

УДК (548.0+549):536.7

## ВАРИАНТНОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ГРАННОЙ СИСТЕМЫ КРИСТАЛЛА

© 2023 г. Л. А. Адмакин<sup>1</sup>, А. Л. Адмакин<sup>1,\*</sup><sup>1</sup>ООО “Международная ассоциация последипломного образования”, Санкт-Петербург, Россия\* E-mail: [admakin.leonid@yandex.ru](mailto:admakin.leonid@yandex.ru)

Поступила в редакцию 19.05.2022 г.

После доработки 05.07.2022 г.

Принята к публикации 29.07.2022 г.

Термодинамическими элементами гранной системы кристалла являются ретикулярные грани, разделенные на две однородные группы: базисные — систематические в гранной системе, и дополнительные, которые при росте кристалла сокращаются и исчезают. Дан анализ существующих методов оценки равновесия гранной системы и граней кристалла. Показано, что условие равновесия Гиббса для гранной системы, состоящей из базисных и дополнительных граней, не выполняется, оно справедливо лишь в случае базисного кристалла. Функциями интенсивных параметров гранной системы являются свободные координационные связи и температура. Давление не влияет на образование ретикулярных граней. Химические потенциалы компонентов кристалла инвариантны. Экстенсивными параметрами являются площади ретикулярных граней и энтропия. Выведена функция вариантности гранной системы. Разложением внутренних интенсивных параметров по выделенным группам граней получена расширенная форма условия Гиббса и показано, что базисные грани не влияют на равновесие кристалла, они инвариантны. Равновесие гранной системы определяется дополнительными гранями. Приведен пример расчета вариантности двух форм кристаллов циркона.

DOI: 10.31857/S0023476123020029, EDN: BPREJA

### ВВЕДЕНИЕ

Равновесие — особое состояние физико-химической системы, при котором функция интенсивных параметров обращается в ноль. В фазовой системе такой функцией является правило фаз Гиббса. Гранная система также является физико-химической системой. Она посредством своих граней участвует в химических реакциях, может расти и приходиться в состояние равновесия. Но эта система — особенная [1]. В ней химические потенциалы компонентов инвариантны, так как грани имеют идентичный состав, а функции внутренних интенсивных параметров выполняют свободные координационные связи. Однако для гранной системы, представленной совокупностью ретикулярных граней, не получено функции, подобной правилу фаз. Поэтому равновесие кристалла оценивается различными методами: методом Гиббса, геометрическим методом Кюри—Вульфа, молекулярно-кинетическим методом и методом “цепей сильных связей”. В этих методах используются различные параметры, хотя равновесие конкретного кристалла при заданных термодинамических параметрах единственное. Состояния равновесия гранной системы констатируются качественно, оценки являются точечными, тогда как кристалл может расти и из-

менять свою форму. Все это подтверждает несовершенство упомянутых методов оценки равновесия. В настоящей работе анализируются перечисленные выше методы и выводится правило вариантности как термодинамический метод, количественно характеризующий состояния гранной системы.

### СТРУКТУРНЫЕ ТИПЫ ГРАНЕЙ

Равновесие кристалла есть равновесие его ретикулярных граней. Это диктует их всесторонний анализ. Первое в кристаллографии разделение граней кристалла на типы было предложено Р.Ж. Гаюи [2]. Грани, которые появляются и исчезают одновременно в огранке кристалла, названы им *идентичными*. О. Браве [3] называл эти грани “*гранями одного рода*” и считал законом симметрии обязательность образования всех граней одного рода. Грани, различающиеся порядком узлов в кристаллической сетке, названы им *ретикулярными*. Браве, предвосхитив рентгеноструктурный анализ кристаллической структуры минералов, интуитивно ввел понятие *ретикулярной плотности*, характеризующее число узлов в единице поверхности грани,

положенное им в основу четырнадцати решеток, носящих его имя [4].

Бинарная систематика граней Браве однородная, так как ретикулярные грани различаются лишь ретикулярными плотностями и ориентировкой в координатных осях. Эта систематика вполне удовлетворяла потребности геометрической кристаллографии в терминологии гранных форм и сохранилась до настоящего времени. Разделял ретикулярные грани Дж.В. Гиббс [5], в его условии равновесия ( $\sum \sigma_i F_i = \min$  при  $v = 0$ ) площади  $F_i$  различных ретикулярных граней помечены индексом  $i$ . Последующий анализ равновесия и стабильности граней кристалла с точки зрения молекулярно-кинетической теории потребовал иного разделения граней на однородные группы. Так, И.Н. Странский [6, 7] различал грани по степени их гладкости и связывал этот признак с разными структурными направлениями в кристаллической сетке, а его ученик Б. Хонигман [8] выделил три группы граней: *G-грань*, или повторимо растущие с зеркально гладкой поверхностью, *W-грань*, или повторимо растущие с более или менее ясно выраженной шероховатостью, *V-грань*, или неправильно огрубленные, несовершенные.

Затем П. Хартман и У.Дж. Пердок [9] предложили свою систематику граней. С учетом анализа кристаллических сеток они приняли за основу то, что огранка кристалла определяется цепями сильных связей. Эффективный вектор такой цепи был назван “вектором цепи связи”, или *PBC*-вектором. Грани кристалла ими разделены на три группы: *F-грань*, параллельные двум *PBC*-векторам; *S-грань*, параллельные лишь одному *PBC*-вектору, и *K-грань*, не параллельные ни одному *PBC*-вектору. Недостатком обоих способов разделения граней является то, что они основаны на морфологических и геометрических понятиях, что делает невозможным придать таким граням термодинамический смысл и рассматривать их площади в качестве экстенсивных термодинамических параметров гранной системы.

