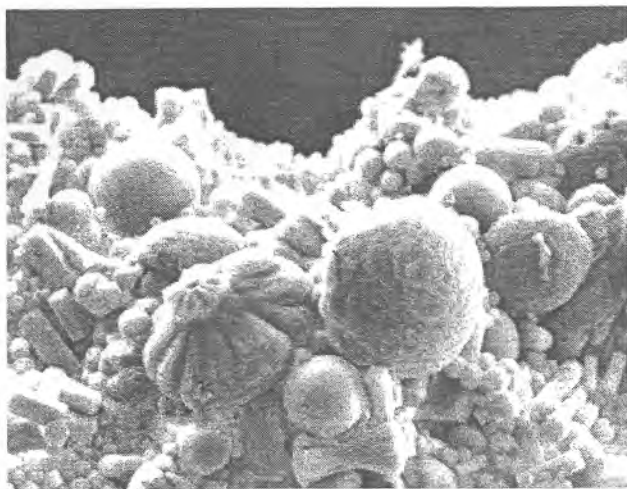


ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ имени академика С.П. КОРОЛЕВА»

С. Д. ЛИТВИНОВ, Т. В. СУДАКОВА

СТРОЕНИЕ ТВЕРДОГО ВЕЩЕСТВА. КРИСТАЛЛЫ



САМАРА 2009

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ имени академика С.П. КОРОЛЕВА»

С.Д. ЛИТВИНОВ, Т.В. СУДАКОВА

СТРОЕНИЕ ТВЕРДОГО ВЕЩЕСТВА. КРИСТАЛЛЫ

*Утверждено Редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного пособия*

САМАРА
Издательство СГАУ
2009

УДК 548(075)
ББК 24.5
Л 641

Рецензент: д-р физ.-мат. наук, проф. *С.П. Габудя*,
д-р хим. наук, проф. *А.В. Буланова*

Л641 Литвинов С.Д. Строение твердого вещества. Кристаллы: учеб. пособие / *С.Д. Литвинов, Т.В. Судакова*. – Самара: Изд-во Самар. гос. аэрокосм. ун-та, 2009. – 48 с.

ISBN 978-5-7883-0710-7

Рассмотрены основные характеристики и типы твердого состояния вещества, строение кристаллов и их свойства. Кратко изложены основы теории симметрии кристаллов, рентгеновского анализа кристаллических веществ.

Предназначено для самостоятельной подготовки студентов третьего и четвертого курсов, обучающихся по специальности «Обработка металлов давлением», а также для студентов Института печати специальностей 261202.65 и 261201.65. Может быть рекомендовано и для студентов заочной формы обучения, а также для всех интересующихся.

УДК 548(075)
ББК 24.5

ISBN 978-5-7883-0710-7

© Самарский государственный
аэрокосмический университет, 2009

ВВЕДЕНИЕ

Любое вещество может находиться в трех агрегатных состояниях: газообразном, жидком и твердом. *Агрегатными состояниями* вещества называют состояния (фазы) одного и того же вещества в различных интервалах температур и давлений. Переходы между этими состояниями сопровождаются скачкообразными изменениями изобарно-изотермического потенциала, энтропии, плотности и других физических характеристик вещества. Агрегатные состояния различаются силами межмолекулярного (или межатомного) взаимодействия. Наименьшее влияние сил межмолекулярного взаимодействия наблюдается в газообразном состоянии, так как средняя кинетическая энергия частиц газа значительно выше их средней потенциальной энергии. Это приводит к тому, что молекулы газов находятся на больших расстояниях друг от друга и их плотность мала. При этом молекулы газов очень свободны в своем движении: они могут перемещаться за счет броуновского движения в любых направлениях и по всему объему сосуда, в котором они находятся. Таким образом, газы не имеют ни своего собственного объема, ни своей собственной формы. При понижении температуры ниже значения, которое называется критическим, и при повышении давления газ начинает конденсироваться, или под действием межмолекулярных сил между отдельными молекулами вещество переходит в жидкое состояние. Процесс конденсации газов сопровождается значительным выделением энергии. В табл. 1 приведены критические параметры для некоторых газов.

