждение, а на поверхности кристалла появляются электрические заряды.



Пьезоэлектрический эффект — явление анизотропное. Электрическая поляризация возникает лишь в строго определенных направлениях; у турмалина, например, — у вершин его трехгранных столбиков (рис. 76).

Если турмалиновую пластинку толщиной в миллиметр нагреть на десять градусов, на ней появится заряд примерно в  $5 \cdot 10^{-9}$  кулон/см<sup>2</sup>, т. е. создастся разность потенциалов около 1,2 киловольт.

Рис. 76. Электризация кристалла турмалина при пьезоэлектрическом эффекте.

Можно ли использовать пьезоэлектрический кристалл как источник электрической энергии? Если мы будем

затрачивать энергию на то, чтобы греть кристалл, то источник будет гораздо менее эффективным, чем тепловые электрические генераторы. Ну, а если тепловая энергия достается даром? Вот тут выгодно получать электрическую энергию от пьезоэлектрического кристалла. Такие кристаллы уже используют в солнечных батареях: Солнце греет, а кристалл преобразует его энергию в электрическую.

А в чем пьезоэлектрический кристалл не знает соперников, это в чувствительности. Пьезоэлектрический кристалл чутко улавливает и регистрирует самые ничтожные колебания температуры.

Пьезоэлектрические кристаллы применяют там, где нужно обнаружить и регистрировать очень малые изменения температуры. Прибор с таким кристаллом может уловить и измерить изменения температуры вплоть до  $10^{-9}$  градуса. Особенно ценно то, что пьезо-

электрические приемники тепла могут регистрировать очень быстро меняющиеся тепловые потоки, вплоть до миллионов колебаний в секунду. Поэтому пироэлектрики незаменимы для приема и регистрации высокочастотных колебаний.

С помощью пироэлектрических кристаллов удается принимать невидимое глазом инфракрасное излучение, осуществляя «теповидение» — преобразование инфракрасных лучей в видимое изображение. Работа такого преобразователя основана на том, что световые лучи, попадая на кристалл, нагревают его. Меняется температура кристалла — меняется заряд на его концах, и это изменение регистрируется на счетчике или на экране с помощью чувствительной электронной схемы.

Открыли пироэлектрический эффект еще в начале прошлого века, а использовать его начали совсем недавно, когда научились выращивать кристаллы, у которых этот эффект проявляется гораздо сильнее, чем у турмалина: это титанат бария, триглицинсульфат, сегнетова соль, сульфат лития, ниобат и танталат лития, молибдат гадолиния и многие другие синтетические кристаллы.

В каких же кристаллах может обнаруживаться пироэлектрический эффект? Проявляется он только в кристаллах определенной симметрии и только в некоторых определенных направлениях. Направления эти должны быть *полярными*.

Напомним, что полярными мы называем такие направления, такие прямые, у которых два конца не одинаковы и никакими преобразованиями симметрии совместить их нельзя (рис. 40, стр. 47). Полярные направления мы условились изображать односторонней стрелкой.

Итак, пироэлектрический эффект заключается в том, что при нагревании кристалла в нем появляется электрическое поле. Напряженность электрического поля (например, поля внутри плоского конденсатора) сама по себе полярна. Мы всегда изображаем ее стрелкой, идущей от положительного электрического заряда к отрицательному.

Нагреваем кристалл со всех сторон одинаково, не выделяем какие-нибудь особые направления,



А в результате нагрева появляется электрическое поле с его особым полярным направлением.

Значит, такое особое, единственное, полярное направление должно было существовать в самом кристалле.

В результате изменения температуры на концах кристалла появляются заряды — плюс и минус. Ну, а если бы у кристалла был центр симметрии или поперечная плоскость симметрии? Тогда два конца кристалла должны были симметрично эквивалентными, одинаковыми, они должны симметрично совмещаться друг с другом. Иначе говоря, положительный заряд должен был бы становиться отрицательным, отражаясь, например, в центре симметрии. Получился бы абсурд: геометрическое преобразование, т. е. отражение в центре симметрии или в поперечной плоскости симметрии, превратило бы положительные электрические заряды в отрицательные. Конечно, этого быть не может, а значит, в кристаллах с центром симметрии или с поперечной плоскостью симметрии пироэлектрический эффект невозможен.

*Пироэлектрический эффект может существовать только в таких кристаллах, в которых есть единственное полярное направление.* Концы этого направления нельзя совместить друг с другом никакими преобразованиями симметрии, присущими кристаллу. Мы изобразим его полярной стрелкой, как на рис. 40 и 41. Только такая стрелка имеет право соединять плюс и минус заряды.

Ясно, что симметрия кристалла налагает ограничения на пироэлектрический эффект и указывает, в каких кристаллах он возможен. Зная симметрию кристалла, можно заранее предсказать, может ли он быть пироэлектриком.

Из самых общих соображений о том, что в природе соблюдается равновесие, в конце прошлого века было теоретически предсказано, что если существует пироэлектрический эффект, т. е. появление электрической поляризации при изменении температуры кристалла, то должен существовать в природе и обратный эффект: у пироэлектрического кристалла в электрическом поле должна меняться температура. Иначе говоря, раз кристалл «умеет» превращать тепловую энер-

гию в электрическую, то он должен уметь совершать и обратное превращение: электрическую энергию преобразовывать в тепловую.

И в самом деле, эффект, предугаданный на основе теории и законов симметрии, вскоре был найден на опыте. Его называли *электрокалорическим эффектом*: если наэлектризовать пироэлектрический кристалл, он нагревается или охлаждается. Например, для того же турмалина изменение напряженности электрического поля на  $1/300$  вольта изменит температуру кристалла на  $0,00001$  градуса.

Таким образом, пироэлектрические кристаллы могут непосредственно преобразовывать тепловую энергию в электрическую или, обратно, электрическую в тепловую, а возможен ли в данном веществе пироэлектрический эффект — это зависит от симметрии его кристалла.

## ПРИНЦИП КЮРИ

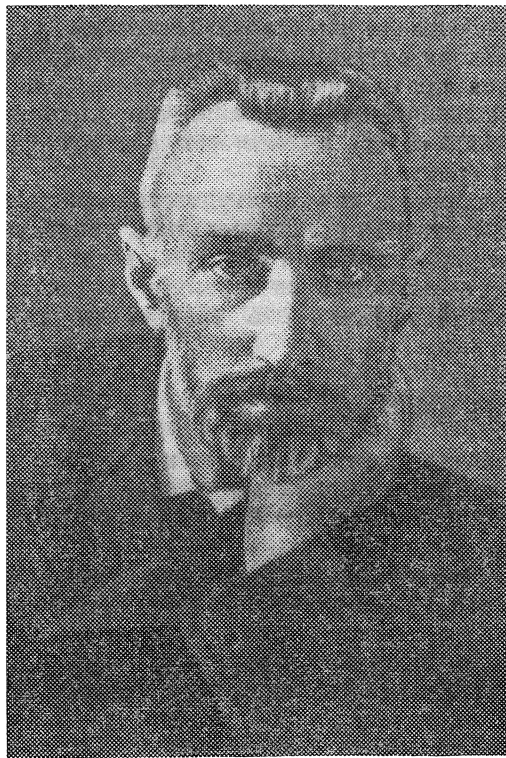
«Я полагаю, что следует ввести в физику понятия симметрии, столь привычные для кристаллографов», — так начинает Пьер Кюри свою статью «О симметрии физических явлений» (1894 г.).

Имена Пьера и Марии Кюри всем знакомы и прославлены открытием радия и радиоактивности. Гораздо менее известно, что, прежде чем обратиться к поискам радия, Пьер Кюри занимался кристаллофизикой и приложениями симметрии к физике. Он успел опубликовать немного работ, значимость которых тем не менее чрезвычайно велика. Мария Кюри в своих проникновенных воспоминаниях о Пьере Кюри свидетельствует, что он хотел вернуться к своим прерванным работам по физике кристаллов, намеревался составить полный курс физики кристаллических сред. Трагическая смерть помешала ему осуществить эти намерения.

Между тем, по словам академика А. В. Шубникова, «...эти исследования, если бы они были продолжены П. Кюри, могли бы, вероятно, иметь для развития естествознания в целом немногим меньшее значение, чем работы по радиоактивности для развития физики и химии».

Пьер Кюри размышлял о симметрии кристаллов, о симметрии физических явлений.

Какова, например, симметрия равностороннего треугольника (рис. 77)? Очевидно, ось симметрии 3-го



Пьер Кюри (1859—1906).

порядка и три плоскости симметрии, проходящие вдоль нее. А у квадрата? Ось симметрии 4-го порядка и четыре плоскости симметрии вдоль нее. А теперь наложим квадрат и треугольник друг на друга, как на рис. 77, в. Смотрите! Часть элементов симметрии как бы исчезла: у квадрата нет четверной симметрии, потому что на нем треугольник, а у треугольника нет тройной оси, потому что он в квадрате. И часть плос-

костей симметрии теперь уже не действует; осталась, «выжила» только одна плоскость симметрии, и именно та, которая была у них общей.

Результат сложения симметрии зависит не только от самих геометрических фигур, но и от их взаимного расположения. Поверните треугольник на квадрате

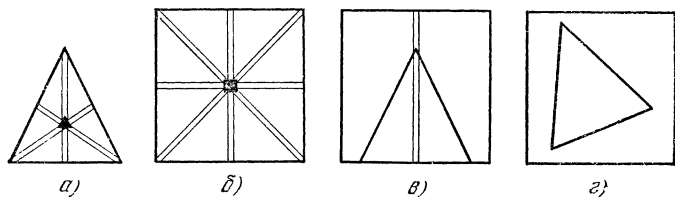


Рис. 77. У треугольника (а) есть ось симметрии 3-го порядка и три плоскости симметрии, у квадрата (б) есть ось симметрии 4-го порядка и четыре плоскости симметрии. Если треугольник наложен на квадрат симметрично (в), «выживает» лишь одна плоскость симметрии, а если треугольник расположен на квадрате несимметрично (г), то не остается никакой симметрии.

(рис. 77, г). Теперь не осталось ни одной общей плоскости симметрии и составная фигура вообще не симметрична, все плоскости и оси «пропали». Что значит «пропали»? Есть они? Есть. У треугольника и квадрата, взятых порознь, есть своя симметрия, а у их объединения нет.

Выходит, что треугольник оказался не треугольным, а квадрат не квадратным. Мы наложили друг на друга две симметричные фигуры и часть симметрии как бы исчезла, сохранилась только та симметрия, которая была у них общей.

Помните, на рис. 44 пятилепестковый цветок как бы терял свою пятерную симметрию из-за окружения, в котором он находился. А на рис. 43 у восьмиугольника нет симметрии 8-го порядка, потому что он окружен квадратами. В этих примерах складываются симметрия геометрической фигуры и ее окружения.

На этих простейших примерах мы знакомимся с одним из основных положений Пьера Кюри: *если складываются два явления или явление и окружающая его среда, то в результате сохраняется лишь та симметрия, которая является общей для них обоих.*

В учебниках физики силу или скорость изображают стрелкой. Вспомним: это стрелка полярная, у нее нет центра симметрии. В самом деле, скорость или сила — величины направленные. Если бы мы нарисовали стрелку двустороннюю (как на рис. 40 вверху), то нельзя было бы понять, куда направлено движение, в какую сторону действует сила.

Такой же стрелкой изобразится напряженность электрического поля: она направлена от положительных зарядов к отрицательным (см. рис. 41). Центра симметрии здесь тоже не может быть, иначе получился бы абсурд: положительный заряд превращался бы в отрицательный; об этом мы уже говорили.

Как возникает электрическое поле в явлении пироелектричества? Кристалл нагревается, существующие в нем электрически заряженные частицы движутся свободнее и могут выстраиваться вдоль определенных направлений. Какое же направление выбирают электрические заряды? Они выстраиваются вдоль единственного полярного направления в кристалле, там, где можно характеризовать направление полярной стрелкой.

Итак, в результате внешнего воздействия в диэлектрическом кристалле выделилось полярное направление, симметрия которого соответствует электрическому полю.

А нельзя ли каким-либо другим воздействием выделить в диэлектрическом кристалле полярное направление и тоже получить электрические заряды, не прилагая электрическое поле? Так поставил вопрос Пьер Кюри. Он размышлял: выберем диэлектрический кристалл, в котором есть полярные направления; по симметрии кристалла, по его внешней форме или по его структуре мы всегда можем найти эти направления. Подействуем на кристалл какой-то внешней силой так, чтобы одно из этих направлений особо выделилось, и тогда электрически заряженные частицы в кристалле выстроятся вдоль этого направления, а на противоположных гранях кристалла появятся электрические заряды.

Пьер Кюри, вместе со своим братом Жаком, взяли для опытов кристаллы кварца и, приложив к ним механическое усилие, обнаружили то, что искали, — яв-

ление *пьезоэлектричества*: если механически сжать кристалл кварца, на его гранях появляются электрические заряды; если растянуть его в том же направлении, то знак зарядов изменится на обратный (рис. 78). Величина заряда пропорциональна приложенной силе.

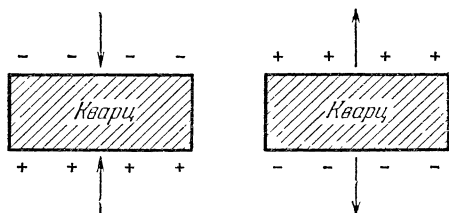


Рис. 78. Схема пьезоэлектрического эффекта: кристалл сжали — появились электрические заряды, кристалл растянули — появились заряды противоположного знака.

Иначе говоря, кристалл кварца преобразует механическую энергию в электрическую.

Глубоко анализируя симметрию, Пьер и Жак Кюри предсказали, в каких направлениях надо действовать силой, чтобы получить явление пьезоэлектричества (в переводе с греческого это слово означает: электричество, возникшее от давления). Симметрия кварца была показана на рис. 50 (№ 11) и на рис. 38. Это кристалл средней категории, тригональной сингонии, у него одна ось симметрии 3-го порядка и три поперечные оси 2-го порядка. Центра симметрии нет, плоскостей симметрии нет. Но посмотрите: возникнут ли электрические заряды, если сдавить кристалл вдоль его главной оси симметрии? Нет, не возникнут, потому что это ось не полярная, ее концы совместятся друг с другом, если мысленно повернуть кристалл вокруг любой из поперечных осей 2-го порядка.

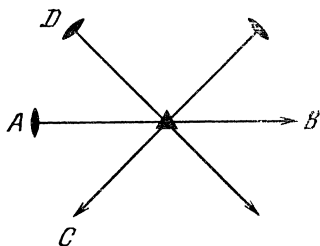


Рис. 79. Три оси 2-го порядка в структуре кварца.

Ну, а сами оси 2-го порядка? На рис. 79 изображена плоскость, в которой лежат эти оси, а перпенди-

кулярно к ней стоит ось 3-го порядка. Давайте поворачивать вокруг оси 3-го порядка, скажем, ось  $AB$ : первый поворот на  $120^\circ$  — точка  $B$  попадет в положение  $C$ , второй — в точку  $D$ , но никогда не совместится точка  $B$  с точкой  $A$ . Можно попробовать поворачивать ее другими осями 2-го порядка — все равно  $B$  не попадет в  $A$ , потому что оси 2-го порядка в кварце полярны.

И значит, если действовать механическим усилием вдоль каждой из таких осей, то могут появиться электрические заряды.

Есть в кварце и другие полярные направления, они ведь не обязательно должны совпадать с осями симметрии.

Вот какое замечательное следствие получается: *по симметрии кристалла можно предвидеть его физические свойства.*

Во всяком случае можно точно сказать: в кристаллах, не имеющих полярных направлений, пьезоэлектричества быть не может.

Задавшись этой идеей, Пьер и Жак Кюри на созданной ими оригинальной установке перепробовали все доступные им кристаллы с полярными направлениями и обнаружили пьезоэлектричество в кварце, цинковой обманке, хлорноватокислом натрии, бораците, турмалине, каламине, топазе, виннокаменной кислоте, сахаре и сегнетовой соли.

Сначала казалось, что у пьезоэлектрических кристаллов симметрия должна быть точно такой же, как у пироэлектрических. Нет, не так. Дело в том, что в этих двух случаях симметрия воздействия разная. Чтобы проявилось пироэлектричество, кристалл равномерно нагревают (или охлаждают) и в кристалле выявляется его единственное полярное направление. Одно. Само воздействие здесь особого направления не задает, для него все направления равны. А в случае пьезоэлектрического эффекта само воздействие уже задает симметрию: неполярными стрелками показано (см. рис. 78), как действуют механические усилия, когда кристалл сжимают или растягивают. Значит, направление уже задано, искать его не надо. И кристалл откликается, если этому направлению внешнего воздействия отвечает какое-нибудь из полярных на-

правлений кристалла; их, этих полярных направлений, может быть и несколько.

Пьер Кюри сформулировал это как закон, который теперь называют принципом Кюри: *если определенные причины порождают некоторые следствия, то элементы симметрии причин должны содержаться в порожденных ими следствиях.*

Для пьезоэлектрического эффекта это значит, что эффект «помнит», что воздействие было симметричным; те направления, в которых появляются заряды, зависят и от симметрии кристалла, и от его полярности, и от симметрии и направления действующего механического усилия.

Внешнюю силу можно прикладывать по-разному, — можно ведь сдавливать, растягивать, сдвигать, крутить кристалл, а он будет откликаться, преобразуя механическое усилие в электрические заряды и неизменно подчиняясь принципу Кюри.

Зная симметрию кристалла, мы можем заранее рассчитать, как нужно вырезать из него пластинку или любую другую деталь, чтобы, воздействуя на кристалл, получить эффект такой, как нам надо. И это относится не только к пьезоэлектрическому эффекту, а ко всем остальным анизотропным свойствам кристалла.

В начале этой книги мы уподобили кристалл оркестру, а человека, применяющего кристалл, сравнили с дирижером, правящим симфонией звуков. Теперь наверно этот образ понятнее. Как опытный дирижер, зная своих музыкантов, дает знак скрипачу и в общий строй оркестра вливается мелодия скрипки, так человек получает от кристалла нужный отклик, зная симметрию кристалла и отыскивая заданное направление — то, в котором лучше всего проявляется анизотропия кристалла.

Для применения пьезоэлектрического эффекта в технике из кристалла вырезают ориентированные образцы. Если начинают с кристалла, хорошо ограненного, то нужные направления и плоскости легко найти по его граням и ребрам. Но это не обязательно. Можно пустить в дело окатанную гальку, обломок, на котором нет никаких следов внешней формы. Ведь особые направления зависят не от внешней формы, а



от самой атомной структуры кристалла. Поэтому нужные направления в кристалле находят с помощью рентгеновских лучей или иными приемами и разрезают кристалл на препараты (так называемые срезы), какие нужно.

Это легко и просто теперь, а в прошлом веке и ранее всякое исследование кристалла начиналось с изучения его формы, с измерения углов на гониометрах, тогда еще очень громоздких. Тогда еще не знали, что форма кристалла — это как бы красивая одежда, характеризующая симметрию его структуры. И если у кристалла есть эта одежда, мы можем по ее симметрии заранее сказать, какими свойствами может обладать кристалл. Если же кристалл не огранен — ну что ж, тогда прибегнем к помощи приборов и легко установим, какой могла бы быть эта форма, если бы кристаллу дали расти свободно.