Основным требованием к систематике должна быть легкая диагностика типов граней и они должны характеризоваться собственными парциальными свободными энергиями.

*Принятая систематика ретикулярных граней.* В гранных системах равномерными являются две группы ретикулярных граней:

- базисные ретикулярные грани (*b-грань*),
- дополнительные ретикулярные грани (*s-грань*).

Дополнительные ретикулярные грани, в свою очередь, распадаются на две подгруппы:

- реберные ретикулярные грани;
- вершинные ретикулярные грани.

Реберные грани проходят по системам параллельных узловых рядов одинаковых индексов, образованных отступающими (по Гаюи) рядами элементарных ячеек, вершинные – по системам вершин элементарных ячеек. Такое разделение ретикулярных граней имеет важное значение, так как отчасти раскрывает термодинамическую информацию богатого содержания.

*Базисные ретикулярные грани (b-грань)* – систематические элементы гранной системы, образованные соответствующими гранями элементарной ячейки {100} и имеющие те же миллеровские индексы, что делает эту группу инвариантной в границах устойчивости кристалла. Эти грани характеризуются наибольшими ретикулярными плотностями. Число *b*-граней в гранной системе определяется сингонией. Простая гранная система кристалла кубической сингонии характеризуется одной ретикулярной гранью, хотя в гранной форме возможны несколько идентичных граней, например в некоторых кристаллах алмаза [10]. Такая гранная форма растет по трансляционно-переносному механизму.

Базисная форма кристалла стабильна в границах устойчивости кристалла, характеризуется трансляционной симметрией и растет с сохранением индексов граней, т.е. выполняется перспективно-аффинное преобразование. Термодинамические свойства этих граней, из числа которых основными являются наибольшие ретикулярные плотности и, соответственно, наименьшие величины парциальной свободной энергии, делают базисные гранные системы устойчивыми в границах стабильности кристалла. В соответствии с кинетическим уравнением Аррениуса, определяющим зависимость коэффициента скорости химической реакции от температуры и аррениусовской энергии активации, эти ретикулярные грани характеризуются наименьшими в гранной системе скоростями роста.

*Дополнительные ретикулярные грани (s-грань).* Это обширная группа ретикулярных граней, имеющих индексы простых форм  $\{hkl\}$  и  $\{hkl\}$ , плоскости которых ориентированы под различными углами к базисным ретикулярным граням. Дополнительные ретикулярные грани численно *перемежные* в гранной системе. В процессе роста кристалла их площади сокращаются и исчезают. В.Н. Лодочников писал: “при росте кристаллов более важные грани пожирают в процессе роста менее важные, вследствие чего на крупных кристаллах наблюдается меньшее число граней” ([11], стр. 744). Дополнительные ретикулярные грани характеризуются меньшими относительно базисных граней ретикулярными плотностями и, соответственно, большими величинами парциальной свободной энергии. Поэтому согласно с тем же уравнением Аррениуса эти грани характе-

ризируются относительно базисных граней наибольшими коэффициентами скоростей роста. Важнейшим свойством этих граней является способность сокращаться и исчезать при росте кристалла, что делает ретикулярные грани этой группы *переменными элементами* гранной системы. В результате гранная система, состоящая из базисных и дополнительных ретикулярных граней, при росте кристалла освобождается от дополнительных граней и превращается в базисную гранную систему. Следовательно, площади дополнительных ретикулярных граней являются *независимыми термодинамическими параметрами*.

Дополнительные ретикулярные грани ассоциируют с базисными гранями, и такие гранные системы являются гетерогенными, *bs*-гранными системами. Отметим, что *bs*-гранная система представлена двумя структурно различными ретикулярными гранями, из которых *b*-ретикулярные грани базисные, соответственно меньшими аррениусовскими энергиями активации и скоростями роста, чем определяется неравновесное состояние гетерогенной гранной системы кристалла.

Ретикулярные грани каждой из этих групп ведут себя однородно при росте кристалла, именно базисные ретикулярные грани могут только расти или находиться в равновесии. Дополнительные ретикулярные грани лишь сокращаются и исчезают. С исчезновением дополнительных ретикулярных граней остается *b*-кристалл.

Растворение разрушает гранную систему. Структурно однородные грани превращаются в однородную ксеноморфную поверхность с собственной величиной поверхностного натяжения. Кристалл исчезает, превратившись в кристаллическое тело с произвольной поверхностью, в котором визуально могут различаться прежние ретикулярные грани как реликтовые формы гранной поверхности.

### ПРИНЯТЫЕ В ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИИ МЕТОДЫ ОЦЕНКИ РАВНОВЕСИЯ КРИСТАЛЛОВ

В теории химических реакций равновесие — основополагающее понятие состояния системы. Не много можно сказать о состоянии физико-химической системы, не определив ее равновесия. Теория равновесия гетерогенных фазовых систем начинается свою историю с классической работы Дж. В. Гиббса “О равновесии гетерогенных веществ” (1876–1878 гг.) [5] и основывается на введенных им понятиях химических потенциалов компонентов и выведенном правиле фаз, известном как правило фаз Гиббса. Правило фаз определяет вариантность фазовой системы и имеет вид

$$f = k + 2 - r, \quad (1)$$

где  $f$  — число степеней свободы,  $k$  — число компонентов в системе (внутренние интенсивные параметры),  $2$  — число внешних интенсивных параметров ( $T + p$ ),  $r$  — число действительных фаз (внутренние интенсивные параметры),  $T$  — абсолютная температура,  $p$  — давление.