Таблица 1. Критические параметры для некоторых веществ

Вещество	Критическая температура		Критическое давление $P_{\text{крит}}, \text{Н/м}^2 \cdot 10^{-5}$
	$T_{\text{крит}}, ^\circ\text{C}$		
H_2	- 239,9		12,96
O_2	- 118,4		50,77
CO_2	+ 31,0		73,87
H_2O	+ 374,2		221,20
CH_4	- 82,1		46,41
C_3H_8	+ 96,8		42,56
C_4H_{10}	+ 152		38,00

Из табл. 1 следует, например, что при комнатной температуре баллон с кислородом будет содержать газ ($T_{\text{комн}} > T_{\text{крит}}$), а в баллонах с углекислым газом или пропан-бутановой смесью будут содержаться жидкости, так как $T_{\text{комн}} < T_{\text{крит}}$.

В жидкости молекулы находятся на малых расстояниях друг от друга, потому что силы межмолекулярного взаимодействия весьма значительны. Это увеличивает сопротивляемость жидкостей при течении, создает поверхностное натяжение на границе раздела жидкость-пар. Силы межмолекулярного взаимодействия также ограничивают движение молекул жидких веществ, по-

этому жидкости могут сохранять объем при изменении формы (занимают форму сосуда).

При понижении температуры движение молекул жидкости замедляется, молекулы сближаются, и возрастает межмолекулярное взаимодействие между ними. При определенном значении температуры (температура кристаллизации или плавления) вещество переходит в твердое состояние, которое характеризуется упорядоченным расположением частиц в пространстве. Такое расположение в пространстве называют кристаллическим строением. Твердое вещество характеризуется тем, что оно стремится сохранить свой объем и приданную ему форму. Твердое и жидкое состояние часто объединяют общим термином – *конденсированное состояние* вещества.

Поступательное движение частиц в твердом теле затруднено. Во-первых, для перемещения необходимо затратить много энергии, которая исчисляется десятками килокалорий или несколькими единицами эВ. Эта энергия нужна для преодоления энергетических барьеров – разрыва достаточно прочных химических связей в кристаллах. Во-вторых, даже если эти барьеры невелики и могут быть преодолены, то в очень плотном твердом теле просто некуда перемещать какую-либо частицу из того места, где она в данный момент находится. Поэтому твердые тела, особенно при невысоких температурах очень медленно приходят в состояние равновесия с окружающей средой. Если в газах время установления равновесия исчисляется секундами и даже долями секунды, то твердые тела годами и более могут находиться в неравновесном состоянии. Например, обычное оконное стекло – силикат сложного состава – находится в неравновесном аморфном состоянии, тогда как равновесным при комнатной температуре является кристаллическое состояние.

Низкая подвижность частиц в твердом теле давно используется, в процессе закалки стали. При быстром охлаждении изделия из стали, нагретого до высокой температуры, металл не успевает перейти в равновесное при низкой температуре состояние и остается в виде высокотемпературной, более прочной модификации.

Для зарождения кристаллов необходимы некоторые условия: переохлаждение жидкости ниже температуры плавления (доли градуса), появление центров кристаллизации – зародышей микроскопических размеров, которые, постепенно увеличиваясь, превращают жидкость в твердую массу. Центрами кристаллизации могут быть и твердые частицы примесей. Кристаллизация протекает с выделением энергии, но менее значительным, чем конденсация. Процессом кристаллизации можно управлять, и этим пользуются в различных технологиях, получая мелкокристаллические или крупнокристаллические структуры, а также выращивая монокристаллы. При очень большом переохлаждении жидкости с большой вязкостью (расплавленные кремнезем, силикаты и алюмосиликаты) могут перейти в стекловидное состояние, в котором сохраняется неупорядоченная структура. Этим, например, пользуются при изготовлении стекол или спаллов (частично закристаллизованное стекло).

Кристаллы можно получать, минуя жидкое состояние, путем конденсации пара на охлажденной подложке. Так наносят металлические слои на различные материалы. Этот метод называется вакуумным напылением.