В объемном «Учебнике кристаллофизики» В. Фойгта \*), вышедшем в 1928 г., в котором впервые были собраны все сведения по физике кристаллов, имевшиеся в начале нашего века, приводится такое образное рассуждение:

«Очень распространен взгляд, что предварительным условием для вступления в „обетованную землю“ кристаллофизики является прохождение через „пустыню“ кристаллографии, объем которой так обширен и которая, конечно, сама по себе представляет мало физического интереса».

Говоря о «пустыне кристаллографии», Фойгт, конечно, подразумевает громоздкие и трудоемкие гониометрические измерения и вычисления. А далее он продолжает:

«И все же в основе этого представления лежит существенное недоразумение. Исследование законов кристаллических форм само по себе играет в кристаллофизике совсем малую роль. Физика интересуется не кристаллический индивид с его красивой и своеобразной одеждой закономерно распределенных граней, ребер, углов, а кристаллическое вещество, которое он

---

\*) W. Voigt, Lehrbuch der Krystallophysik, Leipzig, 1928. Из этой же книги Фойгта заимствовано и сравнение кристалла с оркестром.

исследует. Очень характерно, что для этой цели он начинает свою работу, как правило, с того, что безжалостно сдирает с вещества его одежду, разрезая кристалл на препараты такого рода, какие ему кажутся наиболее пригодными для обнаружения в наиболее чистом виде свойств кристаллического вещества.

Конечно, и одежда, которую кристаллическое вещество само себе сотворило, тоже интересна для физика, но интерес этот только в одном определенном отношении, и он оказывается удовлетворенным, когда для физика выясняется общий покров этой одежды, а именно ее симметрия».

Симметрия управляет и атомной структурой, и внешней формой, и физическими свойствами кристаллов.

## **О ТОМ, КАК ЗАРОЖДАЛАСЬ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ**

Когда в 1925 году академик Александр Евгеньевич Ферсман пригласил молодого профессора кристаллографии Алексея Васильевича Шубникова перебраться из Свердловска в Ленинград и организовать лабораторию кристаллографии при Минералогическом музее, А. В. Шубников прежде всего позаботился об оборудовании, в частности о станках для изготовления пьезоэлектрических кварцевых пластинок. В научной литературе незадолго до этого появились первые сведения о практическом применении пьезоэлектрических кристаллов для преобразования, передачи и приема колебаний. А. В. Шубников с его талантом исследователя и интуицией организатора сразу понял, какие перспективы сулит использование кристаллов в технике.

Алексей Васильевич Шубников родился в Москве, учился у известного кристаллографа Г. В. Вульфа и начал свою научную деятельность в его лаборатории, а в 1919 г. принял приглашение наладить преподавание кристаллографии в Горном институте Свердловска (тогда Екатеринбурга). Оборудования в Горном институте не было. В своих кратких и, к сожалению, незаконченных воспоминаниях А. В. Шубников

рассказывает: «Организация кафедры началась с того, что мы со студентами своими силами сделали входную дверь, столы, стулья, ставни для затемнений, вставили стекла... После окончания столярных работ по оборудованию аудитории и лаборатории я вместе со



Академик Алексей Васильевич Шубников  
(1887—1970).

студентами приступил к изготовлению моделей и приборов для чтения лекций по кристаллографии и кристаллооптике».

При этом Шубников учил студентов обработке камня, искусству шлифовки и полировки. Сам он владел этим искусством в совершенстве, обучившись ему у уральских гранильщиков камня.

«В изготовлении этих приспособлений большую помощь нам оказал В. В. Шахмин, один из уральских горщиков (как их тогда называли). Ранее В. В. Шахмин в течение всего лета занимался поисками драгоценных и полудрагоценных камней. В непроходимых

лесных дебрях, в одном из известных заповедных мест он самым примитивным образом вручную копал ямы (копушки) и добывал камни. С наступлением холодов Шахмин возвращался в Екатеринбург и приступал к их обработке. Он гранил, шлифовал, полировал камни, делая из них ювелирные украшения и разные безделушки. Мастерская горщика была оборудована камнерезной пилой и станком для шлифовки и полировки камней. Все „механизмы“ приводились в движение вручную им самим или его женой. Шахмин был малограмотным, свое мастерство он унаследовал от своего отца, тоже горщика, и достиг в нем большого совершенства и большой точности.

Познакомившись с В. В. Шахминым, я поступил к нему в обучение и довольно скоро постиг все тайны его ремесла. В свою очередь я обучил его более совершенным и более легким методам шлифовки и полировки шлифов горных пород для петрографических работ, а под конец даже изготовлению кварцевых клиньев для оптического исследования кристаллов.

Автору этой книги посчастливилось в 1930 г. в Свердловске побывать у мастера Шахмина, которого А. В. Шубников считал своим учителем. Сам Шахмин с гордостью именовал себя «учеником профессора». В тесной комнатке у себя дома, на тех же ручных станках, Шахмин шлифовал кварцевые клинья и другие оптические детали, не уступавшие по точности лучшим тогда иностранным образцам. При этом единственным поляризационным прибором служила ему стеклянная стопа, изготовленная из старых фотонегативов.

«С легкой руки В. В. Шахмина, — продолжает А. В. Шубников в своих воспоминаниях, — я пристрастился к работе руками, научился шлифовальному и полировальному делу в совершенстве и мог сам изготавливать необходимые для преподавания препараты. На тему о шлифовке и полировке мною написано несколько научных статей. Любовь к работе руками сослужила мне большую службу впоследствии при освоении изготовления пьезокварцевых препаратов для мирных и оборонных целей. . .»

Любовь к работе руками и высокое мастерство всегда и неизменно отличали А. В. Шубникова всю

его жизнь. Лабораторию в Ленинграде и позже в Москве он тоже создавал буквально своими руками.

Работу по пьезоэлектричеству А. В. Шубников, вместе со своим сотрудником Б. К. Бруновским, начал с поисков пьезоэлектриков среди природных минералов. Техника тогда была самой примитивной и схема опытов элементарно проста. Кристалл подвешивался на нитке вблизи антенны и один из исследователей ударял по нему несколько раз куском того же кристалла, а другой слушал в телефон в соседней комнате, считая число ударов и оценивая их силу баллами на слух. «После достаточной практики, — пишут они в статье, опубликованной в 1927 г., — нам удавалось не только однообразно для каждого вещества оценивать силу воспринятых в телефон звуков, но по характеру их даже отличать друг от друга типичные диэлектрики». Так проверили они все возможные минералы из коллекции Минералогического музея.

«В лаборатории с самого ее возникновения началось увлечение кварцем... По полученным нами сведениям пластинки кварца, определенным образом вырезанные параллельно существующим граням, были нужны для радиотехники, в частности военной... Вскоре лабораторию посетил специалист из военного ведомства, который предложил нам изготавливать пьезокварцевые пластинки с определенной частотой колебаний для нужд Красной Армии. Мы согласились...

Очевидно, пластинки были очень нужны. Сотрудникам лаборатории и мне лично часто приходилось работать ночами и немедленно сдавать готовые пластинки специальному приемщику».

Так зарождалась советская пьезокварцевая промышленность. В 1927 г. в Ленинграде собралось первое совещание по пьезоэлектричеству.

Хотя Шубников и Бруновский перепробовали все природные минералы, но практически пригодными пьезоэлектрическими материалами были тогда только два: природные кристаллы кварца и искусственные кристаллы сегнетовой соли. Основным материалом был кварц, а производство пьезокварцевых пластинок в нашей стране в те годы было сосредоточено почти исключительно в лаборатории А. В. Шубникова. Сам

профессор своими руками выполнял все стадии обработки кристалла.

Нынешние лаборатории и заводы по изготовлению приборов и деталей из кристаллов похожи на операционные лучших больниц: в них царствует безукоризненная чистота, работники в белых халатах подчас даже не дотрагиваются руками до кристалла и надевают специальные маски, чтобы не дохнуть на препарат.

Тогда, в самом начале, в мастерской от станка летели брызги керосина и шлифовальных порошков, почти не было механизации и автоматики, работа была тяжелой, изнурительной, но это не останавливало профессора. Он мог учить других лишь после того, как попробует и сделает все сам, выработает наилучшие способы и приемы, отшлифует не только кристалл, но и технику его обработки.

Учил он терпеливо, но и требовательно, и неизменно внушал основное правило: никогда не жалеть ни сил, ни времени на первые, грубые операции шлифовки; чем тщательнее их выполнить, тем легче пойдет завершающая, тонкая обработка. К первой, подготовительной стадии работы он относился крайне придирчиво, немилосердно заставляя учеников переделывать ее по много раз. Завершающие стадии самой тонкой обработки он обычно брал на себя, и зачастую лишь у него в руках начинали генерировать пьезокварцы.

Готовность пластинки испытывали на нехитрой электрической схеме со звуковым генератором. О появлении пьезоэлектрического эффекта извещал возникший в генераторе звук: пластинка начинала «петь».

Автору выпало счастье учиться в те годы у А. В. Шубникова. Живо помнится, с каким почтительным изумлением смотрели ученики на то, как в руках у профессора оживали самые трудные, самые неподатливые пластинки. Один из молодых шлифовальщиков, К. Драгунов \*), всерьез уверял, что

---

\*) Впоследствии К. А. Драгунов (1902—1974) под руководством А. В. Шубникова вырос в замечательного мастера камня, много лет работал в Ленинграде, создавая уникальные приборы и изделия, воспитал учеников, которым передал те же приемы обработки камня.

стоит Алексею Васильевичу не то что прикоснуться, но только поглядеть на пластинку, как сразу в кварце возникает пьезоэлектрический отклик.

Чтобы находить ориентацию кварцевой гальки, не имевшей естественной огранки, А. В. Шубников и его ученики придумывали простые оптические установки: на фанерной подставке крепились осветители, линзы, николи (поляроидов тогда еще не было) и стеклянная банка с керосином, в который рукой погружали кварцевую гальку. Керосин просветлял шершавую поверхность гальки, мастер глазом ловил оптическое изображение в поляризованном свете и пластилином прикреплял спичку, намечая направление главной оси симметрии кристалла. Фанерным установкам присваивались в лаборатории шуточные названия: «Крокодил», «Диплодок», «Крокодил II» и т. п. Теперь, конечно, никто не пользуется такими приборами, а чаще всего прибегают к рентгеновским методам определения ориентировки кристалла.

Алексею Васильевичу пришлось решать множество технологических проблем, таких как способы отмучивания наждака, приемы полировки стекла и камня, изготовление алмазных пил и т. д. Он возился много дней с алмазной пилой, определяя наивыгоднейший способ насечки для затравливания пилы алмазом. Все это теперь давно пройденный этап, технология шагнула далеко вперед, но в основе ее остались приемы, разработанные в те годы А. В. Шубниковым. Многие из них описаны в его книге «Руководство по изготовлению пьезокварцевых препаратов» (1931), в которую профессор включил как соавторов мастеров-шлифовальщиков. Каждого из них он заставил написать часть текстов, а сам эти тексты тщательно отредактировал.

Интерес к пьезокварцу быстро рос. В лаборатории появлялись все новые представители различных организаций. Производство пьезокварцев непрерывно расширялось и вскоре ему стали тесны рамки лаборатории при Академии наук. Под руководством А. В. Шубникова было организовано еще несколько лабораторий, а затем и промышленные предприятия \*).

---

\*) История их рассказана в книге «Кристаллы».

Пьезоэлектрические свойства кристаллов стали широко использоваться в промышленности.

Лаборатория А. В. Шубникова в 1934 г. была переведена в Москву. Она была зародышем, из которого вырос нынешний Институт кристаллографии Академии наук СССР имени Героя социалистического труда академика Алексея Васильевича Шубникова.

## **О СЕГНЕТОВОЙ СОЛИ И О ДРУГИХ «ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ»**

Бывают кристаллы с длинной историей и с необычной судьбой. Таков кварц. Такова сегнетова соль. Ее длинная история начинается около трехсот лет тому назад, когда Пьер де ла Сегнет, аптекарь из французского города Ла-Рошели, придумал лечить больных от желудочных болезней мелкими кристалликами виннокислого калия-натрия. Пациенты поправлялись плохо, лекарство в медицине не прижилось, а название за новым веществом закрепилось: соль Сегнета, сегнетова соль или рошельская соль.

Сегнетова соль легко кристаллизуется из водных растворов, поэтому иногда пользовались ею как хорошим материалом для опытов по росту кристаллов (рис. 80).

Вспомнили о ней Пьер и Жак Кюри в 1880 г., когда, открыв явление пьезоэлектричества, они испытывали разные вещества, отыскивая в них пьезоэлектрические свойства. Конечно, за сегнетову соль они взялись не случайно, а потому, что знали ее симметрию: это кристалл низшей категории, в нем много полярных направлений. Сегнетова соль не обманула ожиданий братьев Кюри, она оказалась прекрасным пьезоэлектриком, и на ней, так же как на кварце, продолжалось исследование пьезоэлектричества.

А это исследование расширялось чрезвычайно быстро. Сразу же вслед за первыми статьями братьев Кюри, в которых они рассказывали об открытии пьезоэлектричества в кристаллах, немецкий физик Липпман предсказал, что должен существовать



*обратный пьезоэлектрический эффект*: пьезоэлектрический кристалл электризуется, если его деформировать, — это прямой пьезоэлектрический эффект; если же кристалл электризовать, то он должен деформироваться, — это будет обратный пьезоэлектрический эффект.

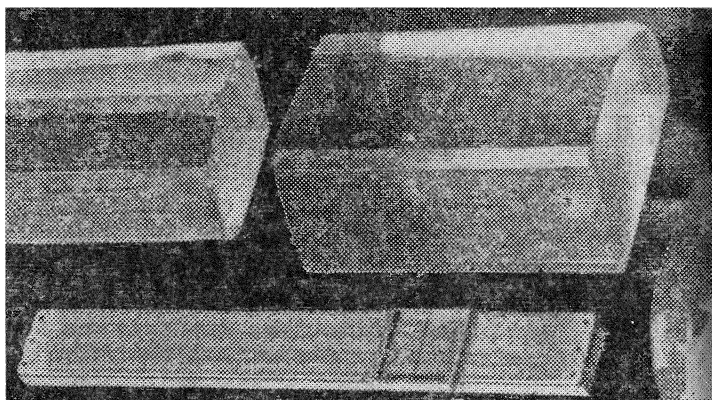


Рис. 80. Искусственно выращенные кристаллы сегнетовой соли.  
Фото Н. Н. Шефталя.

Липпман исходил из законов термодинамики, из всеобщего и незыблемого закона сохранения энергии: если кристалл преобразует механическую энергию в электрическую, он должен совершать и обратное преобразование — преобразовывать электрическую энергию в механическую.

Не прошло и года, как те же Пьер и Жак Кюри на опыте подтвердили предсказание Липпмана: да, действительно, существуют и прямой, и обратный пьезоэлектрические эффекты, и их можно наблюдать и измерять и у кварца, и у сегнетовой соли, и у других кристаллов, имеющих полярные направления.

Это было очень интересно, но в то время никому не нужно: тогда только зарождалась электротехника, а радиотехники еще не было, применять пьезоэффект было негде.

К использованию необычных электрических свойств пьезоэлектрических кристаллов обратились во время первой мировой войны. Война шла уже третий год, и на ее арене появилось тогда новое грозное оружие — подводные лодки. Нужно было создать способ отыскания подводных лодок в морских глубинах. Радиоволны непригодны для подводной связи, они слишком сильно затухают в воде. Знаменитый французский физик Поль Ланжевен (1872—1946) в Парижском университете Сорбонне в 1917 году, вспомнив о пьезоэлектрических кристаллах, решил применить их для преобразования электромагнитных волн в упругие колебания, в ультразвук.

Схема здесь такова. Сожмем пьезоэлектрический кристалл — возникнут электрические заряды; изменим знак усилия, растянем кристалл — изменится знак зарядов. А теперь будем быстро чередовать растяжение и сжатие; иначе говоря, возбудим в кристалле механические колебания. Так же быстро будут сменяться появляющиеся электрические заряды, а значит, возникнут электромагнитные колебания. Механические колебания — это звук или ультразвук.

Пьезоэлектрический кристалл преобразует ультразвуковые колебания в электромагнитные благодаря прямому пьезоэлектрическому эффекту.

Пойдем обратным путем: подведем к кристаллу электромагнитные колебания, и кристалл преобразует их в ультразвуковые благодаря обратному пьезоэлектрическому эффекту.

Поль Ланжевен использовал это явление для конструкции эхолота — прибора, позволяющего измерять глубину моря и отыскивать подводные препятствия, в том числе и подводные лодки. Эхолот устанавливался на корабле. Основной частью эхолота является пьезокварцевая пластинка, которая приводится в колебания и излучает ультразвуковые волны в воду. Дойдя до дна или до какого-либо препятствия, волны отражаются от него обратно к эхолоту. Электрические приборы эхолота улавливают отраженную волну, как «эхо». Зная скорость волны в воде и время между моментом ее выхода и моментом приема сигнала, можно вычислить расстояние, пройденное волной. Ультразвуковая волна отразится не только

от дна моря, но и от любого препятствия, поэтому эхолот обнаружит и мину, и подводную лодку, «зарисует» профиль дна, покажет подводную скалу или отмель.

Вот так получилось, что решал Ланжевен проблему борьбы с подводными лодками, а решил гораздо более широкий вопрос: его эхолот был первым пьезоэлектрическим прибором, с которого началось широкое применение пьезоэлектрических кристаллов в технике. Теперь их используют в микрофонах, телефонах, звукозаписывающих аппаратах, осциллографах, профилографах, измерителях давления, приемниках и очень многих других приборах.

Сначала применяли только кварц. В первых эхолотах Ланжевена стояли кварцевые пластинки. Потом стали делать мозаики, т. е. большие пластины, составленные из мелких кварцевых пластинок; конечно, все эти пластинки должны быть одинаковой ориентировки. Понадобилось много кварцевых кристаллов. И, конечно, очень скоро начали искать другие кристаллы, которыми можно было бы заменить кварц. Вот тут-то опять вспомнили о сегнетовой соли. Она оказалась прекрасным пьезоэлектриком: одинаковое механическое усилие создает в сегнетовой соли заряд в 3000 раз больший, чем в кварце.

Кварц прочнее и тверже сегнетовой соли, он не растворяется в воде, его легко обрабатывать, но ведь его еще нужно найти в земле. Это лишь потом, тридцать лет спустя, научились выращивать искусственные кристаллы кварца (рис. 81). А тогда, в двадцатые годы нашего века, о них еще и мечтать не смели.

Сегнетова соль капризнее кварца. Она легко растворяется в воде, мутнеет на воздухе, она хрупкая, нестойкая, ее очень трудно обрабатывать, но зато у нее очень сильный пьезоэффект, а, главное, ее уже тогда умели искусственно выращивать из растворов. Немудрено, что ею стали усиленно интересоваться, и вскоре выяснилось, что электрические свойства сегнетовой соли совершенно необычны. Ими сразу занялись многие ученые в разных странах, больше всего в США и в нашей стране, в Ленинградском Физико-техническом институте под руководством академика Абрама Федоровича Иоффе.

А. В. Шубников в Ленинграде в те годы уже начал организовывать производство пьезоэлектрических кристаллов и изделий из них.