В функции (1) интенсивные параметры — независимые термодинамические переменные, легко определяемые, что делает количественное установление вариантности фазовой системы простым в приложении к конкретным системам.

Кристалл — иное образование. Это однородное кристаллическое вещество, ограниченное системой ретикулярных граней, характеризующихся собственными ретикулярными плотностями и, соответственно, собственными величинами парциальных свободных энергий. Совокупность ретикулярных граней представляет собой гранную систему, в которой нет элементов симметрии, кроме трансляционной/переносной симметрии. Гранная система характеризуется набором собственных термодинамических параметров [1]. В химических реакциях кристалл взаимодействует со средой своими ретикулярными гранями. Таким образом, ретикулярные грани являются аналогами фаз фазовой системы, а гранная система — аналогом фазовой системы. Предложено несколько методов оценки равновесия гранной системы. Рассмотрим эти методы.

*Метод Гиббса* — наиболее широко используемый метод определения равновесия кристаллов. Создав теорию гетерогенных фазовых систем, Дж. В. Гиббс [5] в рамках этой теории не мог оставить без рассмотрения проблему равновесия кристаллов. Он осознавал, что кристалл, являясь однородным кристаллическим веществом, не представляет собой фазу, но является особой системой, термодинамическими экстенсивными параметрами которой являются площади граней. Поэтому равновесие кристалла Гиббс [5] рассмотрел в рамках капиллярной теории и вывел условие равновесия кристалла, отличное от фазового равновесия:

$$\sum \sigma_i F_i = \min \quad \text{при} \quad V = \text{const}, \quad (2)$$

где  $\sigma_i$  — поверхностное натяжение грани,  $F_i$  — площадь грани,  $V$  — объем кристалла.

Поверхностное натяжение является константой каждой ретикулярной грани. Однако ретикулярные грани, площади которых учитываются как экстенсивные параметры в условии равновесия, записываются как формы одного рода. Совокупность ретикулярных граней гранной системы представляется, таким образом, однородной. Поэтому Гиббсом не было получено функции вариантности кристалла, подобной его знаменитому правилу фаз. Он указал лишь условие минимума свободной поверхностной энергии как точечного

равновесного состояния гранной системы. Однако гранная система при заданных условиях взаимодействует с окружающей средой, при этом одни ретикулярные грани могут лишь расти или находиться в равновесии, другие — сокращаться и исчезать. Разное термодинамическое поведение ретикулярных граней гранной системы характеризует ее как неоднородную/гетерогенную, и эта особенность Гиббсом не учитывалась. Чтобы выяснить причину и влияние этой особенности на равновесие гранной системы, проведем тщательный анализ выделенных групп ретикулярных граней.

В гранной системе все ретикулярные грани имеют идентичный химический состав, но различаются кристаллическими сетками, т.е. структурно различны. Это позволяет рассматривать ретикулярные грани разной ретикулярной плотности как аналоги полиморфных фаз [12], а их площади — как экстенсивные параметры гранной системы. Продолжая аналогии, нетрудно прийти к заключению, что термодинамическими аналогами компонентов фазовой системы являются *ненасыщенные координационные связи* ретикулярных граней, каждая из которых характеризуется собственной величиной парциальной свободной энергии или поверхностным натяжением. Следовательно, в гранной системе столько ненасыщенных координационных связей, сколько в ней ретикулярных граней, и в условии равновесия Гиббса ничто не противоречит однородности гранной системы. Однородными представляются ретикулярные грани в систематике О. Браве [3].

В действительности гранная система неоднородна (кроме кубических кристаллов), в ней ретикулярные грани разделяются на базисные и дополнительные. Грани каждой из этих групп однородны. Гранная система, состоящая из совокупности таких граней, гетерогенная, в ней базисные ретикулярные грани инвариантны, стабильны в границах устойчивости кристалла и имеют наименьшие скорости роста. Являясь систематическими, базисные грани появляются первыми при образовании кристалла, т.е. являются *первичными*. Они обусловлены гранями элементарной ячейки, соответствующей трансляционной/переносной симметрии.

Дополнительные грани имеют иные миллеровские индексы  $\{0hk\}$ ,  $\{hkl\}$ , характеризуются наименьшими ретикулярными плотностями и, соответственно, наибольшими парциальными свободными энергиями и скоростями роста; при росте кристалла они сокращаются и исчезают. Поскольку наиболее устойчива система с наименьшей величиной свободной энергии, любой процесс, идущий с сокращением поверхности, будет самопроизвольным [13], необратимым. Таким образом, эти грани являются *вариантными*

элементами гранной системы, в которой могут наступать, подобно фазовой системе, нон-, моно- и дивариантные равновесия [14]. Эта важная особенность гранной системы не вытекает из условия равновесия Гиббса.

Разложим условие Гиббса (1) по группам ретикулярных граней:

$$\sum \sigma_b F_b + \sum \sigma_s F_s = \min \quad \text{при} \quad V = \text{const}, \quad (3)$$

где  $b$  и  $s$  — индексы базисных и дополнительных граней соответственно.

В этой форме функция минимума свободной энергии Гиббса представлена в виде суммы поверхностных энергий базисных и дополнительных ретикулярных граней:

—  $\sum \sigma_b F_b$  — свободная энергия базисных ретикулярных граней;

—  $\sum \sigma_s F_s$  — свободная энергия дополнительных ретикулярных граней.