Наука о кристаллах и кристаллическом состоянии вещества называется *кристаллографией*. Наука, изучающая связь между химическим составом твердой фазы, ее кристаллическим строением и свойствами, называется *кристаллохимией*.

ВИДЫ ТВЕРДОГО ВЕЩЕСТВА

В природе существуют две разновидности твердых веществ – аморфные и кристаллические, различающиеся по своим свойствам, а также часто и по внешнему виду. Те твердые вещества, которые подобно стеклу при нагревании размягчаются, становятся все менее и менее вязкими и постепенно превращаются в жидкость, являются аморфными. На плавной кривой нагрева (рис. 1, А) таких веществ нельзя определить его температуру плавления. Размягчение аморфных веществ при нагревании объясняется резким уменьшением сил, которые удерживают вещество в твердом состоянии.

Иначе ведут себя при нагреве кристаллические вещества, например металлы или соли. При нагреве температура их повышается до тех пор, пока не начинается плавление. В этот момент рост температуры останавливается, и весь процесс плавления происходит при постоянной температуре (рис. 1, Б). Различное поведение при нагревании аморфных и кристаллических веществ обусловлено их различным внутренним строением.

Аморфный в переводе с греческого языка означает «бесформенный». Аморфные вещества можно рассматривать как переохлажденные жидкости с сильно пониженной подвижностью частиц, их составляющих. Строение аморфных веществ характеризуется наличием порядка только во взаимном расположении соседних частиц. Это так называемый ближний порядок (рис. 2). Кристаллы обладают, кроме того, также и дальним порядком, т.е. строгой периодичностью в расположении частиц, составляющих кристаллы.

Аморфные вещества (стекло, органические полимеры) при охлаждении не способны достичь характерной для кристаллических веществ степени упорядоченности из-за того, что их молекулы обладают большими размерами, причудливой формой и малой подвижностью. Эти вещества образуют структуры, которые иногда называют переохлажденными жидкостями или стеклами.

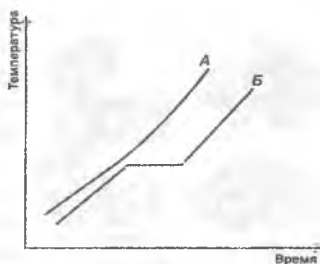


Рис. 1. Кривые нагрева аморфных (А) и кристаллических (Б) веществ

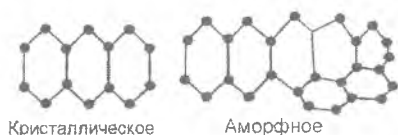


Рис. 2. Двумерная схема расположения частиц в кристаллах и аморфных веществах

Самое известное аморфное вещество – стекло. Стекло способно к медленному течению: старые оконные стекла, прослужившие около сотни лет, оказываются в своей нижней части чуть толще, чем в верхней. При отжиге стекла его структурные частицы получают возможность изменять свою ориентацию в пространстве, и в результате внутри

стекла возникают области кристалличности.

Еще одним примером аморфного вещества является сера. Аморфную серу получают охлаждением до комнатной температуры расплава серы. В кристаллической сере содержатся кольцевые молекулы S_8 (рис. 3), которые в аморфном состоянии раскрываются и соединяются друг с другом, образуя длинные спиральные цепи. Если аморфная сера находится в течение нескольких дней при комнатной температуре, она превращается в кристаллы ромбической структуры, состоящие из молекул S_8 .

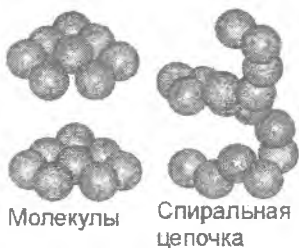


Рис. 3. Кристаллическая и аморфная сера

Аморфное вещество не является устойчивым и с течением времени обнаруживает тенденцию к кристаллизации. Так,

стекло закристаллизовывается, образуя агрегаты мелких кристаллов; аморфный сахар (леденцы) с течением времени покрывается хрупкой корочкой кристаллического сахара. Время перехода вещества из аморфного состояния в кристаллическое определяется природой вещества. Если для стекла для этого процесса требуются сотни лет, то для сахара – десятки дней.