И раньше знали, что сегнетова соль — не только пьезоэлектрик, но и пирозлектрик. Она электризуется и под влиянием механических сил, и при изменении

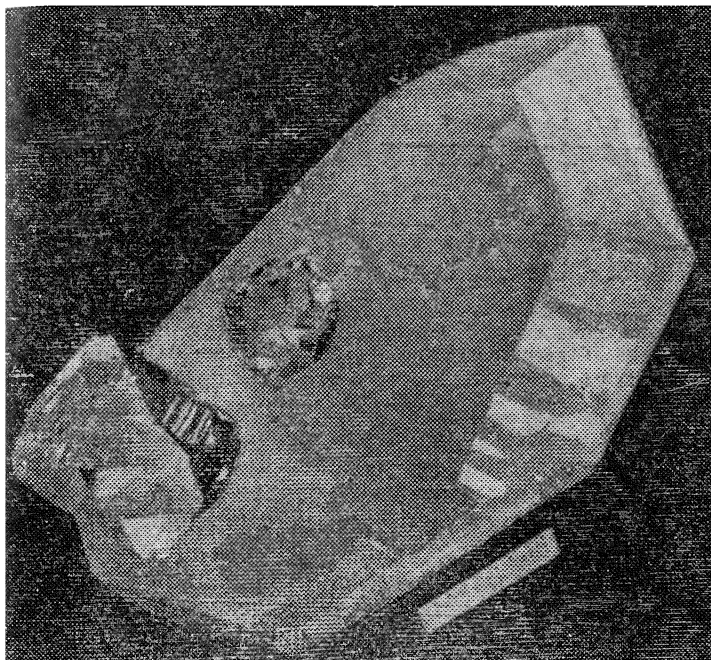


Рис. 81. Кристаллы синтетического кварца.

температуры и, как всякий диэлектрик, в электрическом поле. Известно, что если поместить любой диэлектрик в электрическое поле, он поляризуется тем больше, чем больше его диэлектрическая проницаемость, и поляризация растет линейно по мере роста напряженности поля. А у кристаллов сегнетовой соли в электрическом поле поляризация растет не линейно, а, можно сказать, стремительно; ее диэлектрическая проницаемость колоссальна, в сотни и тысячи

раз больше, чем у таких диэлектрических материалов, как стекло, парафин.

Но и это не все. В электрическом поле поляризация кристалла сегнетовой соли растет, как показано на рис. 82 (кривая  $OA$ ): сначала очень быстро, потом замедляясь, и, наконец, наступает насыщение. Всё.

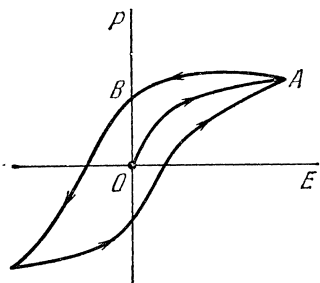


Рис. 82. Зависимость между поляризующим полем  $E$  и поляризацией  $P$  сегнетоэлектрического кристалла.

Дальше наэлектризовать кристалл нельзя. А теперь будем уменьшать электрическое поле и в конце концов выключим его. Казалось бы, электрическая поляризация должна исчезнуть, ведь внешнего поля больше нет. Ничего подобного. Кристалл остается наэлектризованным сам по себе, без поля. Отрезок  $OB$  на рис. 82 — это величина его самопроизвольной поляризации. И если мы

захотим совсем разрядить его, придется приложить электрическое напряжение другого знака, тогда кристалл будет постепенно разряжаться, а дальше снова заряжаться, но уже противоположными зарядами.

В этом сказалась основная особенность сегнетовой соли: она может оставаться наэлектризованной без электрического поля и без внешнего воздействия. Кристалл как бы помнит то электрическое поле, которое на него подавалось, — помнит и величину, и знак этого электрического сигнала. А дальше можно «спросить» кристалл и он «ответит», каков был сигнал.

Кристаллы сегнетовой соли оказались надежными хранителями электрической энергии и регистраторами электрических сигналов.

Забегим немного вперед и скажем, что в наши дни из таких кристаллов делают «ячейки памяти» в электронно-вычислительных машинах: кристалл запоминает и передает сигналы, которые вводит в них заданная человеком программа. Запоминающие ячей-

ки теперь изготавливаются из отдельных кристаллов или выполняются как множество ячеек на одном кристалле.

В технике сегодняшнего дня используют не только сегнетову соль. Она недолго была в этом отношении монополистом. Очень скоро, уже в двадцатые годы, было обнаружено, что есть несколько веществ, сходных с сегнетовой солью по структуре и обладающих такими же свойствами.

Изучением этих свойств очень много и глубоко занимался тогда Игорь Васильевич Курчатов в Физико-техническом институте в Ленинграде, тот самый Курчатов, который позже прославился как один из пионеров атомной энергетики. Курчатов предложил называть сходные с сегнетовой солью по электрическим свойствам вещества *сегнетоэлектриками*, а сами эти свойства — *сегнетоэлектрическими*. Так их и стали у нас называть. (По-английски сегнетоэлектрики называют ферроэлектриками, отмечая тем самым, что они похожи на ферромагнетики.)

И. В. Курчатов дал первую теорию сегнетоэлектричества. Успеху работ И. В. Курчатова по сегнетоэлектричеству немало способствовало то, что в его распоряжении были большие кристаллы сегнетовой соли.

В то время еще не было ни современных заводов по росту кристаллов, ни множества высокосоввершенных методов и установок для выращивания кристаллов. Кристаллы тогда растили лишь в немногих лабораториях. Сегнетова соль была одним из первых кристаллов, которые научились хорошо растить из водных растворов. Уже в конце двадцатых — начале тридцатых годов смогли выращивать ее кристаллы величиной до 1—2 килограммов. И вот тогда-то была организована в Советском Союзе первая «фабрика кристаллов». Организовал ее Алексей Васильевич Шубников в Ленинградском Физико-техническом институте академика А. Ф. Иоффе. Эти два замечательных ученых предвидели, что физика кристаллов не сможет развиваться, если не будет создано производство синтетических кристаллов. Первая фабрика кристаллов была большой лабораторией, в которой кристаллы росли из растворов в стеклянных банках,

а термостатами служили большие, громоздкие деревянные баки, обшитые листовым железом.

Профессор Шубников не только проектировал эту «фабрику» и руководил ею, но и сам участвовал в изготовлении первых термостатов, сам выдувал из стекла первые терморегуляторы, сам мастерил приборы, ставил первые опыты и живо участвовал в них. Кристаллы росли медленно, месяцами. Но они росли и вырастали. Лаборатории ЛФТИ были отныне обеспечены кристаллами. Первая фабрика кристаллов А. В. Шубникова была тем зародышем, от которого ведет свое начало вся советская промышленность выращивания кристаллов.

В последующие годы под руководством А. В. Шубникова были организованы фабрики кристаллов в Москве, а вскоре, когда в годы Великой Отечественной войны понадобилось быстро расширить производство пьезоэлектрических кристаллов, Б. В. Витовский и Г. Ф. Добржанский в Москве и О. М. Аншелес, В. Б. Татарский и А. А. Штернберг в блокадном Ленинграде разработали новые методы скоростного выращивания кристаллов \*).

Теперь уже растили и применяли в приборах не только сегнетову соль. К тому времени кроме сегнетовой соли и родственных ей кристаллов было известно еще три сегнетоэлектрика: дигидрофосфат калия (KDP) и два сходных с ним кристалла.

А вскоре, в 1944 г., был открыт новый сегнетоэлектрический кристалл, и это событие стало столь знаменательным, что через 25 лет в Москве было созвано специальное совещание, посвященное юбилею открытия всего лишь одного сегнетоэлектрического кристалла — титаната бария. К этому юбилею семейство сегнетоэлектриков насчитывало уже более трехсот кристаллических веществ. Ныне их известно более 600.

Титанат бария открыли не случайно. К нему пришли в результате систематического поиска и изучения связи между структурой и свойствами вещества.

---

\*) История развития производства кристаллов рассказана в книге «Кристаллы».

Это замечательный пример того, как искали и нашли вещество с нужными свойствами.

Группа профессора (ныне академика, Героя социалистического труда) Бенциона Моисеевича Вула в Физическом институте Академии наук (ФИАН) в Москве разрабатывала материал для керамических конденсаторов для войсковых радиостанций. Им надо было найти материал с большой диэлектрической проницаемостью и заданной зависимостью этой проницаемости от температуры. Они начали с рутила,  $\text{TiO}_2$ , и синтезировали различные его соединения:  $\text{MgTiO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$  и другие.

«Группа состояла из трех человек, работающих в одной комнате, — вспоминает Б. М. Вул. — Правда, мы имели платиновую печь для обжига и агатовую ступку для подготовки образцов. Мы собрали схему для измерения удельного сопротивления, а также схему для измерения емкости по методу замещения в резонансном контуре.

По мере того как, синтезируя одно соединение за другим, мы спускались вниз во второй группе таблицы Менделеева к более тяжелым элементам, все яростнее выступало возрастание диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , особенно в соединениях первой подгруппы, обладающих кристаллической решеткой типа перовскита (рис. 83). Мы нашли, что у титаната стронция  $\epsilon = 155$ , и ожидали, что у титаната бария  $\epsilon$  окажется больше 200, что само по себе было бы уже рекордной величиной».

Титанат бария превзошел все ожидания. Его диэлектрическая проницаемость оказалась равной 1200!

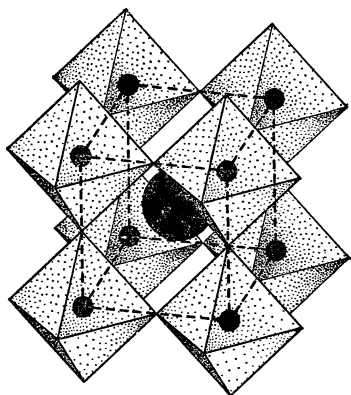


Рис. 83. Структура титаната бария: большой шар в центре — атом Ва, атомы Тi располагаются в центрах октаэдров, а атомы О (не показаны на рисунке) — в вершинах октаэдров. Такую же структуру имеет минерал перовскит ( $\text{CaTiO}_3$ ).



Кроме того, он оказался сегнетоэлектриком и очень сильным пьезоэлектриком: пьезоэлектрический эффект в нем примерно в 100 раз сильнее, чем в кварце. Титанат бария легко синтезируется, негигроскопичен, механически прочен, устойчив.

Но самое замечательное то, что удивительные электрические свойства титаната бария были открыты и исследованы не на монокристаллах, а на поликристаллических (керамических) образцах. Впервые было показано, что сегнетоэлектрическими свойствами может обладать и поликристалл. А это дает возможность готовить изделия для техники не выращиванием монокристаллов, а прессовкой и формовкой микрокристаллических порошков (рис. 84).

Оказалось к тому же, что у титаната бария,  $\text{BaTiO}_3$ , множество родственников — кристаллов со сходной структурой:  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{ZrTiO}_3$  и другие, и все они могут образовывать соединения. Здесь открываются широчайшие возможности для создания кристаллических материалов с заданными свойствами.

А что же сегнетова соль? Вышла в отставку? Уступила поле боя другим, более дешевым и доступным кристаллам? Ну, нет. Ее продолжают использовать, так как исследование свойств сегнетоэлектриков ведется в очень многих лабораториях, а применения сегнетоэлектриков в технике исключительно широки, особенно с тех пор, как появились сегнето- и пьезоэлектрические керамики.

Так что же, не отпадают ли все наши рассуждения о симметрии кристаллов, если и в поликристаллах проявляются анизотропные свойства? Совсем нет, напротив. Принцип Кюри властвует и здесь. Для того чтобы поликристалл вел себя как анизотропное тело, надо придать ему анизотропию.

Эту идею четко сформулировал и развил А. В. Шубников. Он показал, что анизотропными могут быть текстуры, т. е. поликристаллы, в которых задано упорядоченное расположение микрокристаллов или особых направлений в них. В первых своих опытах А. В. Шубников делал такие текстуры совсем просто: он окунал жесткую волосяную кисточку в раствор сегнетовой соли, а затем рисовал этой ки-

сточкой параллельные штрихи на гладкой поверхности. Раствор, высыхая, кристаллизовался, оставляя игольчатые микрокристаллики, расположенные параллельно друг другу и действовавшие как один большой кристалл. Таким путем можно изготовить пьезоэлектрические детали любых размеров и форм, а симметрия и анизотропия текстуры такая же, как у монокристалла.

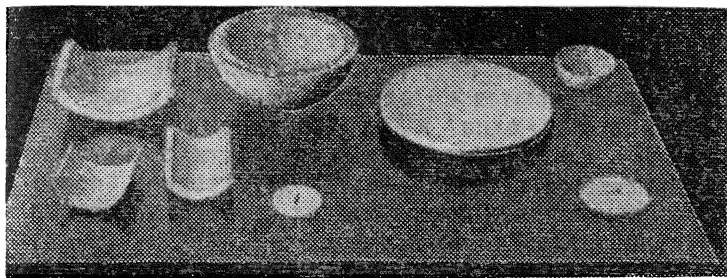


Рис. 84. Фокусирующие пьезоэлементы из керамики титаната бария.

Пьезоэлектрические керамики из титаната бария или родственных ему пьезоэлектрических соединений тоже представляют собой текстуры. В процессе синтеза или кристаллизации поликристаллическую массу помещают в электрическое поле. Под действием поля электрические заряды в кристалликах выстраиваются ориентированно по полю. При застывании получается пьезоэлектрическая текстура, т. е. поликристаллический материал, который ведет себя даже и в отсутствие внешнего электрического поля как один большой кристалл, подчиняющийся законам симметрии.

Принцип Кюри не нарушается.

## ВОЛНЫ СВЕТА В КРИСТАЛЛАХ

Вернемся снова в семнадцатый век. Удивительное совпадение: одним и тем же 1669 годом датируются два открытия; с одного из них ведет свое начало

современная кристаллография, с другого — современная кристаллофизика. Первое открытие — это закон постоянства углов Николая Стенона (стр. 23). Второе открытие сделал Эразм Бартолин (1625—1698), соотечественник и старший современник Стенона, профессор математики и медицины в Копенгагенском университете.

На стр. 32 мы уже рассказывали, как Бартолин изучал кристаллы исландского шпата (см. рис. 1). Он аккуратно зарисовывал грани и углы каждого кристалла, сравнивал их друг с другом. Он первый обратил внимание на то, что кристаллы исландского шпата разбиваются по плоским граням и у всех осколков всегда одна и та же форма — ромбоэдр (рис. 10). Наличие плоскостей спайности, по которым раскалывается кристалл, — это характерное проявление анизотропии механических свойств кристалла. Бартолин подробно описал его.

Как и Стенон, Бартолин заметил, что у разных кристаллов углы одинаковы. Чтобы проверить это, он обрисовывал грани кристаллов и сравнивал чертежи. Однажды Бартолин случайно положил один из кристаллов исландского шпата на листок, на котором только что зарисовывал углы ромбоэдров. Кристалл был совершенно прозрачен, но ... «Что такое? — поразился Бартолин, посмотрев сквозь кристалл на рисунок. — Почему рисунок стал двойным?» Каждая линия чертежа раздвоилась (рис. 85).

Бартолин протер глаза. Раздваивание не исчезло. Он снял кристалл с бумаги — чертеж перестал двоиться. Удивленный Бартолин переложил кристалл на листок с записями — все буквы тоже раздвоились. Он посмотрел сквозь кристалл на огонек свечи — и увидел два огонька. Второй, третий кристалл — все вели себя так же: сквозь кристалл исландского шпата всё казалось двойным.

«В дальнейшем ходе моего исследования кристалла открылось чудесное и необычайное явление. Предметы, рассматриваемые сквозь кристалл, ... представляются удвоенными», — так пишет Бартолин в своем пространном трактате, который был издан в 1669 г. на латинском языке под названием «Опыты с двупреломляющим исландским кристаллом, кото-

рые привели к открытию чудесного и необыкновенного преломления».

О дальнейшей судьбе его открытия рассказывает академик А. В. Шубников \*):

«Бартолин опубликовал результаты своих работ в Лейпциге, Копенгагене и Лондоне и разослал образцы минерала отдельным ученым и академиям. Работы Бартолина были встречены учеными с полным

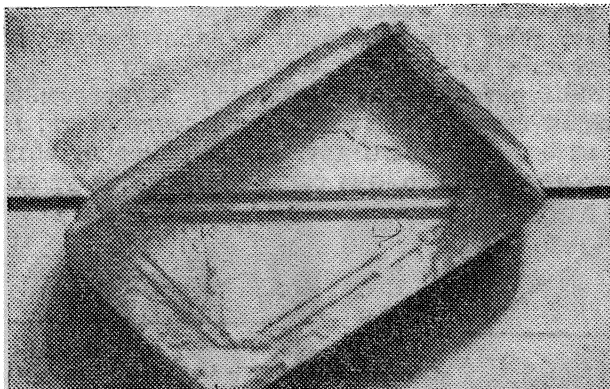


Рис. 85. Двупреломление в кристалле исландского шпата: черта, рассматриваемая сквозь кристалл, кажется двойной.

недоверием. Английское Королевское общество \*\*) даже назначило для их проверки специальную комиссию из видных ученых (и каких ученых!): Ньютона, Бойля, Гука и других. Эта авторитетная комиссия признала открытые Бартолином явления случайными, а законы несуществующими. Работы Бартолина, верные по существу и к тому же написанные ясно и убедительно, были надолго забыты. Лишь двадцать с лишним лет спустя, в 1691 году, Христиан Гюйгенс (1628—1695) подтвердил правильность открытий Бартолина и сам открыл двупреломление света в кварце».

---

\*) А. В. Шубников, У истоков кристаллографии, М., 1972, стр. 19.

\*\*) Английская Академия наук.

Многие ученые, изучавшие оптические свойства кристаллов после Бартолина и Гюйгенса, убедились в том, что не только исландский шпат и кварц, но и очень многие другие кристаллы раздваивают свет. Не раздваивают свет кристаллы высшей категории, такие как алмаз, каменная соль, квасцы, гранаты, флюорит. У них ведь вообще анизотропия многих свойств проявляется гораздо слабее, чем в остальных кристаллах, а некоторые свойства изотропны. А во всех кристаллах низшей и средней категорий, — ну, конечно, если они прозрачны, — наблюдается *двойное преломление (двупреломление)* света.

Чтобы разобраться в явлении двупреломления, вспомним сначала обычное преломление света: переходя из одной среды в другую, например из воздуха в воду или в стекло, луч света отклоняется от своего

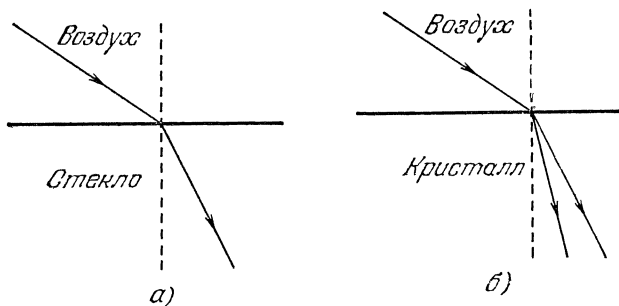


Рис. 86. Схема преломления света в стекле и двупреломления в кристалле.

прежнего пути, т. е. преломляется (рис. 86, а), потому что скорость света в разных веществах различна. Например, в стекле скорость света в 1,5 раза меньше, чем в воздухе, в воде — в 1,3 раза меньше. Иначе говоря, у стекла показатель преломления равен 1,5, у воды 1,3. Входя из воздуха в стекло, луч света только преломляется, а в двупреломляющем кристалле луч, преломляясь, раздваивается: вместо одного луча в кристалле получают два луча с разными углами преломления и показателями преломления (рис. 86, б). Это и есть двупреломление света.