В условии (3) базисные и дополнительные грани полярны в том отношении, что при росте кристалла первые только растут или находятся в равновесии, а вторые сокращаются и исчезают. Скорости изменения площадей запишутся как

$$dF_b/dt = v_b,$$

$$dF_s/dt = v_s.$$

Так как базисные грани характеризуются наибольшими ретикулярными плотностями относительно дополнительных граней и, соответственно, наименьшими значениями парциальной свободной энергии, для  $bs$ -гранной системы всегда выполняется условие

$$v_s > v_b, \quad (4)$$

или в другой записи

$$v_s/v_b > 1. \quad (4a)$$

Неравенство (4), как и его аналог (4a), является критерием необратимости самопроизвольного изменения  $bs$ -гранной системы при росте кристалла.

Пусть имеем кристалл с площадью базисных граней  $F_b$  и площадями  $F_{s1}$ ,  $F_{s2}$ ,  $F_{s3}$ ,  $F_{s4}$  дополнительных ретикулярных граней (рис. 1). Примем, что в однородной среде площади изменяются по линейному закону. Тогда

— для базисных граней

$$F_{bj} = F_{bj}^0 + t \operatorname{tg} \varphi_{bj}; \quad (5)$$

— для дополнительных граней

$$F_{si} = F_{si}^0 - t \operatorname{tg} \varphi_{si}, \quad (6)$$

где  $F_{bj}^0$  и  $F_{si}^0$  — соответственно площади базисных и дополнительных граней в исходный момент вре-

мени. Из функций (5) и (6) дифференцированием определяются скорости изменения площадей:

— для базисных граней

$$dF_{bj}/dt = v_{bj} = \operatorname{tg} \varphi_{bj}, \quad (5a)$$

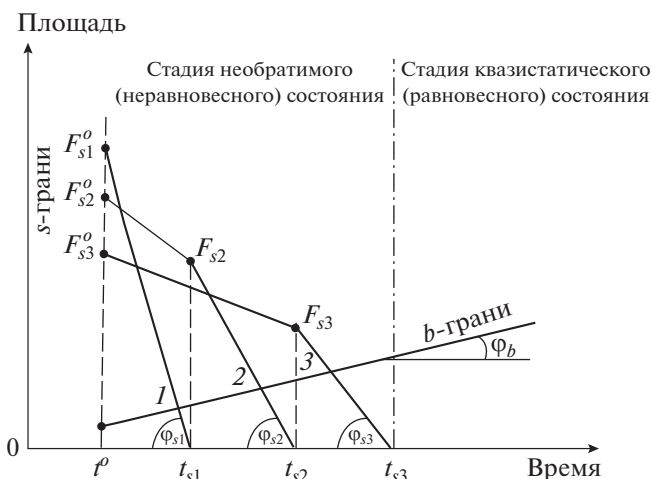
— для дополнительных граней

$$dF_{si}/dt = v_{si} = -\operatorname{tg} \varphi_{si}. \quad (6a)$$

Соотношение (5a) показывает, что площади базисных граней растут со скоростью  $\operatorname{tg} \varphi_{bj}$  во времени, так как  $\operatorname{tg} \varphi_{bj}$  положителен в первом тригонометрическом квадранте. В соотношении (6a) имеем иное. Здесь дополнительные грани изменяются со скоростью  $-\operatorname{tg} \varphi_{si}$ . Это означает, что  $(-\operatorname{tg} \varphi_{si})$  — функция тригонометрическая, а не просто число и находится во втором квадранте, о чем свидетельствует знак минус. Наклон дополнительных граней в этом квадранте полярный относительно наклона базисных граней. Следовательно, если базисные грани, находясь в первом квадранте, могут расти со временем, то дополнительные грани второго квадранта могут лишь сокращаться в координате времени, при этом значение угла  $\varphi_{si}$  остается неизменно положительным. Знаки “+” или “−” перед тангенсом указывают, что треки изменения площадей  $b$ - и  $s$ -граней ориентированы противоположно друг относительно друга. В данном случае это означает, что, если грань с положительным тангенсом растет, то другая грань с отрицательным тангенсом должна сокращаться, что демонстрирует рис. 1. Величины скоростей остаются постоянными, поэтому отношение (4a) всегда выполняется.

Треки, отражающие изменения площадей базисных и дополнительных граней во времени, вследствие их полярности пересекаются, и это осуществляется для разных дополнительных граней в разные моменты времени (рис. 1). Стили изменения площадей этих граней определяются разными знаками: базисных как систематически растущих (знаки в (5a) положительны), дополнительных как систематически сокращающихся и исчезающих при росте (знаки в (6a) отрицательны), причем всегда выполняется условие  $v_b < v_s$ , поэтому  $bs$ -гранная система с исчезновением  $s$ -граней самопроизвольно и необратимо превращается в  $b$ -гранную систему.