Кристаллическое состояние твердого вещества, по сравнению с аморфным, более устойчиво, так как закономерному упорядоченному расположению частиц в кристаллах соответствует минимальная внутренняя энергия. Поэтому кристаллическое состояние является равновесным, и в соответствии с законами термодинамики вещество обязательно должно перейти из неравновесного состояния в равновесное.

Одно и то же вещество может быть получено как в кристаллическом, так и аморфном состояниях. Образование в твердом веществе того или иного состояния зависит от вязкости расплава, скорости застывания и других факторов. Наиболее легко аморфное состояние образуется при застывании вязких расплавов (стекла, органические полимеры), менее вязкие расплавы (металлы) при застывании кристаллизуются.

До недавнего времени считалось, что металлы не могут быть получены в аморфном состоянии. Однако появилась новая металлургическая технология, позволяющая и металлы получать в аморфном виде. Аморфные металлы в твердом виде могут быть получены из жидкого состояния при скоростях охлажде-

ния более 10^4 К/с. Такая высокая скорость охлаждения позволяет предотвратить упорядоченный рост кристаллов на центрах кристаллизации. Из металлов в аморфном состоянии могут быть получены: тонкая лента толщиной ~ 10 мкм и шириной ~ 1 см, тонкая проволока «микро-провод» диаметром ~ 10 мкм. Металлы в аморфном состоянии обладают свойствами, которые позволяют им найти широкое применение (головки для магнитной записи, бритвенные лезвия и др.).

Не так давно невозможное с точки зрения классической кристаллографии (науки, изучающей кристаллы) вещество удалось получить российским ученым. Сотрудники Московского государственного института стали и сплавов (МИСиС) синтезировали вещество на основе алюминия, железа и меди, атомы которых удалось объединить в одну периодичную кристаллическую решетку. Но эта решетка не является истинно кристаллической, а лишь подобна ей, поэтому синтезированные вещества назвали «квази-кристаллами». В этих необычных соединениях атомы действительно расположены в строгом порядке. Только порядок этот особенный. Обычный кристалл весь состоит из одинаковых, так называемых элементарных ячеек. Из них, как из строительных блоков, можно построить всю структуру – для этого достаточно перемещать их на определенное расстояние. А в квазикристалле нет такого понятия, как «элементарная ячейка», хотя в нем атомы тоже расположены в строгом порядке. Мысленно перемещая группу атомов на одно и то же расстояние, невозможно попасть на точно такую же группу. Простейший пример такого порядка – геометрическая прогрессия. Порядок в расположении точек на прямой есть, а повторяемости нет – расстояние между точками все время увеличивается.

Чтобы создать квазикристаллы, авторам пришлось применить экстремальные условия – долго бомбардировать исходные металлы тяжелыми шарами в специальных мельницах. Такой метод синтеза называется *механо-химическим*. После длительного перемешивания в мельнице полученный порошок прогревают некоторое время при высокой температуре. Так был получен сплав, обладающий структурой и свойствами квазикристалла.

Позднее выяснилось, что получать квазикристаллы можно из разных элементов, но это всегда очень сложно: например, нужно расплющить расплав потоком инертного газа или разливать расплав на быстро вращающийся диск. Однако это стоит затрат, потому что у новых соединений и свойства необычные. Похожие одновременно и на металлы, и на керамику, с одной стороны, они исключительно твердые – тверже самых твердых легированных сталей, почти как алмаз. А с другой – у них очень низкий коэффициент трения, чуть больше, чем у скользкого фторопласта, и гораздо меньше, чем у любого металла. И химическая стойкость у них тоже очень высока – почти как у керамики.

Исследовав свойства этих веществ, химики нашли для них область применения. Композиты на основе резин и полимеров с добавками этих соединений будут обладать, по мнению авторов, уникальными свойствами, например, особой устойчивостью к трению. А чтобы композиционные материалы на основе эластичной матрицы и твердых и скользких частиц наполнителей не расслаивались под нагрузкой, авторы предлагают увеличить их сцепление с матрицей.