Причиной двупреломления является анизотропия скорости света в кристаллах. В изотропной среде лю-

бые волны расходятся во все стороны одинаково, как бы по радиусам шара. Свет от дальнего фонаря виден во все стороны одинаково, звук в воздухе со всех сторон слышен одинаково.

«Бросая в воду камешки, смотрите на круги, ими образуемые: иначе такое бросание будет пустою забавою», — говорил Козьма Прутков. Действительно, волны от камня, брошенного в воду, расходятся кругами во все стороны одинаково.

Не так в кристаллах. И световые, и звуковые волны (иначе говоря, и электромагнитные, и упругие колебания) расходятся в них не кругами, и скорости этих волн, а значит и показатели преломления, в разных направлениях различны,

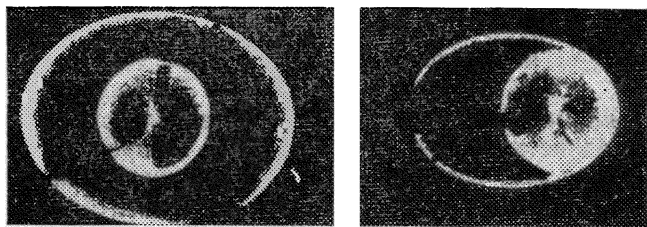


Рис. 87. Луч света в кристалле распространяется по сферам и эллипсоидам. Здесь сфотографированы сечения этих поверхностей для двух разных ориентировок кристалла. Фото Г. Г. Леммлейна.

На рис. 87 сфотографированы следы двух волн, идущих от точечного источника света, помещенного внутри кристалла исландского шпата (Бартолину такой опыт был недоступен!). На фотографии видно, что след одного из лучей образует круг, второго — эллипс.

Картина меняется, если поворачивать кристалл. И если рассмотреть все сечения кристалла, то окажется, что в двупреломляющем кристалле лучи света расходятся во все стороны по радиусам сложных поверхностей, состоящих из сфер и эллипсоидов, а поверхности, изображающие скорость распространения света в кристалле исландского шпата или кварца, выглядят, как на рис. 88: один из лучей, «обыкновен-

ный», идет во все стороны по радиусам шара, как в изотропной среде; второй, «необыкновенный», — по радиусам эллипсоида (вот этого в изотропной среде

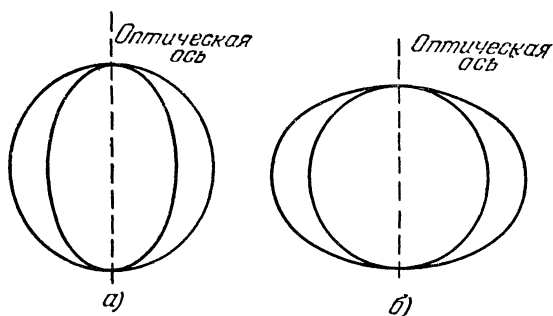


Рис. 88. Указательная поверхность скоростей света в кристаллах средней категории (в сечении). В одних кристаллах эллипсоид меньше шара (а), в других больше (б).

уже не может быть). В таком кристалле существует одно-единственное направление, в котором двупреломления нет, обыкновенный и необыкновенный лучи идут вместе, луч света не раздваивается; называется оно *оптической осью* кристалла.

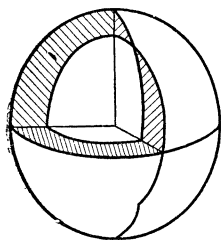


Рис. 89. Указательная поверхность скоростей света в кристаллах низшей категории.

Так ведут себя по отношению к свету кристаллы средней категории; их поэтому называют *оптически одноосными*.

В кристаллах низшей категории дело обстоит еще сложнее: там тоже свет испытывает двойное преломление, но уже оба луча ведут себя как «необыкновенные», у обоих показатели преломления во всех направлениях разные и оба они распространяются по радиусам эллипсоида. Если бы нам удалось, так сказать, зажечь фонарик внутри такого кристалла и зарисовать пути лучей от него, получилась бы очень сложная поверхность, такая, как на рис. 89. Чтобы немножко разобраться в ее форме, на рис. 90 показано, как выглядят три ее взаимно перпендикулярных

сечения: это тоже круги и эллипсы, иногда пересекающиеся. В этих кристаллах всегда есть два направления, по которым свет не раздваивается, — две оптические оси. Поэтому кристаллы низшей категории называют *оптически двуосными*.

Для сравнения напомним, что в кристаллах высшей категории (так же как в стекле, прозрачной

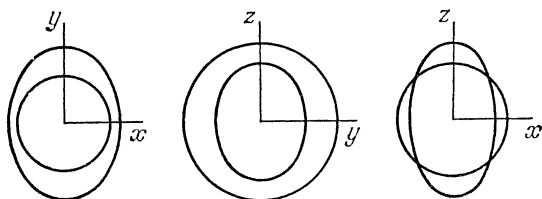


Рис. 90. Три сечения указательной поверхности, показанной на рис. 89.

пластмассе, в воздухе, воде) свет расходится по радиусам шара во все стороны одинаково. Эти кристаллы оптически изотропны.

Двупреломление света тесно связано с *поляризацией* света в кристаллах. Чтобы понять, в чем заключается явление поляризации света, посмотрим на схематическое изображение световой волны (рис. 91).

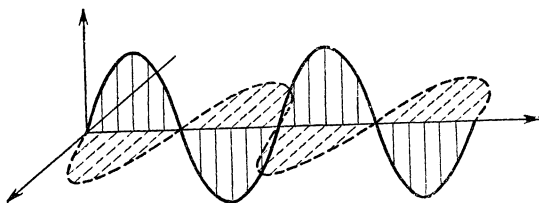


Рис. 91. Схема световой волны. Черточками изображены напряженности электрического и магнитного полей.

Световая волна — это бегущие в пространстве электромагнитные колебания. На рис. 91 они изображены черточками. Они меняются во времени и в пространстве, то нарастая, то спадая до нуля, всегда по синусоиде. Напряженности электрического и маг-



нитного поля колеблются всегда в плоскости, перпендикулярной к направлению распространения самой волны. В обыкновенном (или, как говорят, естественном) свете в этой плоскости возможны любые направления колебаний; ни одно из них не имеет преимуществ перед другими. В поляризованном же луче колебания тоже происходят в поперечной плоскости, но только в одном определенном направлении.

Различие между естественным и поляризованным светом можно продемонстрировать очень грубо, но зато наглядно с помощью такого нехитрого приспособления, как кухонная щетка «ершик», которым чистят бутылки. Щетинки «ершика» торчат во все стороны перпендикулярно к проволоочной оси. В обычном виде (рис. 92, *а*) «ершик» послужит нам моделью волны естественного света. Его щетинки будут изображать направления колебаний напряженности электрического поля, а проволоочная ось щетки — путь волны.

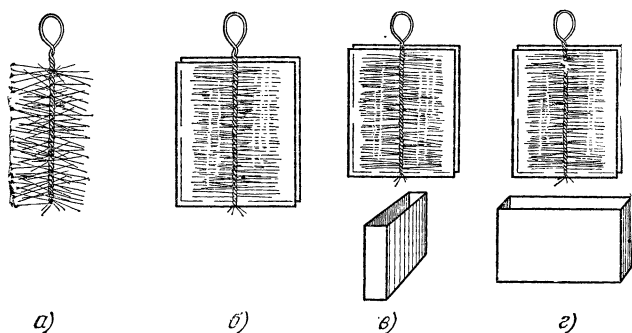


Рис. 92. Модель световой волны: *а*) волна естественного света; *б*) плоскополяризованная волна; *в*) плоскополяризованная волна не может пройти сквозь кристалл; *г*) плоскополяризованная волна может пройти сквозь кристалл.

Зажмем ершик между двумя стеклами (рис. 92, *б*). Щетинки («направления колебаний») по-прежнему торчат перпендикулярно к проволоочной оси ершика (к «направлению распространения волны»), но теперь все они находятся только в одной плоскости — в той, которую задали два зажимающих стекла. Перед нами грубая модель волны плоскополяризован-

ного света: колебания в волне по-прежнему поперечные, но расположены они все только в одной плоскости.

Проходя через двупреломляющий кристалл, волна света не только раздваивается, но каждый из образовавшихся лучей еще и поляризуется. Входит в кристалл одна волна обычного (естественного) света, а выходят из кристалла две волны света поляризованного, причем их плоскости поляризации взаимно перпендикулярны. Каждую из волн представим себе как наш ершик, зажатый между стеклами.

Явление поляризации света в кристалле поясним еще и таким примером. Вспаханное поле отличается от неспаханного своей симметрией. На неспаханном поле все направления одинаковы, а на вспаханном различаются два главных направления: вдоль и поперек борозд. Всякий знает, что вдоль борозд идти легче, чем поперек. Попробуем идти по вспаханному полю вкось и тащить за собой какой-нибудь предмет на веревке. Мы тотчас заметим, что предмет будет двигаться неровно, то скользя вдоль борозд, то перескакивая поперек них. Ясно видно, что движение предмета как бы разлагается на два составляющих взаимно перпендикулярных движения, притом с разными скоростями \*).

Эта картина очень похожа на то, что происходит с волной света в кристалле. Ведь волна должна пройти сквозь атомную решетку, ряды которой лежат перед ней, как борозды на пашне. И она поэтому распадается в кристалле на две волны, у которых плоскости колебаний взаимно перпендикулярны. Скорости этих двух волн в кристалле различны (попробуйте идти по полю вдоль борозд или поперек — получится ли одинаковая скорость?). А раз скорости различны, значит и показатели преломления различны — и в результате волны разойдутся, как это показано на рис. 86. Вот так и возникает двупреломление света в кристалле.

Как повернуты плоскости колебаний этих волн по отношению к кристаллу? Это, конечно, зависит от

---

\*) Пример заимствован из книги Г. В. Вульфа «Кристаллы, их образование, вид и строение», 1926 г.

строения его кристаллической решетки, от ее симметрии и от ориентировки кристалла.

Как видим, два явления — поляризация света и двупреломление — тесно связаны друг с другом.

## КАК ПРИМЕНЯЮТ ПОЛЯРИЗОВАННЫЙ СВЕТ

Познакомимся с поляризованным светом на опытах и на моделях. Воспользуемся опять тем же ершиком (рис. 92) как моделью поляризованной волны света. А моделью кристалла, через который должен пройти этот свет, послужит у нас узкая прямоугольная рамка: как атомная решетка кристалла задает направления колебаний волны, так и рамка не всегда пропустит сквозь себя зажатый ершик. Попробуйте пропустить сжатый между двумя стеклами ершик («поляризованную волну света») через такую раму («кристалл») в том случае, когда плоскость стекол и зажатых щетинок («плоскость колебаний в поляризованной волне») и плоскость рамы («плоскость колебаний, пропускаемых атомными рядами кристалла») поставлены взаимно перпендикулярно («скрещены») (рис. 92, в). Из этой попытки ничего не выйдет: рама «не пропустит» ершик. То же получается с поляризованной волной света и с кристаллом: если плоскость колебаний световой волны перпендикулярна к плоскости тех колебаний, которые может пропустить данный кристалл (а это зависит от его симметрии и ориентировки), то световая волна не сможет пройти сквозь кристалл.

Повернем нашу раму («кристалл») на  $90^\circ$ . Теперь сплюснутый ершик свободно пройдет через нее (рис. 92, г). Так же и световая волна пройдет сквозь тот же кристалл, если плоскости колебаний совпадают, — для этого надо только повернуть кристалл.

Теперь перейдем от нашей модели к реальному кристаллу.

Человеческий глаз не отличает поляризованный свет от естественного, кристалл же различает их безошибочно.

Поставим две прозрачные кристаллические пластинки параллельно друг другу так, чтобы они были

ориентированы одинаково, и будем пропускать сквозь них узкий пучок света. Пройдя через две прозрачные пластинки, луч света должен дать на экране светлое пятнышко. Оставим теперь одну пластинку неподвижной, а другую будем вращать, как показано на рис. 93. Осью вращения служит линия луча.

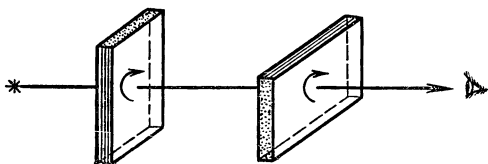


Рис. 93. Схема опыта с прохождением света сквозь две кристаллические пластинки.

Безразлично, которую из пластинок поворачивать. Можно видоизменять опыт: сначала оставить неподвижной первую пластинку и вращать вторую, а потом, наоборот, закрепить вторую, а поворачивать первую. В обоих случаях мы увидим, что светлое пятно на экране будет постепенно слабеть и совсем исчезнет, когда оси пластинок будут стоять крест-накрест.

Удивительно получается! Две одинаковые пластинки. Каждая из них прозрачна, и вместе, наложенные друг на друга, они прозрачны — если они ориентированы одинаково. А стоит повернуть одну из пластинок на  $1/4$  оборота — и свет не проходит, полная темнота. Две совершенно прозрачные пластинки вместе оказываются непрозрачными.

Если вторая пластинка повернута не на четверть оборота, а меньше или больше, то свет слабеет, но гасится не полностью.

Не следует требовать слишком многого от нашего ершика. Ведь это очень грубая модель волны. Она годится для показа полного погасания и полного просветления, но неспособна показать, что свет частично гасится в тех случаях, когда углы между осями обоих кристаллов отличны от нуля или  $90^\circ$ .

Первый кристалл поляризует естественный луч света. Световая волна становится похожей на сплюснутый ершик. Но второй кристалл тоже поляризует свет, т. е. пропускает только колебания одного

определенного направления. Очевидно, поляризованный луч света пройдет через второй кристалл только в том случае, когда плоскости колебаний в обоих лучах одинаковы. Если же колебания света, вышедшего из первого кристалла, не лежат в плоскости колебаний второго кристалла, то они как бы натолкнутся на шламбаум. Ну и ясно, что если эти плоскости поставлены крест-накрест (как у ершика и рамки на рис. 92, в), то две кристаллические пластинки вместе совсем не пропустят свет, хотя каждая из них порознь прозрачна и хотя вместе они прозрачны — но в другом положении.

Итак, один и тот же кристалл может быть прозрачным или непрозрачным, смотря по тому, как его повернуть, — и все из-за двупреломления и поляризации света. Это свойство кристаллов широко используется на практике в различных приборах и устройствах.

Вплоть до середины нашего века поляризованный свет удавалось применять почти исключительно в лабораторных исследованиях. Внедрить его в практику не представлялось возможным, потому что обязательной, незаменимой принадлежностью всех поляризационных приборов были поляризующие призмы, которые тогда делали из монокристаллов, главным образом из исландского шпата. Но беда в том, что пригодные для оптики, вполне прозрачные кристаллы исландского шпата добываются очень редко и ценятся баснословно дорого.

Пробовали заменить исландский шпат селитрой; она тоже хорошо двупреломляет свет, и ее большие кристаллы сравнительно легко растут из водных растворов. Но кристаллы селитры очень нестойкие, хрупкие, легко размокают, плохо обрабатываются. В наши дни, правда, уже научились выращивать синтетический исландский шпат и другие двупреломляющие кристаллы, пригодные для изготовления поляризующих призм. Но широкому внедрению поляризованного света в технику способствовали не эти кристаллы, а поликристаллический материал *поляроид*, оптическая текстура. О текстурах мы уже говорили (стр. 134): это такой поликристаллический агрегат, в котором все образующие его мелкие кристаллики расположены параллельно друг другу.

Поляроид — это тонкая прозрачная пленка, сплошь заполненная крохотными (сотые доли миллиметра) прозрачными игольчатыми кристалликами вещества, двупреломляющего и поляризующего свет. Все кристаллики расположены параллельно друг другу, поэтому все они одинаково поляризуют свет, проходящий через пленку. Ведь атомная структура в малом кристалле такова же, как в большом. Поляроид преобразует естественный свет в свет поляризованный, так же как монокристалл. А изделия из поляроида обходятся несравненно дешевле, чем из исландского шпата или других монокристаллов. Громадным преимуществом поляроида является еще и то, что размер его не ограничен. Из поляроидной пленки можно приготовить поляризатор площадью в несколько квадратных метров, тогда как площадь самых лучших призм из исландского шпата не превышала единиц квадратных сантиметров.

Поляроидные пленки широко применяются и в технике, и в быту. Дело в том, что с поляризованным светом мы имеем дело постоянно. Ведь свет поляризуется, не только проходя через двупреломляющий кристалл: всякий свет, отражающийся от стекла, от глади воды, от снега, от асфальта, от полированного камня, от листа глянцевой бумаги — словом, от любой гладкой неметаллической поверхности, — всегда частично или полностью поляризован.

В истории науки сохранился рассказ о том, как было открыто явление поляризации света. Французский физик Малюс в начале прошлого века стоял однажды вечером у окна своей лаборатории в Париже и рассеянно вертел в руках кристалл исландского шпата, поглядывая сквозь него и развлекаясь тем, как удваивается все, что он видит. В глаза Малюсу били лучи вечернего закатного солнца, отражавшиеся от окон Люксембургского дворца. И вдруг Малюс заметил, что при повороте кристалла блеск этих лучей полностью пропадает, хотя кристалл по-прежнему пропускает свет неотраженный. Для Малюса это было внове, а мы теперь объясним просто: свет, отраженный от стекол окна, был частично поляризован и поэтому он гасился или пропускался, смотря по тому, как повернуть кристалл. Кристалл

исландского шпата в руках Малюса оказался прибором, обнаружившим поляризацию света.

Мы уже говорили, что основное свойство поляризованного света в том и состоит, что его можно погасить, повернув прозрачный кристалл или поляроид. Этим и пользуются для практических применений.

С тех пор как изобрели поляроид (а это было лет сорок тому назад), стало доступным широкое использование поляризованного света не только в лабораториях, но и в технике и в быту.

В наши дни уже не редкость, например, поляроидные очки. В яркие солнечные дни они гораздо приятнее, чем простые темные очки: поляроиды гасят блики отраженного света, пропуская весь остальной свет. Они незаменимы для полярников, которым постоянно приходится смотреть на ослепительное отражение солнечных лучей от заледевшего снежного поля. В картинной галерее поляроидные очки погасят блики от картин, написанных маслом, или от стекла, защищающего картину.

Поляроидные стекла помогут предотвратить столкновения встречных автомашин, которые очень часто случаются из-за того, что огни встречной машины ослепляют шофера и он не видит этой машины. Если же ветровые стекла автомобилей и стекла автомобильных фонарей сделать из поляроида, причем повернуть оба поляроида так, чтобы их оптические оси были скрещены, то ветровое стекло не пропустит света фонарей встречного автомобиля, «погасит» его; в то же время дорога и все предметы на ней, в том числе и встречный автомобиль, будут видны вполне отчетливо (рис. 94).

Если вам захочется проделать опыты с поляризованным светом и не удастся достать ни призму из монокристалла, ни поликристаллическую поляроидную пленку, то воспользуйтесь для опытов самым нехитрым поляризующим приспособлением, основанным именно на том, что свет частично поляризуется, отражаясь от гладкой неметаллической поверхности. Положите на стол перед окном простое стекло и, отойдя на несколько шагов, поймите глазом свет, отражающийся от стекла. Лучше взять стекло черное, например фотографический негатив, причем луч

света должен отражаться не от матового фотографического слоя, а с блестящей стороны, т. е. от стекла (обычное зеркало с металлическим подслоем для таких опытов не годится). Отражаясь от стекла, луч света частично поляризуется. Значит, в глаз теперь попадает поляризованный луч света.