При точечной оценке по методу Гиббса (2) функция  $\sum \sigma_i F_i = \min$  при  $V = \text{const}$  проявляется как однородная, так как нет разделения граней на группы. Кроме того, при  $V = \text{const}$  площади ретикулярных и дополнительных граней как функции (5) и (6) изменяются полярно. Одновременный независимый рост  $b$ -граней и сокращение  $s$ -граней делают  $bs$ -гранную систему неравновесной, и минимума свободной энергии гранной системы нет — условие равновесия Гиббса (2) не вы-



**Рис. 1.** Схема изменения площадей базисных и дополнительных ретикулярных граней при росте кристалла:  $F_{si}^0$  — исходные площади дополнительных граней;  $F_{si}$  — текущие площади дополнительных граней; (1, 2, 3) — точки равных площадей базисных и дополнительных граней;  $F_{si}^0 - t_{si}$  — треки изменения площадей дополнительных граней со временем;  $F_{si}^0 - F_{si}$  — треки дополнительных площадей до исчезновения предшествующей грани;  $F_{si} - t_{si}$  — треки дополнительных площадей до исчезновения каждой грани; штрихпунктирная линия — граница между гетерогенными  $bs$ -гранными системами необратимого (неравновесного) состояния и  $b$ -гранными системами квазистатического (равновесного) состояния;  $\operatorname{tg} \varphi_{si}$  и  $\operatorname{tg} \varphi_b$  — модули скорости сокращения дополнительных граней и модуль скорости роста базисных граней соответственно.

полняется. На это впервые обратил внимание Н.Н. Шефтал [15], отметивший, что “уравнение относится к равновесию, а кристалл в равновесной форме все же вырастает” (стр. 36), но не дал объяснения этому явлению. Теперь оно получено.

Число базисных граней в кристалле постоянное. Как инвариант гранной системы эти грани сохраняют миллеровские индексы при росте кристалла, т.е. характеризуются трансляционной/переносной симметрией. Число дополнительных граней, наоборот, переменное. Эти грани сокращаются и исчезают при росте кристалла, который в итоге принимает базисную форму. Таким образом,  $bs$ -гранная система, состоящая из базисных и дополнительных граней, неравновесная. При росте кристалла она самопроизвольно и необратимо преобразуется в  $b$ -гранную систему. Из условия равновесия Гиббса (2) это не следует.

Если  $bs$ -гранная система эволюционирует необратимо в направлении  $b$ -гранной системы, то  $b$ -гранная система развивается иначе. Так как

миллеровские индексы базисных граней инвариантны,  $b$ -гранная система однородная и характеризуется трансляционной/переносной симметрией, оставаясь стабильной в границах устойчивости кристалла. В этом единственном случае условие равновесия Гиббса выполняется:

$$\sum \sigma_{bi} F_{bi} = \min \quad \text{при} \quad V_b = \text{const.} \quad (7)$$

Равновесие  $b$ -гранной системы особенное. Состояние, описываемое условием (7), обратимое, *квазистатическое*, а соответствующее ему равновесие называется *квазистатическим равновесием* [16]. Находясь в квазистатическом состоянии, такой кристалл может обратимо расти до крупных размеров, примером являются известные гигантские призматически-пирамидальные кристаллы кварца [17]. Лишь для базисной гранной системы, которая однородна, метод Гиббса справедлив.

**Геометрический метод.** П. Кюри [18] рассматривал равновесие кристалла по существу методом Гиббса. Аналогичным путем шел Г.В. Вульф [19], придав этому методу известную геометрическую интерпретацию, получившую практическое применение и дальнейшее развитие [20, 21]. Идея Вульфа состояла в простом представлении парциальной свободной энергии граней векторами, опущенными нормально к граням и исходящими из одной точки внутри кристалла. Образуется многогранник, который рассматривается равновесным. Модифицированным способом выбирается так называемая *примитивная ячейка Вигнера–Зейтца* [22], имеющая наименьший объем. Равновесными являются лишь примитивные ячейки, состоящие из базисных ретикулярных граней. Если таким же путем построить многогранник  $bs$ -гранной системы, этот многогранник будет неравновесным, а его форма – изменчивой при росте. Таким образом, геометрический метод не решает проблему равновесия, если кристалл содержит базисные и дополнительные ретикулярные грани.

**Молекулярно-кинетический метод.** Проблема равновесия кристалла может решаться также на молекулярно-атомном уровне, в котором рассматривается взаимодействие отдельной частицы (атома, молекулы) среды с поверхностью грани кристалла. Такой способ близок к первым статистическим исследованиям, на узость которых указывал Дж.В. Гиббс [5]. Молекулярно-кинетический метод был впервые изложен в работах В. Коссея [23] и И.Н. Странского [6], исследовавших равновесие грани расчетом энергии отрыва частицы от ее поверхности. Авторы полагали, что, если свободная энергия частицы меньше энергии отрыва, она прикрепляется к поверхности грани, занимая узел сетки ионного кристалла, а если энергия больше энергии отрыва, частица

возвращается в свою среду. Авторы разрабатывали этот способ на примере лишь кубического кристалла NaCl. Вместе с тем сложность применения метода возрастает с понижением симметрии и с возрастанием сложности химического состава кристалла. К таким кристаллам, особенно к силикатам, он практически неприменим. Б. Хонигман [8], учитывая это, подчеркивал, что проблеме роста и равновесия кристалла следует сводить к условию равновесия Гиббса, которое, как показано выше, выполняется лишь в  $b$ -кристалле, что является тривиальным, так как простые базисные кристаллы всегда равновесны.