Стекло в кристаллическом состоянии также может быть получено при определенных очень малых скоростях охлаждения. По аналогии с кристаллом его назвали ситаллом и оно более прочно, чем обычное стекло.

МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

Кристаллические вещества могут представлять собой один кристалл – монокристалл (рис. 4а) – или соединение большого числа кристаллических зерен – поликристаллы (рис. 4б). Размеры монокристаллов могут сильно различаться от 10 мкм до 1 м. Для полупроводниковой техники и приборостроения задача выращивания монокристаллов является одной из важнейших. В природе чаще распространены твердые тела, состоящие из множества очень мелких кристалликов (размером от 10^{-3} до 10 мкм), сцепленных друг с другом межатомными и межмолекулярными силами взаимодействия. Во всех случаях кристаллические вещества проявляют свои особые свойства: постоянная температура плавления, анизотропность физических свойств, способность самоограняться (принимать правильную геометрическую форму).

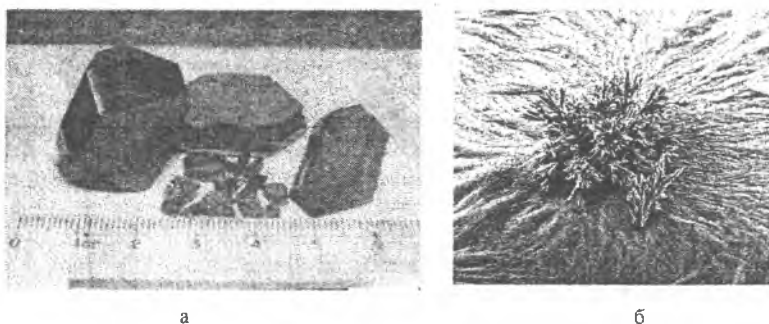


Рис. 4. Монокристаллы $K_3[Fe(CN)_6]$ (а), поликристаллы $BaCO_3$ (б)

Анизотропией кристаллов называют различие их свойств в зависимости от направления относительно осей симметрии, поскольку кристалл представляет собой симметричную фигуру. Например, монокристалл магния при комнатной температуре вдоль главной оси симметрии имеет удельное сопротивление $3,37 \cdot 10^{-8}$ Ом*м, а перпендикулярно главной оси – $4,54 \cdot 10^{-8}$ Ом*м.

Анизотропное тепловое расширение кристаллов. Например, у графита расширение вдоль вертикальной оси в 14 раз больше, чем в направлениях, перпендикулярных этой оси. Теплопроводность у графита вдоль слоев в 4 раза больше, чем перпендикулярно слоям.

Анизотропия теплового расширения у некоторых кристаллов может быть и такой, что в одном направлении кристалл расширяется, а в другом – сжимается. Например, кристаллы минерала кальцита CaCO_3 при нагревании расширяются в продольном направлении, а в поперечном сжимаются.

Особенно наглядна анизотропия механических свойств кристаллов. Кристаллы со слоистой структурой – слюда, гипс, графит, тальк – в направлении слоев легко расщепляются на тонкие листочки, но намного труднее их расколоть или разрезать в поперечном направлении.

Твердость кристаллов также зависит от направления слоев. Это легко увидеть, если поцарапать острым предметом грань кристалла. По одним направлениям царапать легче, чем по другим, и царапины получаются различной длины и ширины. Например, минерал дистена $\text{Al}_2\text{O}[\text{SiO}_4]$ легко царапается лезвием ножа вдоль удлинения, тогда как в перпендикулярном направлении нож не оставляет следов.

Анизотропность кристаллов связана с их решетчатым строением. Вдоль параллельных направлений – рядов кристаллической решетки – расстояния между частицами одинаковы, а вдоль непараллельных направлений – различны. Поэтому и физические свойства кристаллов (твердость, теплопроводность, электропроводность и др.) проявляются в зависимости от направления в решетке.

В некоторых кристаллических веществах те или иные свойства изотропны, т.е. одинаково проявляются по всем направлениям. Например, в кубических кристаллах скорость распространения света не зависит от направления. Такие вещества оптически изотропны.