Самая полная поляризация получается, если свет падает на стекло под углом, близким к  $57^\circ$ . Чтобы это обнаружить, возьмите второе стекло или лучше

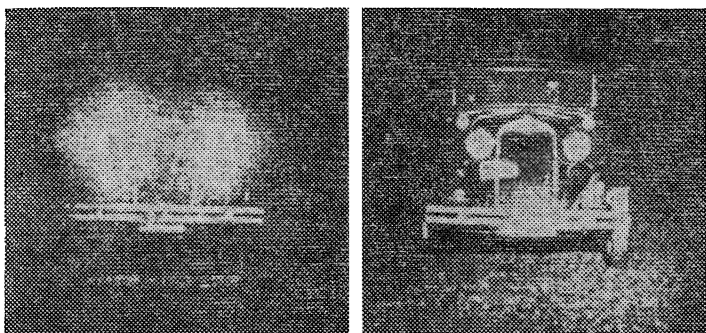


Рис. 94. Один и тот же вид, снятый сквозь простое стекло (слева) и сквозь поляроид (справа).

стопу из 5—7 сложенных вместе стекол (например, отмытых от фотослоя негативов), поставьте эту стопу перед глазом и медленно поворачивайте ее, как на рис. 93. Луч зрения должен быть, так сказать, осью вращения. Стопа поляризует свет, подобно кристаллам, хотя и гораздо слабее.

Стопа стекол — приспособление немудреное. Тем не менее Алексей Васильевич Шубников иногда показывал на своих лекциях опыты с этим простейшим поляризатором, а свердловский гранильщик кустарь Шахмин, пользуясь только стеклянной стопой, шлифовал и гранил из кристаллов пластинки, клинья и призмы для самых точных оптических приборов.

Так же как и в опыте с кристаллами (или как рама и ершик), стопа может не пропустить поляризованный свет в определенных положениях. Вращая стопу вокруг луча зрения, можно через каждые  $180^\circ$



поймать два «положения затухания», в которых луч света гаснет: стекла оказываются «поставленными на темноту». Очевидно, стекло поляризует свет, а стопа пропускает его или гасит, смотря по тому, как она повернута.

Итак, если у вас есть монокристалльные призмы или поляроид, или, на худой конец, стеклянная стопа, то можно позабавиться, поворачивая их и наблюдая постепенное чередование света и темноты. Но это далеко не все. Посмотрим теперь, как ведут себя кристаллы, если рассматривать их в поляризованном свете.

Все прозрачные двупреломляющие кристаллы в поляризованном свете в тонких слоях кажутся окрашенными в яркие цвета, причем цвета эти изменяются в зависимости от величины преломления и двупреломления, от толщины кристалла и от того, в каком направлении вырезана пластинка из кристалла \*).

Это можно увидеть в тонкой кристаллической пластинке, например в слюде или в прозрачном кристаллическом гипсе, даже с таким грубым поляризационным прибором, как стопа стекол. Нужно поймать глазом поляризованный луч, отразившийся от первого стекла, поставить перед глазом стеклянную стопу, а на пути между ними поместить кристаллическую пластинку и вертеть ее в разные стороны. Нетрудно поймать такое положение, когда при определенном повороте пластинки кристалл покажется ярко окрашенным в самые различные цвета и оттенки. Эта окраска изменится, если повернуть пластинку или стекло. А если рассматривать эту же пластинку в обыкновенном, а не в поляризованном свете, нельзя обнаружить у нее никакой окраски.

Смотря в поляризационный микроскоп на тонкую прозрачную пластинку (шлиф) горной породы, увидим великолепную картину: каждое из кристаллических зерен кажется окрашенным, и нет слов, чтобы описать все богатство красок и оттенков в одном лишь шлифе. К тому же цвета меняются, когда пово-

---

\*) Явление это объясняется интерференцией поляризованного света. Яркие интерференционные цвета в поляризованном свете можно увидеть еще и в целлофане, особенно если его смять.

рачивают пластинку или поляризационные приспособления в микроскопе. А самое замечательное то, что по характеру окраски и по ее изменениям можно распознавать кристаллические вещества. Таким образом, исследование горных пород с помощью поляризационного микроскопа позволяет определить состав этих пород.

Величина преломления и двупреломления света характерна для каждого кристаллического вещества. Поэтому, измерив их в кристалле, можно определить, что это за вещество.

Этот способ кажется сложнее, чем определение кристаллов по измерению их углов или по рентгенограммам. Но представьте себе, что вам пришлось иметь дело не с многогранным кристаллом, а с обломком или с кристаллическим зерном. Такие кристаллы встречаются гораздо чаще, чем правильные многогранники. Кристаллические зерна, из которых сложены горные породы, очень редко бывают многогранными. К тому же часто эти зерна настолько малы, что невозможно даже отделить их от остальных зерен. В таких случаях оптическое исследование в поляризованном свете под микроскопом оказывается незаменимым способом изучения кристаллических минералов.

Именно так изучено в поляризованном свете строение лунного грунта, доставленного на Землю космическими аппаратами. Исследуя лунные породы в микроскоп в поляризованном свете, познают минералогию Луны.

## **КАК УПРАВЛЯЮТ ОПТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ КРИСТАЛЛОВ**

Оптические свойства кристаллов очень интересны сами по себе, но еще интереснее возможность их изменять. Этими изменениями управляют опять-таки симметрия кристалла и принцип Кюри. Напомним о принципе Кюри, взглянув на рис. 77: квадрат становился «не квадратным», а треугольник — «не треугольным», когда их накладывали друг на друга. Нечто похожее может быть и с кристаллами.

Только что мы говорили о том, что в кристаллах свет распространяется по радиусам сфер и эллипсоидов. Поместим кристалл в электрическое поле. Ну, пусть у нас взят кристалл с самыми простыми оптическими свойствами, а именно кристалл высшей категории, у которого указательная поверхность оптических свойств выглядит как сфера.

Симметрию электрического поля мы изображали полярной стрелкой (рис. 41). Что же получится, если наложить такую стрелку на шар? Очевидно, один из диаметров шара — именно тот, с которым совпадет стрелка, — как бы станет особым, избранным. Иначе говоря, уже не все диаметры шара будут равноправными, шар как бы потеряет свою сферическую симметрию. У шара объявится одна главная ось и он приобретет симметрию эллипсоида вращения (рис. 88) — а это уже форма указательной поверхности оптически одноосных кристаллов, обладающих двупреломлением света.

Такое явление существует в действительности и называется *линейным электрооптическим эффектом*

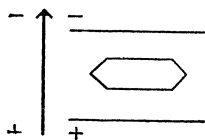


Рис. 95. Линейный электрооптический эффект. Слева: кристалл в электрическом поле; справа: на сферу, символизирующую оптические свойства кристалла, наложено действие полярной стрелки.

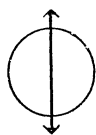
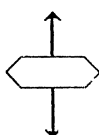
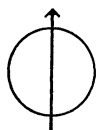


Рис. 96. Пьезооптический эффект. Слева: кристалл растягивают механическими силами; справа: на сферу, символизирующую оптические свойства кристалла, наложено действие неполярной стрелки.

(рис. 95): под действием электрического поля оптические свойства кристалла меняются. Например, кристалл высшей категории, в обычных условиях не двупреломляющий, в электрическом поле становится двупреломляющим, причем величина появляющегося двупреломления тем больше, чем сильнее действующее электрическое поле. Измеряя величину появляющегося двупреломления, можно судить о том, каково электрическое поле; и наоборот, прикладывая опре-

деленное поле, можно вызвать заданное двупреломление.

Можно и по другому воздействовать на оптические свойства кристалла, а именно сдавить кристалл, растянуть его, изогнуть, — вообще приложить к нему механическое усилие, — и опять-таки оптические свойства прозрачного кристалла изменятся, опять в оптически изотропном кристалле может появиться двупреломление, причем здесь уже величина двупреломления пропорциональна действующему механическому усилию.

Опять применим принцип Кюри. Снова возьмем кристалл высшей категории (оптическая поверхность — сфера!). Растянем его, как показано на рис. 96, иначе говоря, снова как бы наложим стрелку на сферу. Стрелкой на этот раз мы символизируем приложенные силы. Опять в сфере как бы выделится особое направление, сфера как бы станет эллипсоидом, а значит оптически изотропный кристалл станет оптически одноосным, двупреломляющим. Это схема так называемого *пьезооптического эффекта*: под действием механического усилия меняются оптические свойства кристалла.

Человек воздействует на кристалл и меняет его оптические свойства, вызывает в нем определенную реакцию, подобно тому как взмах руки дирижера управляет мелодией, которую создает оркестр. Управлять ансамблем частиц в кристалле удастся, если знать симметрию кристалла и учитывать характер и симметрию воздействия.

Пьезооптический эффект и линейный электрооптический эффект внешне очень похожи: накладываем воздействие на кристалл — меняем его оптические свойства, создаем искусственное двойное преломление света и управляем им. Однако между этими явлениями есть глубокое, принципиальное различие, и именно из-за симметрии.

Линейный электрооптический эффект может проявиться только в кристалле, в котором есть полярные направления (см. рис. 40), и только вдоль этих направлений. Здесь дело обстоит так же, как с пиром и пьезоэлектричеством (см. стр. 110, 114). Поскольку симметрия самого электрического поля соответствует

полярной стрелке, откликается на него в кристалле тоже только полярная стрелка.

А в пьезооптическом эффекте действует не электрическое поле, а механическое усилие. Его симметрию можно уподобить двусторонней стрелке. Оно не полярно, а значит в кристалле на него может откликнуться любое направление, не обязательно полярное.

Поэтому линейный электрооптический эффект может наблюдаться лишь в тех кристаллах, в которых есть полярные направления, а пьезооптический эффект — в любых прозрачных кристаллах (и даже в изотропных прозрачных веществах — в стекле, в пластмассе). Если обратиться к таблице на рис. 50, то это можно сказать и так: пьезооптическим эффектом могут обладать кристаллы любого из 32 классов симметрии, а линейным электрооптическим — только кристаллы тех 20 классов симметрии, в которых нет центра симметрии. Вы помните, на стр. 46 мы говорили, что центр симметрии несовместим с полярностью.

Вот какое значение имеют казалось бы отвлеченные понятия об элементах симметрии кристаллов! Электрооптическая промышленность — это промышленность кристаллов, не имеющих центра симметрии. А она, эта промышленность, очень велика и разнообразна, на ее заводах выращивают и обрабатывают сотни наименований кристаллов для применений в оптике, акустике, радиоэлектронике, в лазерной технике. Применения электрооптических кристаллов очень многообразны.

Разберем простейшее из них.

Поставим два поляроида крест-накрест. Свет сквозь них не пройдет. Поместим между ними оптически изотропную кристаллическую пластинку. Это может быть кристалл высшей категории — он оптически изотропен во всех направлениях. А может быть и кристалл средней категории, но тогда пластинку надо вырезать перпендикулярно к оптической оси, так, чтобы луч света шел вдоль того единственного направления, в котором нет двупреломления. Ну, раз нет двупреломления, нет поляризации света, скрещенные поляроиды по-прежнему не пропускают свет. Темно.

А теперь наложим на кристалл электрическое поле — так, чтобы в нем возник линейный электрооптический эффект, а значит и двупреломление и поляризация света. Появилось двупреломление — и мы видим, что появляется просветление, тем более яркое, чем сильнее электрическое поле. Выключим поле — свет пропадает, опять темнота. Будем включать и выключать поле — свет будет то проходить, то гаситься.

Так, на основе линейного электрооптического эффекта, работают световые затворы, которые могут включать и выключать свет до ста миллионов раз в секунду. Такими затворами преобразуют световые сигналы, их используют для записи и воспроизведения звука в звуковом кино, для управления лучом лазера. Применяют для этих целей главным образом кристаллы дигидрофосфата калия (KDP), дигидрофосфата аммония (ADP), ниобата лития и многие другие.

Пьезооптический эффект тоже широко используется, прежде всего для наблюдения механических напряжений в прозрачных телах, для того, чтобы увидеть невидимое. С помощью пьезооптического эффекта испытывают действие определенных нагрузок на отдельные части машин или конструкций. Как узнать, какую нагрузку может выдержать деталь сооружения, не обрушится ли она под действием груза? Зависит это от того, насколько напряжен будет металл под действием нагрузки. А как заглянуть внутрь металла, да еще так, чтобы видеть не отдельный участок, а все сооружение в целом, да еще надо разглядеть невидимое, а именно — напряжения внутри металла? В технике применяют для этого метод испытания моделей в поляризованном свете, используя пьезооптический эффект.

Возьмем два поляроида и поставим их крест-накрест. Первый поляроид поляризует свет, второй — не пропускает поляризованный луч. Глядя на свет сквозь два скрещенных поляроида, мы не увидим света. Поместим между поляроидами кусок стекла или прозрачной пластмассы. Вещество аморфное, изотропное, света не поляризует, — как была темнота, так и останется.

Теперь начнем сжимать материал в тисках. В тех местах, где в нем накапливаются напряжения, возникнет двойное преломление света (рис. 97). Рассматривая сжатый материал в поляризованном свете, мы увидим сначала просветление, затем яркую окраску, разноцветные полосы, пятна. Их цвет, рас-

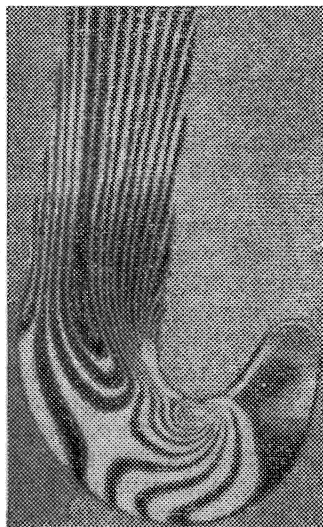


Рис. 97. Исследование напряжений в прозрачном материале, подвергнутом сжатию. Фотография в поляризованном свете. В местах наибольших напряжений появляются просветление и окраска.

положение и форма расскажут нам о том, как распределены напряжения в материале.

Чтобы знать, как распределяются напряжения в металлической конструкции, делают модель этой конструкции из прозрачного материала и испытывают ее в поляризованном свете. Глядя на модель сквозь поляроиды, можно сразу, по появлению окраски в поляризованном свете, различить самые ненадежные места и вовремя исправить конструкцию.

Применяют этот метод и для того, чтобы выращивать совершенные монокристаллы или контролировать их совершенство. В кристаллах, выращиваемых из расплава, обычно в процессе роста

(а главное — в процессе остывания после кристаллизации) возникают термические напряжения. «Увидеть» их можно в поляризованном свете. Их можно уничтожить, медленно отжигая кристалл, а контроль за процессом отжига ведется тоже в поляризованном свете.

К сожалению, в поляризованном свете невозможно исследовать металлы, потому что все металлы непрозрачны. Советский физик Александр Васильевич Степанов обнаружил, что существуют «прозрач-

ные металлы». Это вещества неметаллические, совершенно прозрачные, а по механическим свойствам сходные с металлами. Хлористое серебро по виду трудно отличить от каменной соли: это вещество бесцветное, совершенно прозрачное. По химической формуле и по структуре хлористое серебро и хлористый натрий (каменная соль) очень сходны. Но каменная соль хрупкая и обладает прекрасной спайностью. А хлористое серебро не имеет спайности и по своим механическим свойствам удивительно похоже на металл: его можно ковать, штамповать, прокатывать, волочить, отливать в изложницу, как металл.

Есть и другие прозрачные соли серебра и таллия с такими же механическими свойствами, как у металла. Кристаллы всех этих «прозрачных металлов» сравнительно легко выращиваются в лабораторных и заводских печах, и с их помощью можно моделировать процессы обработки металла и следить за напряжениями, воспользовавшись пьезооптическим эффектом.

Мы рассказали лишь о нескольких применениях оптических свойств кристаллов, об очень немногих. Применения оптических свойств кристаллов чрезвычайно многообразны; для них выращивают все более совершенные кристаллы, и непрерывно идет поиск новых веществ.

## **О БЕСПОРЯДКЕ В ПОРЯДКЕ**

В начале книги было рассказано о том, как постепенно создавалось представление о внутреннем строении кристаллов. После открытия дифракции рентгеновских лучей в кристаллах и рождения рентгеноструктурного анализа не стало сомнений в том, что в кристаллах частицы расположены правильным трехмерным строем. Уже в первые десятилетия после 1912 г. были расшифрованы структуры почти всех известных кристаллических веществ, измерены межатомные расстояния, определены силы связи между частицами. Структурщики как бы расставили атомы по их местам в решетках и определили силы взаимодействия между атомами. Появилась возможность



вычислять величины физических свойств на основе структуры кристалла. Теоретические расчеты хорошо совпадали с данными опытов. Анизотропия физических свойств кристаллов — тепловых, электрических, оптических — нашла свое объяснение в законах кристаллического строения.

Стройная схема законов атомного строения могла объяснить многие физические свойства кристаллов. Она была логична, ясна и казалась незыблемой.

Но бессильной оказалась она в двух областях: в физике пластичности и прочности и в учении о росте кристаллов.

Началось все со споров о прочности кристалла и о механической деформации кристалла.

Что такое механическая деформация твердого тела? Это изменение его формы под действием механических сил. Сожмите карандашную резинку: она сожмется. Согните ее: она изогнется. Карандашную резинку растянуть трудно, а резиновая трубка или резиновый жгутик растянутся легко. Во всех этих случаях деформация *упругая*: резинка восстановит свою форму, лишь только ее отпустят.

Согните теперь металлическую проволоку (хотя бы канцелярскую скрепку) и отпустите ее: форма деформированной проволоки восстановится только в том случае, если вы деформировали совсем чуть-чуть, еле-еле, деформация едва лишь начиналась. Чуть побольше усилие — деформация будет уже не упругой, а *пластической*: убираете внешнее воздействие, а начальная форма не восстанавливается, тело остается деформированным.

Всякое твердое тело деформируется так, как наша металлическая проволока: сначала, при небольшом усилии, деформация идет упруго, затем начинается деформация пластическая. Упруго — это значит, что после того, как внешняя сила убрана, тело полностью восстановит свою изначальную форму, все следы деформации исчезнут. Пластически — это значит, что изменения останутся.

Кажется очевидным, что твердое тело должно деформироваться в том направлении, в каком действует на него сила: сжимаете его — оно должно сжиматься. Так действительно ведет себя резинка и во-

обще всякое аморфное тело. Так же, как правило, деформируется поликристалл, если он вообще способен деформироваться. На пластической деформации поликристаллов основана вся техника обработки металла: ковка, штамповка, прокатка, волочение и т. д.

Но монокристалл и тут ведет себя особенно, из-за своей анизотропии. Даже и при упругой деформации кристалл далеко не всегда деформируется так, как вы хотите. Вы его сжимаете, а он сдвигается в сторону; хотите сдвинуть, а он не только сдвигается, но и растягивается.

Если же вы доводите деформацию до пластической, то кристалл вообще начинает «проявлять свой характер». И с этим его нравом надо считаться, если вы хотите деформировать кристалл.

Пластическая деформация монокристаллов чаще всего происходит путем скольжения: отдельные слои кристалла соскальзывают параллельно друг другу, как карты в колоде. Это не отдельные атомные слои, а пачки атомных слоев, параллельных друг другу.