**Метод цепей сильных связей.** Предложен П. Хартманом и У. Дж. Пердоком [9]. Авторы приняли за основу, что гранная форма кристалла определяется *цепями сильных связей*, а эффективный период каждого вида цепи связи рассматривается в качестве *вектора цепи связи*, или *PBC-вектора*. Несмотря на сложности применения этого метода к сложным кристаллам, ими сделан шаг вперед в разделении ретикулярных граней на типы с помощью PBC-векторов. Выделяются три группы граней кристалла:

- $F$ -грани, или плоские грани, проходящие параллельно двум PBC-векторам;
- $S$ -грани, или ступенчатые грани, плоскости которых параллельны только одному PBC-вектору;
- $K$ -грани, или вершинные грани, плоскости которых проходят по вершинам углов элементарных ячеек и не параллельны ни одному PBC-вектору.

Присутствие этих граней в гранной системе зависит от сингонии кристалла. Например, в кристалле кубической сингонии имеются лишь  $F$ -грани, в кристаллах средней категории добавляются  $S$ -грани, в кристаллах низшей сингонии участвуют все три группы граней. Эта систематика граней однородна, так как она не предполагает разделения ретикулярных граней на однородные группы, поэтому невозможно охарактеризовать состояние гранной системы сложных кристаллов. Этот метод не решает противоречия, отмеченного Н.Н. Шефталем [15].

## ВАРИАНТНОСТЬ ГРАННОЙ СИСТЕМЫ КРИСТАЛЛА

Вариантность – термодинамическое понятие, количественно характеризующее равновесие и термодинамическую степень свободы физико-химической системы. Для гранной системы вариантность представляет собой функцию равновесия ретикулярных граней и гранной системы в целом в зависимости от соотношения интенсивных параметров. При заданном соотношении интенсивных параметров определяется конкретный вид гранного равновесия. В основе метода вари-

антности лежит понятие гранной системы, термодинамическими элементами которой являются ретикулярные грани. При этом идентичные грани являются образцами соответствующих ретикулярных граней.

Внутренними интенсивными элементами гранной системы являются некомпенсированные координационные связи, которые определяют поверхностные потенциалы ретикулярных граней гранной системы. Мерой потенциалов ретикулярных граней является парциальная свободная поверхностная энергия. Каждая ретикулярная грань характеризуется собственной величиной парциальной свободной энергии. Разложением гранной системы на базисные и дополнительные ретикулярные грани констатируется инвариантность химических потенциалов компонентов, которые не влияют на равновесие кристалла. Внешним интенсивным параметром в гранной системе является температура, давление не влияет на образование граней. Внутренними экстенсивными параметрами являются площади ретикулярных граней. Экстенсивным параметром является также энтропия ретикулярных граней. Эти параметры определяют стиль изменения граней разных групп: базисные грани растут или находятся в состоянии равновесия, дополнительные, напротив, сокращаются и исчезают. Обратимся к выводу и анализу вариантности гранной системы.

Гранная система любого кристалла характеризуется собственным максимальным числом ретикулярных граней ( $\psi$ ), являющимся ее константой. Такой многогранник назовем *максимальным многогранником*. Число действительных ретикулярных граней кристалла  $F_i$  — величина переменная. Эти грани образуют *действительный многогранник*. Полная площадь поверхности гранной системы кристалла

$$\sum_{i=1}^{\psi} F_i = F$$

или в относительных величинах

$$\sum_{i=1}^{\psi} \frac{F_i}{F} = \sum_{i=1}^{\psi} g_i = 1, \quad (8)$$

где  $F_i$  — площадь ретикулярной грани,  $F$  — площадь гранной системы,  $g_i$  — доля площади ретикулярной грани  $i$  в общей площади максимального многогранника.

Из того факта, что  $\psi = \text{const}$ , для одной ретикулярной грани может быть задано  $(\psi - 1)$  значений величины  $g_i$ , так как равенство (8) — тождество. Соответственно, для всей гранной системы, состоящей из  $\chi$  ретикулярных граней, получаем  $(\psi - 1)\chi$ . Однако не все из этих параметров могут изменяться произвольно, так как в состоянии равновесия часть граней связана между собой

уравнениями, которые задаются вполне определенными соотношениями ретикулярных площадей  $F_i/F_j$ . Для попарно связанных ретикулярных граней может быть составлено  $(\chi - 1)$  независимых уравнений. Число таких уравнений для гранной системы составит  $(\chi - 1)\psi$ . Тогда число независимых переменных определится как

$$(\psi - 1)\chi - (\chi - 1)\psi = \psi - \chi.$$

Обозначив левую часть этого выражения индексом  $v$ , получим

$$v = \psi - \chi. \quad (9)$$

Уравнение (9) содержит независимые переменные, обусловленные внутренними интенсивными ( $\psi$ ) параметрами гранной системы. Так как внешние параметры в это уравнение не входят, гранная система в этом состоянии является закрытой. Чтобы придать (9) общую форму, необходимо учесть внешние интенсивные параметры. Для гранной системы внешним параметром является температура, давление не влияет на образование граней. Тогда полное число независимых переменных гранной системы определится как

$$v = \psi + 1 - \chi. \quad (10)$$

В соотношении (10) содержится  $\psi + 1$  внешних и внутренних интенсивных параметров гранной системы и  $\chi$  интенсивных параметров действительной гранной системы. Параметр  $\psi$  обусловлен вариациями внутренних интенсивных параметров. 1 — число независимых внешних интенсивных параметров, представленных в гранной системе температурой, изменение которой обуславливает появление одной дополнительной ретикулярной грани. В любой гранной системе такая грань единственная, и она может быть названа термической. Так как давление не влияет на образование ретикулярных граней, оно в функции вариантности (10) не учитывается. Этим функция (10) формально отличается от функции правила фаз Гиббса (1), и это вполне очевидно, поскольку в гранной системе ретикулярные грани являются аналогами фаз фазовой системы при инвариантности давления. Например, в кристалле кубической сингонии ретикулярная грань куба влечет один интенсивный внутренний параметр. Но допускается притупление вершин с образованием октаэдрической ретикулярной грани. Последняя появляется не случайно, но обусловлена вариацией температуры. Эта грань термическая, дополнительная в гранной системе. Она сообщает кубическому кристаллу дополнительно одну степень свободы, и ее интенсивные параметры должны учитываться в  $\psi$  и  $\chi$ . Это показывает, что в отличие от простого содержания функции правила фаз Гиббса, в гранной системе функция вариантности несколько осложняется. Это естественно, так как гранная система специфическая, не тождественная фазовой системе.