В поликристаллических веществах (например, металлы) анизотропия проявляется гораздо слабее, так как кристаллические зерна могут быть ориентированы хаотично, но каждый микрориссталл обладает анизотропией. Эта кажущаяся независимость свойств от направления в поликристаллах называется *квазиизотропией* (ложная изотропия). Если в поликристаллах создается одинаковая ориентация зерен, то появляется анизотропия свойств. Например, в определенных условиях – при пластической деформации – поликристаллические металлы проявляют свою анизотропность.

Аморфные тела характеризуются изотропностью большинства физических свойств, т.е. свойства аморфных тел одинаковы во всех направлениях.

Способность самоограняться – принимать многогранную форму при определенных условиях роста – это свойство, присущее только кристаллам. Кристаллы вырастают многогранными потому, что скорости роста кристаллов по различным направлениям различны. Свойство кристаллов самоограняться связано с их структурой. Если выточенный из кристалла шарик, например, из хлорида натрия, поместить в пересыщенный раствор этой соли, то через некоторое время шарик покроется гранями и превратится в куб.

Кристаллы металлов обычно имеют небольшие размеры. Поэтому металлическое изделие состоит из очень большого числа кристаллов. Такое строение называют *поликристаллическим агрегатом*. Кристаллы в процессе роста мешают друг другу и не имеют возможности принять правильную форму. Кри-

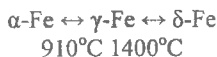
сталлы неправильной формы в поликристаллическом агрегате называют зернами или кристаллитами.

Одно и то же вещество, кристаллизуясь в различных условиях, может образовывать кристаллы различной формы, различающиеся по свойствам, а иногда и по типу связи. Это явление называется *полиморфизмом*, а кристаллы – *полиморфными модификациями*. Полиморфизм простых элементов называют *аллотропией*. Для различных полиморфных модификаций одного и того же вещества приняты буквенные обозначения α , β , γ , δ и т.д. Например, полиморфизмом обладает оксид кремния SiO_2 , образующий шесть различных форм кристаллов: α - и β -кварцы, α - и β -тридимиты, α - и β -кристобалиты. Так, при обычной температуре устойчивой формой SiO_2 является кварц; тридимит устойчив в интервале температур 870-1470°C, а кристобалит – выше 1470°C.

Причина полиморфизма состоит в следующем: кристаллическая структура является термодинамически равновесной и соответствует минимуму свободной энергии. Но в широком интервале температур и давлений таких состояний с минимумом свободной энергии может быть несколько, и каждому из них может соответствовать своя кристаллическая структура со свойственным ей типом химической связи.

Явление полиморфизма широко распространено. Оно было открыто в 1822 г. на примере кристаллов серы и карбоната калия. Большинство простых веществ существуют в нескольких модификациях. Так, при температурах ниже +13,3°C устойчива кубическая модификация α -олова (серое олово), имеющая структуру типа алмаза. Выше 13,3°C устойчива другая модификация олова – β -олово (белое олово), имеющая объемно-центрированную тетрагональную решетку. Элементарное олово является весьма любопытной игрой природы – настолько сильно отличаются по свойствам две его модификации. В ряду элементов IV группы C – Si – Ge – α -Sn длина межатомных связей увеличивается от 1,54Å в структуре алмаза до 2,8Å у олова. По этой причине прочность связей снижается от очень большой у алмаза до очень слабой у олова. Серое олово настолько мягкое вещество, что существует в форме микрокристаллов или просто порошка. Для серого олова, как и других представителей IV группы с кристаллической структурой алмаза, характерно наличие диэлектрических свойств и других ярко выраженных неметаллических свойств. Если обычное металлическое олово выдерживать при температуре ниже 13,3°C, оно медленно переходит из кристаллической структуры, в которой каждый атом окружен 6 ближайшими соседями, в другую форму, где у каждого атома имеются только 4 ближайших соседа. В периодической системе элементов олово расположено на границе между металлами и неметаллами и обнаруживает в одной своей аллотропной модификации (β -олово) свойства металлов, а в другой (α -олово) – неметаллов. Это различие обусловлено различием в кристаллической структуре α - и β -олова. В 19 в. полагали, что превращение олова вызвано биологическими причинами и его называли «оловянной чумой». Олово использовали для изготовления органических труб и пуговиц на военных мундирах. Нередко бывали случаи, когда после долгой холодной зимы эти металлические изделия рассыпались в прах.