Пластическое скольжение происходит отнюдь не в том направлении, в каком приложена сила, а только по определенным плоскостям и в определенных направлениях, заданных структурой кристалла. Обычно это те плоскости, в которых атомы упакованы всего плотнее. Оно и понятно: если атомная плоскость скользит параллельно самой себе, то движение ее легче всего идет там, где расстояния между атомами всего меньше, короче всего переход от одного атома к другому такому же.

Конечно, и анизотропия деформации, и выбор плоскостей скольжения определяются структурой кристалла.

Зная структуру, расстояния и силы связи между атомами, можно попытаться вычислить, какой силой надо действовать, чтобы деформировать, а затем и разрушить кристалл, — иначе говоря, удастся рассчитать прочность кристалла. Идея расчета элементарно ясна: для того, чтобы один атомный слой мог сдвинуться вдоль другого слоя, нужно, очевидно, чтобы разорвались все атомные силы связи, соединяющие два слоя. Суммируйте эти силы — получите

прочность кристалла. Такие расчеты были сделаны для простейших структур — сначала для каменной соли, затем для металлов.

Результат, однако, получился загадочным. Оказалось, что рассчитанная прочность кристалла в тысячи раз больше, чем реальная его прочность. Как будто природа не додала кристаллу причитающийся ему запас прочности. Естественно, что такой результат не мог не привлечь внимание исследователей. В чем дело? Неверен расчет? Нет, ошибки тут быть не может, расчет верен и правилен. «Неверным», «неправильным» оказался кристалл.

Представьте себе, что воздвигнуто стройное высотное здание. Ажурный каркас его сложен из стальных балок. Но одна из балок попалась бракованная, надрезанная, надломанная. Чем определится прочность всего здания? Конечно, ее «слабым местом» — надломанной балкой, из-за которой может начаться сдвиг и разрушение всей постройки.

Вот такие слабые места, оказалось, неизбежно существуют в любом кристалле. Сначала их так и называли: «слабые места» или «места разрыхления», позже назвали *дислокациями*. Сначала их придумали, потом увидели на опыте, а затем научились ими управлять.

Понятие о дислокациях в кристалле ввели в науку в 30-х годах XX века советский ученый Я. И. Френкель, англичанин Тэйлор, венгр Орован, немец Бекер.

Что такое дислокация? Это — нарушение правильности расположения атомов в структуре вдоль определенной линии.

Представьте себе, что в серии параллельных плоскостей решетки одна из плоскостей не построена, не кончена: это не плоскость, а полуплоскость, как если бы между страницами книги одна из страниц была бы наполовину оборвана. Край такой оборванной плоскости и образует линию *краевой дислокации* (рис. 98). На модели (рис. 99) виден весь этот ряд, а на схеме (рис. 98) — только его выход на боковую поверхность кристалла.

Такие оборванные ряды можно найти в кирпичной кладке, в узорах вязания или плетения (рис. 100).

Взглянем на схему рис. 98 и попробуем представить себе, как в таком кристалле может одна половина кристалла сдвинуться вдоль второй его половины. Очевидно, здесь не надо разрушать все атомные

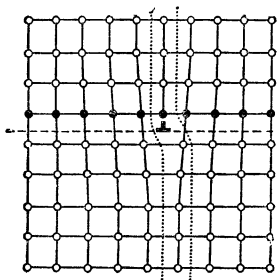


Рис. 98. Схема краевой дислокации в кристалле.

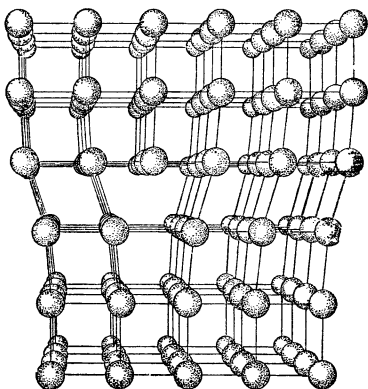


Рис. 99. Модель краевой дислокации в кристалле.

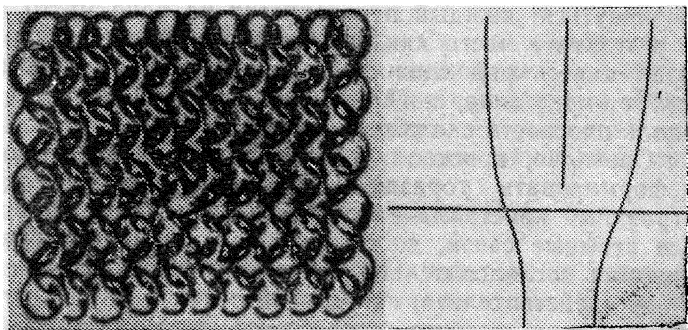


Рис. 100. Старинная кольчуга. Здесь тоже видна «дислокация».

связи между двумя слоями. Достаточно разорвать одну связь между атомами рядом с дислокацией — и дислокация (край оборванной плоскости) передвинется на одно межуатомное расстояние, а связь между атомами за ней восстановится. Разор-

вется следующая связь — оборванная плоскость передвинется дальше еще на один шаг. Так, шаг за шагом, перемещаясь путем поочередного разрыва по одной связи, дислокация перейдет через весь кристалл. А в результате атомная плоскость переместится на один междуатомный шаг. Из рис. 101 видно,

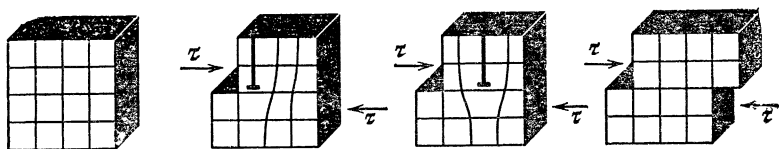


Рис. 101. Схема перемещения дислокации в кристалле.

что итогом этого перемещения будет сдвиг одной половины кристалла параллельно другой его половине, т. е. пластическое скольжение.

Образно можно себе представить этот процесс так: в середине ряда в зрительном зале осталось одно пустое место («нарушен правильный строй»), а вам места не хватило. Как поступит зритель, оставшийся без места? Проще всего попросить сидящих подвинуться: каждый передвинется на одно место, а в результате место как бы переедет из середины на край и весь ряд сдвинется на одно место — совсем как в кристалле, когда дислокация перемещается вдоль плоскости скольжения.

Очевидно, кристалл, в котором есть дислокация, деформировать гораздо легче, чем идеально построенный кристалл, — ведь здесь не надо разрывать все атомные связи, достаточно осуществлять работу разрыва последовательно по одному ряду связей.

И действительно, когда рассчитали прочность кристалла, в котором существуют дислокации, оказалось, что этот расчет дает как раз то значение, которое измеряется в опытах с реальными кристаллами.

Пластическое скольжение в кристалле можно наглядно сравнить с перетаскиванием по полу большого тяжелого ковра. Очень трудно перетащить или даже просто сдвинуть ковер, если весь он ровно лежит на полу. Но если сделать на ковре складку (как

дислокацию в кристалле), то, перемещая ее в нужном направлении, легко сдвинуть ковер как угодно. Смещенная часть ковра позади складки увеличивается, исходная часть ковра перед ней уменьшается — ковер постепенно сдвигается.

Как складка на ковре, дислокация в кристалле отделяет область, где уже произошла деформация, от недеформированной области кристалла.

Итак, почему же реальная прочность кристаллов оказалась гораздо меньше теоретической? Теоретической прочностью обладал бы кристалл, если бы он был построен безукоризненно, идеально правильно. На самом же деле в реальном кристалле всегда есть отступления от порядка, нарушения расположения атомов.

Но, впрочем, есть ли они? Ведь мы пока рассказывали только о том, что их придумали, чтобы объяснить загадку о различии между расчетной и реальной прочностью кристаллов.

Расскажем еще об одной загадке.

## **ДЛЯ РОСТА КРИСТАЛЛА НУЖЕН БЕСПОРЯДОК**

Как растет кристалл? Еще Стенон писал, что на наружные плоскости ранее ограненного кристалла осаждается новое вещество. Частицы (атомы, ионы, молекулы) из раствора (из пара, из расплава) оседают на гранях кристаллического зародыша, продолжая его рост, слой за слоем.

Представим себе такой зародыш и оседающую на него частицу (рис. 102).

Почему, собственно говоря, частица из раствора должна покидать свою привычную среду и оседать на растущем кристалле? Чем она хуже других и чем привлекает ее кристалл? Видимо, дело в том, что раствор пересыщен и не может удержать в себе лишнее вещество. И чем больше пересыщение раствора, тем охотнее покинут его частицы и перейдут на растущий кристалл.

Можно рассчитать, насколько должен быть пересыщен раствор, чтобы в нем началась кристаллизация. Рассчитали — это было в двадцатых-тридцатых

годах нашего столетия — и получили загадочный результат. По расчету получалось, что кристалл мог бы расти лишь при очень больших пересыщениях, что-нибудь порядка 30—50%. А на самом деле кристалл, не считаясь ни с какими расчетами, растет себе спокойно при каких угодно пересыщениях раствора, даже при самых ничтожных. Только что мы говорили

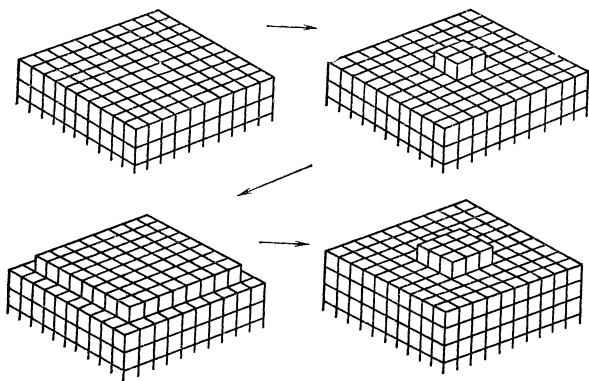


Рис. 102. Схема последовательных стадий роста идеального кристалла без дислокаций.

о том, что расчетная, теоретическая прочность кристаллов отличалась от реальной на три порядка величин, т. е. в тысячи раз. А в вопросе о росте кристаллов теория и опыт разошлись в миллионы раз. Пересыщение, при котором реально растет кристалл, в миллионы раз меньше, чем теоретическое его значение. В чем причина?

Дело в том, что в теоретической схеме считалось, что частица присоединяется к плоской грани кристалла — так, как кирпичи, которые кладет каменщик на строящуюся кирпичную стену. Никакой каменщик не начнет новый слой, пока не выложит предыдущий. Кирпичик к кирпичику, один за другим, выкладывают плоский слой. Если ряд кирпичей еще не достроен, ясно, что каждый следующий кирпич легче всего положить не как попало, а так, чтобы он вплотную примыкал к недостроенному ряду, достраивал его. Достраивать всегда легче, чем начи-

нать строить заново. Так, кирпич за кирпичом, ряд за рядом, создается плоский слой.

Казалось, что так же должен расти кристалл: кирпичик за кирпичиком, атом за атомом, ряд за рядом, пока не достроится весь слой. Очевидно, атомам, выпадающим из раствора, легче всего пристраиваться к незавершенным рядам, достраивать их.

Ну, а дальше? Достроились ряды, закончен плоский слой с ровной укладкой «кирпичиков», теперь должен начинать расти новый слой. Но как же он начнется? Почему это вдруг частица из раствора выпадет на плоскую грань и начнется строительство нового ряда? Это ведь не легко, атом может и не удержаться на плоской грани: вместо того, чтобы начать притягивать к себе следующие атомы из раствора, он попросту отскочит от грани кристалла и уйдет обратно в раствор. Если же раствор сильно пересыщен, т. е. много атомов стремится выпасть из него, тогда увеличивается вероятность того, что все-таки какой-то атом застрянет на гладкой грани кристалла, а к нему затем примкнет следующий, и так начнется застройка нового ряда, а к нему затем уже легче пристроятся новые ряды. Вот потому, полагали теоретики, кристалл должен расти только из очень сильно пересыщенных растворов. И вырастет правильный кристалл, в котором все слои параллельны друг другу; весь кристалл похож на пачку тетрадок, лежащих друг на друге, или на этажерку.

Но кристаллы не пожелали считаться с мнением теоретиков. Они преспокойно растут при сколь угодно малом пересыщении. В чем же дело?

Английский кристаллограф Франк в 1948 году высказал остроумную догадку: кристалл растет не параллельными слоями, не как кирпичная кладка, а винтовой лестницей, спиралью (рис. 103). Кристалл при росте как бы накручивается сам на себя, все время продвигая вперед одну и ту же ступеньку. На выходе этой ступеньки на грань кристалла как бы заготовлена уютная посадочная площадка для каждой вновь присоединяющейся частицы. И хитрость здесь в том, что частицы, оседая, присоединяются к ступеньке, а ступенька не зарастает, только число оборотов в винтовой лестнице увеличивается, и грань,



продвигаясь вперед, непрерывно растет. Именно так, по представлению Франка, в некоторых местах в кристалле нарушено правильное чередование атомных

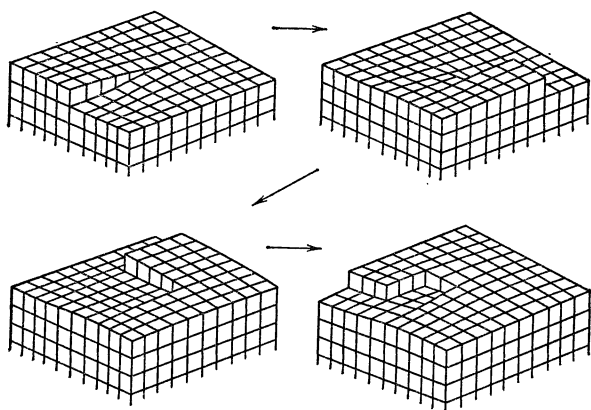


Рис. 103. Схема последовательных стадий роста реального кристалла с винтовой дислокацией.

слоев: атомные слои не параллельны друг другу, не составляют этажерку или пачку тетрадок, а закручены в единую винтовую лестницу. Схема такой атомной винтовой лестницы показана на рис. 104 — это придуманная Франком *винтовая дислокация* в кристалле.

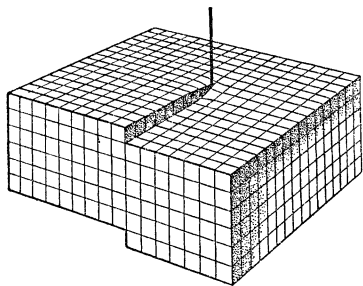


Рис. 104. Схема винтовой дислокации.

Франк рассказал о своей гипотезе на конференции по росту кристаллов в 1948 году. Слушатели с недоверием отнеслись к его теории. Если бы кристалл рос, закручиваясь по винту вокруг вашей винтовой дислокации,

— возразили они, — то на поверхность кристалла должна была бы выходить незарастающая ступенька, а то и спираль. Меж тем мы спокон веку знаем, что грани у кристаллов всегда гладкие, плоские.

И тем не менее оказалось, что Франк был прав: на гранях кристаллов действительно имеются спиральные выступы — выходы винтовых дислокаций. Вот ведь как получилось: сотни лет смотрели естествоиспытатели и исследователи на грани кристаллов, внимательно изучали, срисовывали их всегда как ровные, плоские, гладкие — и не заметили, что действительно кристалл может расти по спирали и на его грани бывает виден след этой спирали. Не видели — потому что не искали.

И сам Франк, и слушатели его не знали, что за три года до того, 20 марта 1945 года, на заседании в Академии наук в Москве ученик А. В. Шубникова Георгий Глебович Леммлейн выступил с докладом о своем открытии: он обнаружил, что на зеркально-гладкой, ровной, плоской грани кристалла на самом деле имеются спиральные ступеньки. Высота каждой ступеньки составляет всего лишь с десятков междоатомных расстояний, поэтому простым глазом они обычно не различимы. Если же на грань кристалла напылить мельчайшие водяные капельки, то росинки оседают вдоль любых неоднородностей поверхности, оттеняют, ретушируют все выступы. Получается как бы рельефный снимок грани — и на нем в микроскоп отчетливо видны спиральные лесенки. Г. Г. Леммлейн рассказывал о своем открытии, что он долго сидел за микроскопом и рассматривал поверхность кристалла карборунда. Очень устал и, не отодвигаясь от тубуса, тяжело выдохнул: «Уф!..» И тотчас заметил, как расцвел, обогатился рельеф поверхности кристалла. Выдохнул еще раз — уже нарочно. Снова то же самое. Понял, что это роса от дыхания, и стал с увлечением использовать это открытие.

Открытый Леммлейном «метод росы» мало удобен, потому что роса быстро испаряется. Тонкий наблюдатель и великолепный экспериментатор, Г. Г. Леммлейн быстро усовершенствовал его. Он придумал «пудрить» кристалл тонко измельченными порошками или же осаждать на него, так сказать, кристаллическую росу, т. е. вещество, которое легко кристаллизуется на поверхности кристалла мельчайшими кристалликами, оттеняя и декорируя рельеф

границ исследуемого кристалла. В таком виде этот метод применяется и теперь.

В лаборатории Г. Г. Леммлейна позже был снят кинофильм, на котором в поляризованном свете, в



Георгий Глебович Леммлейн  
(1901—1963).

великолепных красках, видно, как постепенно закручиваются спирали и нарастают слои кристалла при росте из пара. Фильм этот с огромным успехом демонстрировали на многих научных конгрессах в разных странах. Открытие спиралей на гранях кристалла было сенсационным. Очень скоро после конфе-

ренции, на которой обсуждался доклад Франка, из нескольких лабораторий, из разных стран, стали поступать сообщения о том, что ученые увидели в микроскоп спирали на гранях кристаллов берилла, карборунда, парафина, висмута и многих других веществ (рис. 105). Начали искать — и нашли.

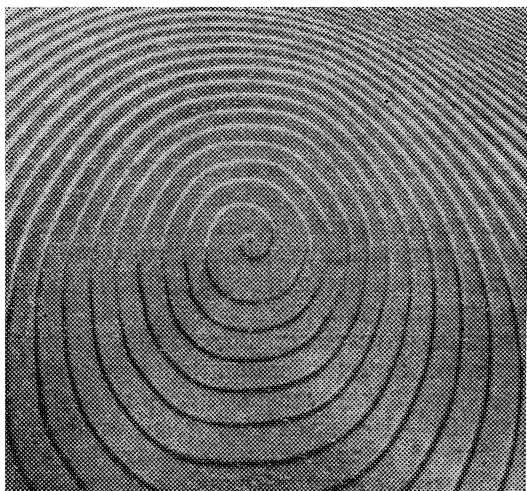


Рис. 105. Спираль на грани кристалла карбида кремния. Увеличение 600X.

Сегодня уже нет сомнений в том, что именно так растут кристаллы из паров и из слабо пересыщенных растворов: рост облегчается тем, что в кристалле есть винтовые дислокации и кристалл растет вдоль дислокации, образуя единую винтовую лестницу из атомных плоскостей.

В атомном порядке имеется нарушение, беспорядок, и этот беспорядок помогает кристаллу расти.

Приходится, однако, сознаться в том, что пока далеко не все процессы роста кристаллов удастся объяснить так просто.