Функция (10) определяет число независимых интенсивных параметров, или степеней свободы гранной системы, и может быть названа *правилом вариантности гранной системы кристалла*, а символ  $v$  — *вариантность*. Тогда при равновесии  $v = 0$ , из (10) следует

$$\chi_{\max} = \psi + 1, \quad (11)$$

$$\text{при } T = \text{const} \quad \chi'_{\max} = \psi. \quad (12)$$

Равенство (11) учитывает вариацию внешнего интенсивного параметра — температуры  $T$ . Так, например, в кубическом кристалле  $\psi = 1$ . При вариации температуры происходит притупление вершин куба октаэдрической гранью. Гранная система становится кубо-октаэдрической с  $\chi_{\max} = 2$ .

Равенство (12) определяет  $\psi$  как максимально возможное в гранной системе данного кристалла число ретикулярных граней, базисных и дополнительных, при условии замкнутости гранной системы ( $T = \text{const}$ ), в закрытой системе к гранной системе добавляется термическая грань согласно (11). Так как каждая ретикулярная грань несет один интенсивный параметр, следовательно, любая гранная система характеризуется собственным максимальным числом ( $\psi$ ) независимых интенсивных параметров и, соответственно, таким же числом ретикулярных граней. Это число является термодинамической константой кристалла. Подчеркнем, что каждый интенсивный параметр, входящий в уравнение (10), имеет собственного носителя, каковым является индивидуальная ретикулярная грань. Поэтому каково в гранной системе максимальное число ретикулярных граней  $\psi$ , столько же в ней внутренних интенсивных параметров — парциальных свободных энергий. Соответственно, сколько в кристалле ретикулярных граней, столько в действительной гранной системе интенсивных внутренних параметров. И это очевидно, так как каждая ретикулярная грань является носителем собственного интенсивного параметра. Не является исключением и температура, вариация которой порождает образование термической ретикулярной грани. Скажем конкретнее, что каждый интенсивный параметр гранной системы, а это ретикулярные грани, несет интенсивный параметр собственной величины, и никакого иного понимания быть не должно.

Функция (10) неоднородна, так как содержит в качестве независимых переменных внутренние интенсивные параметры, связанные с базисными и дополнительными ретикулярными гранями, ведущими себя диаметрально противоположно при росте кристалла, что в явном виде не отражено. Дж.В. Гиббсом [5] этот факт не учитывался, тем самым допущена в предложенном им условии равновесия неточность. Покажем это. Для этого представим гетерогенную функцию (10) в виде

однородных составляющих по независимым интенсивным параметрам базисных и дополнительных ретикулярных граней, соответственно, получаем

$$v = (\psi_b + \psi_s) + 1 - (\chi_b + \chi_s), \quad (13)$$

$$\text{при } T = \text{const} \quad n = (\psi_b + \psi_s) - (\chi_b + \chi_s). \quad (14)$$

Функция (14) — источник обширного термодинамического содержания, чем не является уравнение (10). Особый интерес представляет случай, когда в гранной системе исчезают дополнительные ретикулярные грани, т.е.  $\chi_s = \psi_s = 0$ . Тогда из (14) получаем

$$v = \psi_b - \chi_b. \quad (15)$$

Так как базисные грани инвариантны, т.е.  $\psi_b - \chi_b = 0$ , из (15) следует

$$v = 0. \quad (16)$$

Таким образом, гранная система, состоящая из базисных ретикулярных граней, равновесна независимо от типа кристалла и его сингонии. Такие кристаллы устойчивы в границах стабильности кристалла, следовательно, могут встречаться в разных обстановках. Теперь понятно, почему в кубической форме гранной системы появляется одна степень свободы, обусловленная дополнительной октаэдрической ретикулярной гранью, так как всегда  $\psi_b = \chi_b$ .

Базисные грани не влияют на вариантность гранной системы, их можно назвать *индифферентными*. В этом случае функция (13) принимает вид:

$$v_s = \psi_s + 1 - \chi_s, \quad (16)$$

$$\text{при } T = \text{const} \quad v_s = \psi_s - \chi_s. \quad (17)$$

Дополнительные грани при росте кристалла исчезают, поэтому  $bs$ -гранная система превращается в инвариантную  $b$ -гранную систему, существование которой квазистатическое, обратимое. Такая гранная система равновесна и содержит систематическое число ретикулярных граней, стабильных в границах устойчивости кристалла.

В качестве примера рассмотрим кристалл циркона  $\text{ZrSiO}_4$ . Циркон — акцессорный минерал магматических и метаморфических пород. Сингония тетрагональная, вид симметрии дитетрагонально-дипирамидальный:  $L^4 4L^2 5PC$ . Распределение ретикулярных граней:

— базисные грани:  $\{100\}$  тетрагональной призмы,  $\{111\}$  тетрагональной дипирамиды;

— дополнительные грани:  $\{110\}$  тетрагональной призмы,  $\{331\}$  тетрагональной дипирамиды,  $\{311\}$  дитетрагональной дипирамиды.