## ПОЧЕМ НЫНЧЕ ДИСЛОКАЦИИ?

На любом заводе есть отдел, в котором проверяют качество выпускаемой продукции. Есть такие отделы и на полупроводниковом заводе, где продукцией являются полупроводниковые кристаллы. Качество кристалла проверяют по его однородности, по электропроводности, по поглощению света и по фотопроводимости и еще по числу дислокаций в нем. Да-да, хотя дислокация — это всего лишь линия, вдоль которой нарушен порядок атомов, и хотя саму дислокацию нельзя увидеть простым глазом, тем не менее дислокации в кристалле пересчитывают. *Плотность дислокаций*, т. е. число линий дислокаций, пересекающих площадку в  $1 \text{ см}^2$  в кристалле, — это одна из основных характеристик качества кристалла. Чем сильнее искажена атомная структура кристалла, чем больше в ней дефектов, тем больше значение плотности дислокаций.

В хороших оптических кристаллах, которые выращиваются на заводах, например в каменной соли, флюорите, фтористом литии, плотность дислокаций составляет  $10^4$  —  $10^6$  на  $1 \text{ см}^2$ , т. е. от 10 тысяч до миллиона линий дислокации на каждый квадратный сантиметр. Это в самых лучших недеформированных кристаллах. Если же кристалл деформирован, то в нем плотность дислокаций резко растет, доходя до  $10^{12}$  и больше. Это значит, что примерно каждая сотая атомная плоскость в структуре оборвана, нарушена. Где уж тут говорить об идеальном порядке!

Для полупроводниковых кристаллов такая плотность дислокаций не годится. В хорошем неискаженном полупроводниковом кристалле плотность дислокаций составляет  $10^3$  —  $10^4$  на  $1 \text{ см}^2$ , но и эта цифра считается слишком большой.

По плотности дислокаций оценивается качество кристалла и устанавливается его цена. Без особого преувеличения можно сказать, что если удастся усовершенствовать технологию выращивания полупроводниковых кристаллов так, чтобы плотность дислокаций уменьшилась на порядок, то цена готового кристалла в рублях возрастает не меньше, чем на порядок. В торговых каталогах и прейскурантах

фирм, производящих кристаллы, среди характеристик кристалла обязательно указывается присущая ему плотность дислокаций.

Промышленность полупроводниковых приборов из кремния повсеместно переходит сейчас на кристаллы с плотностью дислокаций не более  $10-10^2$  на квадратный сантиметр. А в самые последние годы научились выращивать кристаллы совсем бездислокационные, причем громадные: например, бездислокационные кристаллы кремния диаметром до 20—30 см, а высотой в рост человека!

Но чем меньше плотность дислокаций, чем ближе структура кристалла к идеальному порядку, тем труднее обрабатывать такой кристалл: ведь его надо распилить, отшлифовать, отполировать и т. д., а при всякой такой операции в кристалле неизбежно опять-таки возникают дислокации. Поэтому приходится очень сильно усложнять технологию и выращивания, и обработки кристалла и на каждом промежуточном этапе снова проверять плотность дислокаций.

Как же пересчитывают дислокации в кристалле? Ведь простым глазом-то они невидимы, для этого они слишком малы. Что видят и что считают девушки в белых халатах, склонившиеся над микроскопами в отделе технического контроля полупроводникового завода? Видят они и считают *фигуры травления* на грани кристалла.

Уже очень давно минералоги заметили, что на гранях природных минералов встречаются иногда очень мелкие ямочки (изредка — бугорки); позже обнаружили, что эти фигурки на природных и синтетических кристаллах можно получить и искусственно. Если травить (растворять) кристалл, то при удачном подборе растворителя (обычно это слабые кислотные растворы) грань кристалла разъедается неравномерно: в отдельных, беспорядочно разбросанных точках на ней образуются крохотные ямки, нередко хорошо ограненные и четко отвечающие симметрии кристалла; вот они и называются фигурами травления (рис. 106).

Минералоги издавна описывали, рисовали, фотографировали, объясняли фигуры травления, определяли по ним симметрию кристалла. Но — курьезно! —

сотни лет никому не пришло в голову поинтересоваться: а почему же все-таки грань кристалла разъедается неравномерно, почему какие-то отдельные точки оказываются более уязвимыми? Почему фигуры травления возникают лишь в каких-то случайных местах, чем объясняется не форма каждой отдельной фигурки, а число и расположение их на грани кристалла?

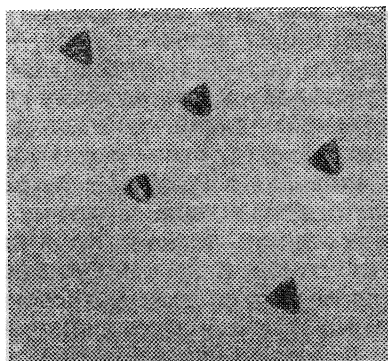


Рис. 106. Фигуры травления на грани кристалла кремния. Увеличение  $300\times$ .

Задумались над этим лишь после того, как сформировалась идея о том, что в атомной структуре кристалла есть дислокации, дефектные ряды, вдоль которых атомные слои сдвинуты. И тогда удалось показать, что фигура травления образуется именно там, где на поверхность кристалла выходит линия дислокации. Это же естественно: грань кристалла растворяется всего интенсивней там, где ослаблен атомный строй, где нарушен атомный порядок. Каждая фигура травления однозначно соответствует выходу дислокации, а так как дислокации раскиданы беспорядочно по всему кристаллу, то и фигуры травления на грани кристалла размещены беспорядочно.

Как доказать, что фигура травления отвечает выходу линии дислокации, тянущейся вглубь кристалла, а не какому-нибудь случайному изъяну на его поверхности?

Прежде всего можно повторить травление несколько раз: протравить грань кристалла, сфотографировать в микроскопе всю ее картину с фигурами травления, затем тщательно сошлифовать и споллировать грань так, чтобы убрать фигуры травления, — и снова протравить ее. Новая картина в точности повторяет старую. Вряд ли бы кристалл «запомнил» места расположения дефектов структуры, если бы это были мелкие изъяны на поверхности, убренные затем шлифовкой и полировкой. Значит, фигурами травления отмечены следы дефектов, которые тянутся вглубь кристалла.

Нашлось и другое, более хитрое доказательство того, что фигуры травления соответствуют тем местам, где на поверхность кристалла выходит линия дислокации: кристалл раскалывают пополам по ровной плоскости спайности (о спайности шла речь на стр. 32), а затем протравливают парные грани обеих его половинок. Ведь если линии дислокаций тянулись через весь кристалл и пересекали ту плоскость спайности, по которой кристалл раскололи, то значит на обеих половинках кристалла картины фигур травления должны зеркально соответствовать друг другу. Так и оказалось на деле (рис. 107). Можно подсчитывать плотность дислокаций на любой половинке спайного раскола.

А можно использовать эти половинки еще и затем, чтобы наблюдать, что делается с дислокациями, если кристалл подвергнуть всяким воздействиям: пластически деформировать, отжигать, облучать. Любая дислокация, существовавшая в кристалле до начала опыта и проходившая через плоскость раскола, будет, конечно, одной и той же на обеих половинках расколотого кристалла. Так вот, одну половинку кристалла оставляют как контрольную, вторую подвергают какому-либо воздействию. Затем обе половинки расколотого кристалла протравливаются вместе. Сравнивая картины фигур травления, можно видеть, как изменилось их расположение, и судить по нему об изменении расположения дислокаций в кристалле.

Так по фигурам травления можно проследить за тем, как двигались дислокации в кристалле.



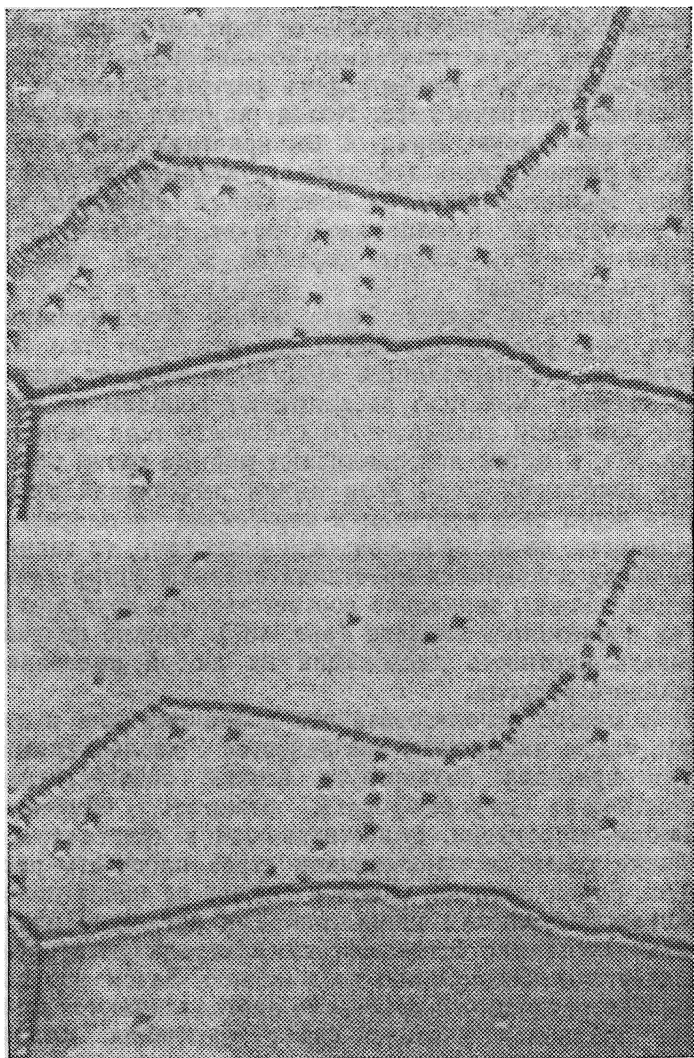


Рис. 107. Фигуры травления на двух поверхностях спайного раскола кристалла. Увеличение 300X.

Рис. 108 тоже показывает, как в результате пластической деформации появились и двигались дислокации. Здесь в грань куба кристалла фтористого лития вдавили алмазную иглу: иначе говоря, кристалл пластически деформировали в одной точке. След от

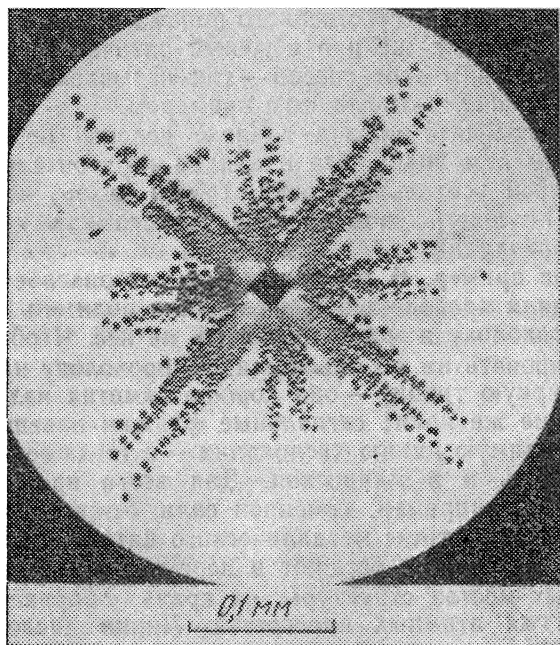


Рис. 108. В центре — след от укола алмазным острием в грань кристалла. После укола грань кристалла протравили; по фигурам травления видно, как от укола разошлись дислокации.

укола виден как черный ромбик в середине. От этой точки стали двигаться во все стороны дислокации. Но двигаться они могут только по определенным симметрично расположенным плоскостям — симметрия кристалла управляет ведь всеми его свойствами, в том числе и пластической деформацией. Так сказать, симметрия наводит порядок в беспорядке. После того как кристалл продеформировали, его протравили. На поверхности выявились фигуры травления, каждая из которых отвечает выходу линии дислока-

ции. Видно, что эти фигуры расположились по лучам правильной звезды. По форме и размерам этой звезды можно судить и о величине деформации, и о прочности кристалла.

Дислокации в кристалле слишком малы для того, чтобы увидеть их простым глазом или в микроскоп. Но с помощью искусственного приема можно сделать их видимыми даже и в обычный оптический микроскоп. Поясним этот способ — так называемый *метод декорирования* — наглядным примером.

Телеграфный провод вдалеке человек не видит. Но если нам видно, что вдали на горизонте ровной линеечкой уселись ласточки, то мы знаем, что они сидят на телеграфном проводе, хотя сам провод глазом неразличим.

Еще пример. В дорожных работах опасное место огородили проволокой. Пешеход или водитель не видят проволоку и могут наскочить на нее. Чтобы сигнализировать им об опасности, на проволоку навязывают яркую тряпку — она хорошо заметна издалека.

Такие же яркие сигнальные флажки навешивают на невидимую линию дислокации — и тогда ее можно наблюдать и в микроскоп. Для этого прозрачный кристалл, например, каменной соли, отжигают в парах натрия. Атомы металлического натрия, проникая вглубь кристалла, оседают в первую очередь на дефектных местах структуры, на краях оборванных и сдвинутых атомных плоскостей. Линия дислокации оказывается усеянной гроздьями мельчайших частиц, образовавшихся из скоплений атомов натрия. Такую «нитку бус» удастся увидеть и в обычный оптический микроскоп, — видна, конечно, не сама нитка, а бусы, не дислокация, а сигнальные флажки на ней. Но, как ласточки на телеграфном проводе, они вырисовывают для нас линию дислокаций.

Таким способом нам удастся увидеть линии дислокаций в глубине кристалла (рис. 109). В этом преимущество метода декорирования перед методом травления: ведь по фигурам травления мы наблюдаем только выходы линий дислокаций на поверхность кристалла, а с помощью метода декорирования можем увидеть, как расположены дислокации в глубине кристалла.

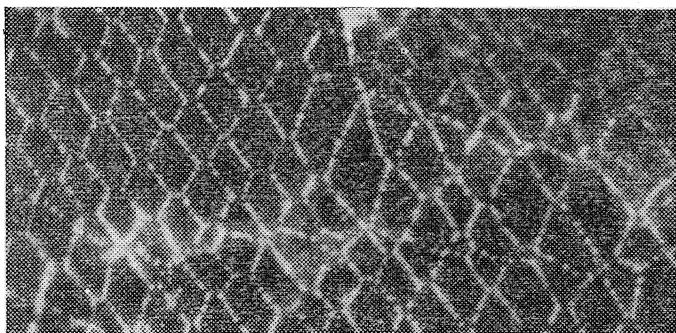


Рис. 109. Дислокации внутри кристалла хлористого калия, выявленные методом декорирования. Увеличение 600X.

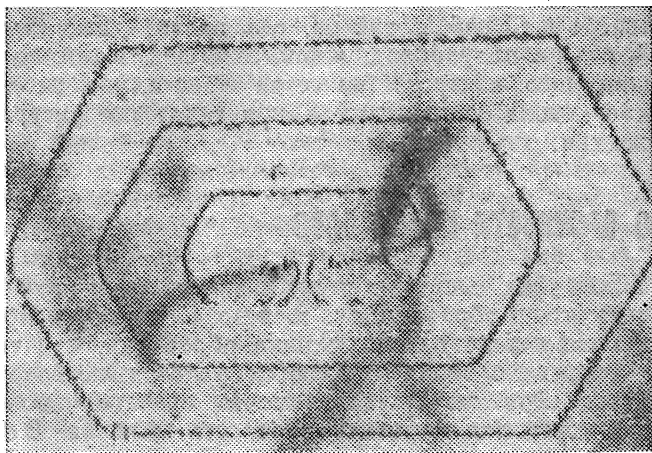


Рис. 110. Дислокации в кристалле кремния, продекорированные медью. Увеличение 600X.

Полупроводниковый кремний на вид похож на металл: у него металлический блеск и для видимого света он непрозрачен. Но для инфракрасного излучения он совершенно прозрачен, и этим воспользовались, чтобы продекорировать дислокации: в кристалл добавили малую толику атомов меди, которые осели на линии дислокации и сделали ее видимой в микроскоп в инфракрасных лучах. Инфракрасное изображение преобразовали затем в видимое с помощью электронно-оптического преобразователя (рис. 110).

Метод декорирования для выявления дислокаций очень нагляден и красив, но есть у него и существенный недостаток. Продекорированная дислокация оказывается как бы прибитой гвоздиками, закрепленной, она уже больше не может двигаться и мы не можем изучать ее поведение в кристалле, например, в ходе пластической деформации. Поэтому на практике гораздо чаще пользуются методом травления.

Прошло меньше тридцати лет с тех пор, как впервые было доказано, что фигуры травления отвечают выходам дислокаций на поверхность кристаллов. А теперь на любом заводе, где растят кристаллы, особенно на полупроводниковых заводах, в операции технического контроля качества кристаллов входит подсчет числа дислокаций в кристалле по фигурам травления.

## О ПРОЧНОСТИ КРИСТАЛЛОВ

Более трех тысяч лет тому назад человек научился получать и обрабатывать железо. С тех пор непрерывно совершенствуется техника обработки, и с тех пор неизменно люди стараются усовершенствовать свойства металла. В числе прочих свойств человек всегда стремится повысить прочность металла. В самом деле, еще в древности быстрее и лучше обрабатывал землю тот, у кого кирка или лопата были прочнее, а в бою побеждал тот воин, у которого меч или секира были более прочными.

А теперь? Чем прочнее металл, тем надежнее и долговечнее машины и тем меньше расход материала на их изготовление. Чем прочнее металл, из которого

сделаны ракета, самолет, автомобиль, тем больше их грузоподъемность, тем они быстроходнее. Лишь самый прочный металл способен выдержать космические скорости и смену температур во внеземном пространстве.

Задача повышения прочности материалов — одна из самых важных и актуальных задач техники. Совершенствуя способы термической и механической обработки металла, очищая металл от вредных примесей или, наоборот, добавляя полезные примеси, исследователи и практики непрерывно повышают его качество. За последние полвека прочность основных конструкционных сталей повысилась в 7—8 раз. Научились применять многие металлы, которые раньше были неизвестными или очень редкими. Научились создавать сплавы с особыми свойствами.

Мы уже рассказывали о том, как столкнулись исследователи с загадкой прочности кристалла: реальная прочность кристалла намного меньше теоретической, потому что в структуре кристалла есть дефекты, отклонения от идеального порядка.

Любой кристалл заполнен дефектами всех видов. Дефекты эти появляются при росте кристалла (без них кристалл расти не может) и при всех видах обработки кристалла. Как же влияют дефекты на свойства кристаллов? Об одном, о прочности, мы уже говорили. Дефекты понижают прочность кристалла в сотни, тысячи раз. Если к кристаллу приложить внешнюю силу, то атомная постройка начнет разрушаться именно в месте слабину, там, где есть дефект. Дефект — дислокация — начнет двигаться по кристаллу.

Но не так все просто. По мере того как растет деформация кристалла, растет и число дефектов в нем. А так как дефекты взаимодействуют друг с другом, то чем больше их, тем труднее им двигаться в кристалле. Получается забавный парадокс: если есть дефект — кристалл деформируется или разрушается легче, чем если дефекта нет. А если дефектов стало слишком много, то кристалл опять становится прочнее, и чем больше дефектов, тем он более упрочняется. Значит, если мы научимся управлять числом и расположением дефектов, мы сможем управлять

прочностью материалов. По существу это и делают, когда меняют механические свойства и прочность металла путем его термической и механической обработки. Только раньше это делали вслепую, а теперь требуемое изменение свойств можно рассчитать и проконтролировать по расположению дефектов.

Еще сильнее удалось бы изменить свойства кристаллов (и не только металлов), если бы удалось вырастить кристаллы совсем без дефектов. Как в стальном каркасе здания: если бы не было дефектной балки, прочность здания была бы расчетной. Однако с кристаллом дело сложнее, чем с балкой на стройке. Без дефектов кристалл «не хочет» расти. И все же ученым удалось перехитрить природу. Научились выращивать кристаллы, в которых нет, совсем нет дефектов, или есть один-единственный дефект, очень удачно расположенный.

Такие идеальные кристаллы удивительно прочны. Обычное техническое железо выдерживает, не разрушаясь, усилие в 20—30 кг на квадратный миллиметр, самая лучшая конструкционная сталь — 200—300 кг на квадратный миллиметр, а бездефектный кристаллик железа — 1400 кг на квадратный миллиметр. Иначе говоря, бездефектные кристаллы железа прочнее обычного технического железа в 40—50 раз.

Так значит уже решена задача создания сверхпрочного металла? Нет, пока еще радоваться рано. Да, действительно, такие сверхпрочные кристаллы есть во многих лабораториях. И растить их научились, и свойства их измерены, и прочны они изумительно, но эти кристаллы еще очень и очень малы. Это «нитевидные кристаллы», или «усы», — волоски диаметром не больше одного-двух микрон (рис. 111). Такой кристалл потеряешь на ладони, не возьмешь обычным пинцетом. А прочность его можно измерить лишь на специальных установках. Растить такой кристалл очень сложно, а чуть вырастет он потолще — в нем обязательно появляются дефекты, и прочность сразу снижается.

Так что же? Нет надежды воспользоваться сверхпрочным материалом? Ни к чему он? Отнюдь не так. Да, правда, мост на сверхпрочных нитях еще не под-

весишь и остов сверхпрочного высотного здания из бездефектных проволочек пока еще не построишь. Об этом можно лишь пометчать. Когда-нибудь и это будет. И, право же, не в сказочные, а в какие-то близкие времена. Но все же это еще в будущем. А пока уже начинают применять сверхпрочные упругие нитевидные кристаллы как материалы для тончайших пружин и подвесок в сверхтонких измерительных

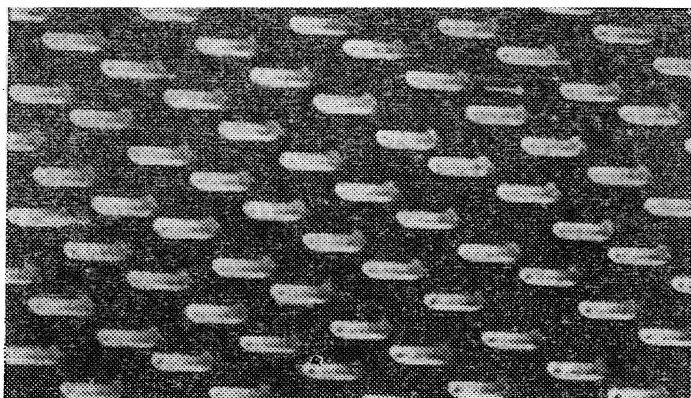


Рис. 111. Нитевидные кристаллы кремния, выращенные на одной подложке. Снято в электронном микроскопе.  
Фото Е. И. Гиваргизова.

приборах. Такой усик выдержит нагрузку значительно большую, чем обычная проволока. Он деформируется упруго, восстанавливает свою форму после деформации, не меняется при высоких температурах. Воистину приходится теперь изменить старую пословицу: где тонко, там *не рвется*.

И уже широко применяют нитевидные кристаллы для создания высокопрочных *композитных материалов*. Композит, или композитный материал, — это сплошная основа, металл или полимер, пронизанный нитевидными кристаллами.

В сущности человек с очень давних пор применяет композитные материалы. Может быть, он подглядел этот секрет у ласточек, которые строят свои гнезда



из прутиков и обмазывают их глиной; прутики гибкие, а глина хрупкая, вместе же получается материал, выдерживающий дождь и бурю.

В Средней Азии и других пустынных краях, где нет леса, строят дома из саманных кирпичей — это глина, смешанная с обрезками соломы. Здесь то же: глина хрупкая, сама по себе она бы легко разрушалась, а гибкая солома придает ей прочность и стойкость.

Так же «работает» и композитный материал, например серебро или ниобий, заполненные нитевидными кристалликами сапфира или карбида кремния. И сапфир, и карбид кремния — материалы высокопрочные, но кристаллы эти не гибкие, а хрупкие. Серебро — материал пластичный, но мягкий, непрочный. Вместе же получается материал сверхпрочный.

Созданы кристаллизационные установки, в которых вытягивают монокристаллические нити сапфира длиной до 30 метров. Кристалл получается такой упругий и гибкий, что его наматывают, как нить, на катушку. А затем этими гибкими нитями упрочняют основу.

Из композитных материалов уже делают листы для обшивки самолетов и ракет. В космической лаборатории в условиях невесомости растили нитевидные кристаллы сапфира и делали композитные материалы. В земных и в космических лабораториях человек создает новые материалы, более прочные, чем природные.

## КРИСТАЛЛ ОЖИВАЕТ

Вспомним снова путь, пройденный наукой о кристаллах. Прежде всего людей поразили природные многогранные формы. Века понадобились, пока в людском сознании уяснилось, что камни не рождаются готовыми из «небесного пламени», а растут. В XVII веке установили первые экспериментальные законы, начали первые опыты. Еще два с четвертью века — и к концу XIX века созревает идея о решетчатом строении кристаллов. Проходит еще три десятка лет — и в 1912 году опытом по дифракции

рентгеновских лучей в кристаллах доказана закономерность, правильность структуры кристаллов. В первую треть XX века на опыте изучено и доказано закономерное, периодическое строение всех известных кристаллических веществ. Кристалл с его стройными рядами атомов, колеблющихся около положений равновесия, окруженных со всех сторон правильными рядами таких же атомов, предстал перед исследователем во всем великолепии симметричного равновесия частиц.

Может ли быть что-либо более устойчивое, более незыблемое, чем этот строгий порядок? Тем более, что этот порядок, его симметрия и закономерность дали возможность предвидеть и рассчитать физические свойства кристалла.

И вдруг — брешь, слабое место в этом ровном строе частиц. В науку все яснее входит представление о дислокациях — краях оборванных или сдвинутых атомных плоскостей в кристалле. И не одна, не две, а миллионы таких линий пронизывают весь кристалл.

Почти одновременно возникает представление о *точечных дефектах* в кристалле. Оказывается, в кристалле далеко не все атомы находятся в своих положениях равновесия. Нередко атом как бы выпрыгивает, уходит со своего места, блуждает по решетке, протискиваясь между другими, застревая не на своем месте. В структуре возникают вакансии — пустые, незанятые атомные места. Чем выше температура, тем сильнее колеблются атомы около своих положений равновесия, тем легче нарушают они свой правильный строй. Например, в кристалле меди при температурах, близких к температуре плавления, имеется по одной вакансии на каждые 100 тысяч атомов. Сто тысяч — это означает, что если вы будете двигаться по атомному ряду, то примерно каждое сотое атомное место окажется пустым; это уже не мало: кристалл весь густо заполнен смещенными атомами и вакансиями.

Точечные дефекты — вакансии, смещенные атомы и всевозможные их сочетания, образующие более сложные дефекты, — легко возникают при всевозможных воздействиях на кристалл. Например, если

материал подвергается облучению потоком частиц высоких энергий, в нем неизменно рождается множество точечных дефектов. Это происходит с материалами, которые служат для конструкций ядерных реакторов или для аппаратов, летающих в космосе и встречающихся с потоками космических лучей. Быстрые частицы, влетающие в кристалл, выбивают атомы из их положений равновесия и создают множество нарушений в структуре. Известно, например, явление «распухания» урановых или графитовых стержней в ядерных реакторах: по истечении некоторого срока службы эти твердые кристаллические материалы постепенно увеличивают свой объем (уран, например, — вплоть до 30%). В чем дело? Это внутри кристалла создается множество вакансий, отчего кристалл расширяется, «распухает».

Ничтожные добавки атомов примеси к кристаллу могут резко изменить его электропроводность: эти атомы, нарушающие атомный порядок, служат препятствиями для частиц, несущих электрические заряды. Так меняют проводимость полупроводниковых кристаллов: вводят в кристалл дозированные количества известной примеси и получают требуемую величину проводимости.

Точечные дефекты могут сильно менять и другие свойства кристалла: его окраску, плотность.

И все эти дефекты — и точечные, и дислокации (и многие другие, о которых мы здесь говорить не будем) — не стоят в кристалле неподвижно. Они могут передвигаться в кристалле, даже быстро «бежать», встречаться друг с другом, взаимодействовать, особенно если как-то воздействовать на кристалл: — деформировать его, отжигать, облучать... И даже если оставить кристалл в покое, сам он не сразу обретет желанный покой; дефекты в нем будут перемещаться, стремясь прийти к состоянию наиболее устойчивого равновесия.

Дислокации малы, а точечные дефекты еще меньше. Следы дислокаций можно выявить методами травления или декорирования, для наблюдения точечных дефектов эти методы непригодны. В обычный световой микроскоп нельзя увидеть ни точечные дефекты, ни дислокации. Оптические микроскопы

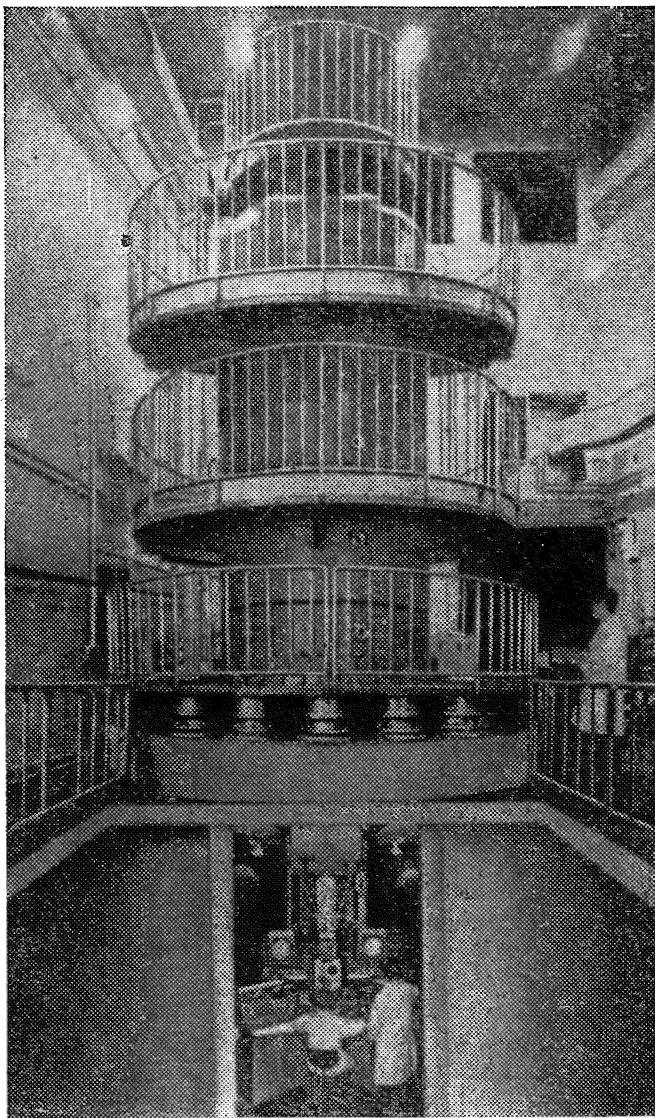


Рис. 112. Современный электронный микроскоп.

бессильны перед атомами и атомными рядами, потому что длина волны видимого света в тысячи раз больше, чем межуатомные расстояния в кристаллах.

Однако к середине XX века удалось преодолеть и этот барьер. В руках исследователей есть теперь электронный микроскоп. В нем доступные длины волн тем меньше, чем больше напряжение электрического поля, ускоряющего электроны, и эти длины доходят сейчас до ангстремов, т. е. они в десять тысяч раз меньше длины волны видимого света.

К сороковым годам нашего века пределом разрешения для электронного микроскопа было 15—20 ангстрем. А межуатомные расстояния у подавляющего

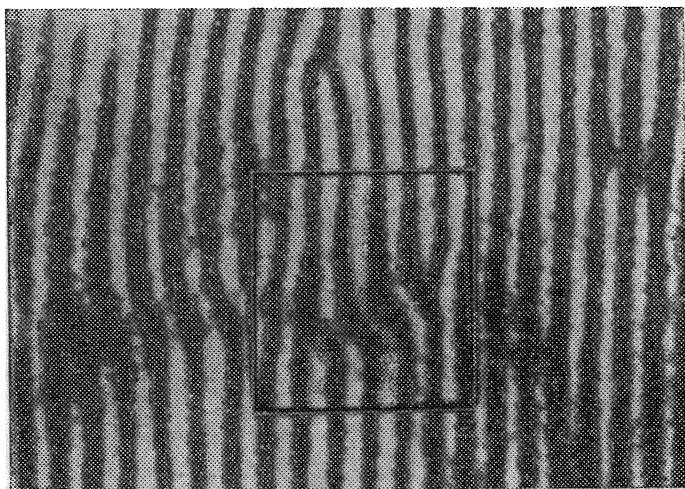


Рис. 113. Атомные плоскости в кристалле фталоцианина платины. Рамкой выделено то место, где атомные ряды изогнуты из-за наличия дислокаций.

большинства кристаллов (исследованных до того) составляют 3—5 ангстрем. Поэтому казалось, что нет надежды применить электронный микроскоп к наблюдению атомной структуры кристаллов.

Тем более поразительным оказался результат, полученный в пятидесятых годах, когда удалось исследовать кристаллы, в структуре которых межплоско-

стные расстояния очень велики, 12—18 ангстрем. Такие расстояния мог уже тогда разрешить электронный микроскоп. Перед глазами восхищенных исследователей предстала атомная структура: они увидели атомные плоскости кристалла (см., например, рис. 113). На такой фотографии видны продольные атомные ряды, но не видно поперечных, потому что расстояния между ними намного меньше того, что можно было тогда различить в микроскоп. Среди сотен фотографий, между тысячами и десятками тысяч атомных плоскостей воочию предстали оборванные атомные плоскости — те самые дислокации, которые были сначала предсказаны умозрительно, которыми объясняли пластическую деформацию кристаллов, следы которых наблюдали по фигурам травления.

Всего за два десятилетия, прошедшие с тех пор, возможности электронных микроскопов возросли и улучшились неизмеримо. Современный электронный микроскоп — это грандиозная конструкция высотой с четырехэтажный дом, оснащенная сложнейшим оборудованием, но зато возможности ее расширились так, что в наилучших, уникальных образцах электронных микроскопов удастся разглядеть объекты порядка ангстрема. Поэтому теперь видят уже чередование атомных плоскостей даже в кристаллах металлов, например в золоте, где межплоскостное расстояние составляет всего лишь 2,01 ангстрема. И там, в закономерном чередовании рядов и сеток, тоже видят обрывы и сдвиги плоскостей — дислокации в структуре. На самом пределе возможностей электронного микроскопа удастся уже различать и группы точечных дефектов.

Используя дифракцию электронного пучка, подобную дифракции рентгеновских лучей в кристаллах, удастся увидеть как бы тени дислокаций в глубине кристалла. Методом травления удавалось видеть следы дислокаций на поверхности кристалла. Методом декорирования удалось проникнуть вглубь кристалла, но при этом, осаждая на дислокации инородные частицы, ее лишили возможности двигаться. От этого недостатка свободен метод электронной микроскопии, здесь можно наблюдать дислокации в движении. В современном электронном микроскопе



Рис. 114. Линии дислокации в кристалле молибдена. Снято в электронном микроскопе.

исследователь кладет образец на столик микроскопа, слегка деформирует его, нагревает, вообще подвергает какому-либо воздействию — и с помощью специальной телевизионной системы видит на экране движение дислокаций в кристалле: одни ползут медленно, другие бегут со скоростью до сотен метров в секунду, они встречаются и сталкиваются друг с другом, размножаются или исчезают, образуют сложные клубки и переплетения. В строгом чередовании атомных плоскостей в кристалле все время идет движение, изменение, беспорядочная толкотня. Видно, как дислокации, наталкиваясь на скопления точечных дефектов, замедляют свой ход. Видно, как под влиянием электронного пучка в кристалле рождаются новые дефекты.

Эта «жизнь» кристалла, его атомный порядок и все нарушения этого порядка определяют свойства кристалла. И теперь уже исследователям удастся добиться того, чтобы дефекты в кристалле не метались беспорядочно, а маршировали по заказу, выстраивались так, как этого хочет человек, который таким способом изменяет свойства кристалла и управляет ими по своей воле.

---

В этой книге очень немного говорилось о приборах, с помощью которых исследуют кристаллы. На рис. 21 и на портрете Гаюи (стр. 35) изображен первый прибор, позволивший получать количественные характеристики кристалла: две линейки, скрепленные с транспортиром, — прикладной гониометр. Ныне он устарел и кажется наивным. Но в свое время, два века тому назад, он сыграл громадную роль: именно с тех пор, как смогли измерить углы кристаллов, характеризовать кристалл точными цифрами, дать ему количественную характеристику, именно с тех пор началась эпоха точного изучения кристаллов, а затем и их применения в технике.

Долгие годы поисков и открытий, от измерений внешней формы кристаллов в глубь, в тонкости их атомного строения. И теперь, в наши дни, исследователь, вооруженный мощными приборами (см. рис. 112), уже воочию видит атомные постройки и



атомные процессы внутри кристалла, знает его структуру и учится управлять свойствами кристаллов.

А поэтому неизмеримо возросло применение кристаллов в технике. От поисков природных красивейших многогранников человек перешел к выращиванию кристаллов на заводах, фабриках, в лабораториях, причем в лабораториях не только земных, но и космических. С каждым днем появляются новые кристаллы и познаются всё новые их свойства, широко применяемые в технике. А самое замечательное — это то, что человек научился управлять свойствами кристаллов, создавать кристаллы с заранее заданными свойствами, менять эти свойства по своему усмотрению, так, как ему надо.

При всех этих достижениях незыблемо ясно: свойства кристалла определяются его структурой, а структурой, в свою очередь, управляет симметрия.

## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие . . . . .	3
Начнем с начала . . . . .	5
Анизотропия свойств кристаллов . . . . .	8
Об углах между гранями кристаллов . . . . .	20
От внешней формы к внутренней структуре . . . . .	30
Несколько слов о симметрии . . . . .	39
Только тридцать два . . . . .	48
Тридцать два и двести тридцать . . . . .	59
Как определить вещество по форме его кристаллов . . . . .	72
Об атомной структуре кристаллов . . . . .	76
Плотные упаковки частиц в кристаллах . . . . .	83
Об оловянной чуме и о научном предвидении . . . . .	93
О защите от града, о вычислительных машинах и о кристаллах-родственниках . . . . .	98
Свойства полярной стрелки . . . . .	107
Принцип Кюри . . . . .	111
О том, как зарождалась промышленность пьезоэлектрических кристаллов . . . . .	119
О сегнетовой соли и о других «электрических кристаллах» . . . . .	125
Волны света в кристаллах . . . . .	135
Как применяют поляризованный свет . . . . .	144
Как управляют оптическими свойствами кристаллов . . . . .	151
О беспорядке в порядке . . . . .	157
Для роста кристалла нужен беспорядок . . . . .	163
Почем нынче дислокации? . . . . .	170
О прочности кристаллов . . . . .	178
Кристалл оживает . . . . .	182