Для определения вариантности воспользуемся соотношениями (13) и (14). Имеем  $\psi = \psi_b + \psi_s = (2+3) = 5$ . Наиболее обычные кристаллы циркона представлены в двух формах:

– {100}, {111} и {110},

вариантность  $v = (2 + 3) + 1 - (2 + 1) = 3$ ,

при  $T = \text{const}$   $v' = (2 + 3) - (2 + 1) = 2$ .

– {100} и {111},

вариантность  $v = (2 + 3) + 1 - (2 + 0) = 4$ ,

при  $T = \text{const}$   $v' = (2 + 3) - (2 + 0) = 3$ .

Кристалл второй формы характеризуется более высокой вариантностью. Оба кристалла неравновесные, и эта неравновесность определяется дополнительными гранями. Если дополнительные грани исчезают, то для первого кристалла  $v = 1$ ,  $v' = 0$ , для второго –  $v = 1$ ,  $v' = 0$ , что и следовало ожидать.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кристалл участвует в химических реакциях совокупностью своих граней, может расти и приходиться в состоянии химического равновесия. Однако гранная система специфическая, ее состояние отличается от состояния фазовой системы, но в геометрической кристаллографии функции, подобной правилу фаз Гиббса, ранее не было получено. Критически проанализированы применяемые для оценки равновесия кристалла методы, основанные на разных принципах, которые, однако, не удовлетворяют условиям равновесия. Выведена функция вариантности, связывающая внутренние и внешние интенсивные параметры гранной системы. В основу ее анализа положено разложение внутренних интенсивных параметров по группам базисных и дополнительных ретикулярных граней. Эти группы граней в отношении свойств гетерогенны и полярны, но каждая из групп однородная. Это определяет их стиль изменения гранной системы при росте кристалла. Базисные грани – систематические в гранной системе любого кристалла. Они могут расти или находиться в равновесии при росте кристалла и являются инвариантными в гранной системе. Дополнительные грани, напротив, переменные; они сокращаются и исчезают. Гранная система, состоящая из базисных и дополнительных граней, неравновесная, процессы ее изменения необратимы. При росте кристалла она последовательно освобождается от дополнительных граней и становится базисной гранной системой. Получен критерий необратимости ( $v_s/v_b > 1$ )  $bs$ -гранной системы кристалла. Базисная гранная система характеризуется квазистатическим состоянием и

равновесна при разных условиях в границах устойчивости кристалла.

Создан термодинамический метод оценки и анализа состояния и равновесия гранной системы кристалла. Теперь геометрическая кристаллография оснащена функцией термодинамической вариантности и вправе рассматриваться как физическая дисциплина.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Адмакин Л.А., Трубочёв А.И. // Кулагинские чтения: техника и технология производственных процессов: Материалы XXI Междунар. науч.-практ. конф. Чита: ЗабГУ, 2012. С. 87.
2. Гаюи Р.Ж. Структура кристаллов. М.: Изд-во АН СССР. 1962. 176 с.
3. Браве О. // Избр. науч. тр. Л.: Наука, 1974. С. 139–270.
4. Мильбурн Г. Рентгеновская кристаллография. М.: Мир, 1975. 256 с.
5. Гиббс Дж.В. Термодинамика и статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
6. Stranski I.N. Zur // Theorie des Kristallwachstums. B. 136A. 1928. S. 259.
7. Stranski I.N. Forms of equilibrium of crystals // Diss. Far. Soc. 1949. V. 5. № 13. P. 13.
8. Хонигман Б. Рост и форма кристаллов. М.: ИЛ, 1961. 210 с.
9. Hartman P., Perdok W.G. // I–III. Acta Crist. 1955. V. 8. P. 49; 521.
10. Ферсман А.Е. Кристаллография алмаза. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 566 с.
11. Лодочников В.Н. // Универсальный столбик Е.С. Федорова. М.: Изд-во АН СССР, 1953. С. 743.
12. Верма А., Кришна П. Полиморфизм и политипизм в кристаллах. М.: Мир, 1969. 275 с.
13. Скрейнмакерс Ф.А. Нонвариантные, моновариантные и дивариантные равновесия. Л.: ИЛ, 1948. 214 с.
14. Свелин Р.А. Термодинамика твердого состояния. М.: Металлургия, 1968. 315 с.
15. Шефталъ Н.Н. // Процессы реального кристаллообразования. М.: Наука, 1977. С. 31.
16. Леонтович М.А. Введение в термодинамику. Статистическая физика. М.: Наука, 1983. 416 с.
17. Минералы. Т. 2. Вып. 2. Простые окислы. М.: Наука, 1965. 342 с.
18. Кюри П. Избранные труды. М.: Наука, 1955. С. 114.
19. Вульф Ю.В. Избранные труды по кристаллофизике и кристаллографии. М.: Гостехиздат, 1952. 344 с.
20. Herring C. // Phys. Rev. 1951. V. 82. № 1. P. 87.
21. Wolff G.A., Guatieri J.G. // Am. Mineral. 1962. V. 47. № 3. P. 562.
22. Куммель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 792 с.
23. Kossel W. // Zur Theorie die Kristallwachstums. Berlin: Nach. Ges. Wiss. Göttingen, 1927. S. 136.