Для чистого железа при атмосферном давлении известны три модификации:



Наличием двух кристаллических форм железа: $\gamma\text{-Fe}$ и $\alpha\text{-Fe}$ объясняется странная картина, которую можно наблюдать в кузнице. Когда раскаленную железную деталь вынимают из горна и дают ей остыть на воздухе, ее ярко красное свечение постепенно тускнеет, но внезапно снова сильно вспыхивает, после чего уже окончательно угасает. При остывании железо проходит через точку перехода при 910°C, в которой $\gamma\text{-Fe}$ превращается в $\alpha\text{-Fe}$. Этот переход является экзотермическим, и выделяющееся тепло и обуславливает возобновление свечения.

Полиморфное превращение может быть обратимым, как у железа, так и необратимым: от неустойчивой модификации к устойчивой. Например, ромбическая модификация карбоната кальция CaCO_3 (минерал арагонит) при температуре ~ 400°C необратимо превращается в тригональную (минерал кальцит).

Полиморфное превращение углерода является обратимым: при температуре 1000°C алмаз легко переходит в графит. Однако переход графита в алмаз может быть осуществлен только при температурах выше 3000°C и давлениях до 10^8 Па.

Существенное влияние на температуру полиморфного превращения оказывают примеси, которые могут ускорять, задерживать или предотвращать фазовые переходы. Так, предотвратить переход белого олова в серое при низких температурах позволяет добавка висмута в количестве 0,001%; ускорить этот переход можно добавкой 0,1% алюминия; в то же время добавка 0,75% германия стабилизирует серое олово до температуры +60°C.

При полиморфных превращениях в кристаллической решетке могут происходить следующие процессы:

- изменение количества ближайших соседей и нарушение в их расположении (переход арагонита в кальцит);
- изменение числа дальних соседей (переход α -кварц \rightarrow β -кварц);
- разупорядочение структуры;
- изменение типа химической связи (алмаз и графит).

Переход неустойчивой полиморфной модификации в устойчивую при низкой температуре может происходить очень медленно, поэтому вещество длительное время способно находиться в неустойчивом так называемом *метастабильном* состоянии. Этим термином называют состояние системы, которое является термодинамически неустойчивым, но, тем не менее, может сохраняться в течение длительного времени.

Различные вещества могут образовывать кристаллы одинаковой формы, обладающие при этом разным химическим составом. Это явление называется *изоморфизмом*. При этом изоморфные кристаллы обладают одинаковым типом связи и имеют близкую внешнюю форму. Изоморфные вещества имеют также близкие физические свойства. Например, двойные соли сульфат калия-алюминия $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и сульфат калия-хрома $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (так назы-

ваемые квасцы) образуют одинаковые кристаллические решетки и могут наращивать свои кристаллы на кристаллы других квасцов.

Изоморфизм был открыт в 1819 г. Э. Митчерлихом на примере кристаллов KH_2PO_4 , KH_2AsO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Позднее была установлена тесная связь изоморфизма с явлением растворимости в твердом состоянии, т.е. с образованием так называемых твердых растворов. Во многих случаях изоморфные вещества могут образовывать непрерывный ряд твердых растворов. Таким образом, термин «изоморфизм» используется для обозначения двух близких, но не полностью тождественных понятий:

1) близость структуры и формы кристаллов различного (но родственного) химического состава;

2) явление взаимного замещения атомов или других структурных единиц в кристаллических фазах переменного состава.

Явление взаимного замещения атомов, ионов и их сочетаний в кристаллической решетке возможно при определенных условиях: структурные единицы должны быть химически и геометрически близкими. Химически близкими считаются атомы или ионы с одинаковыми валентностями, типом связи, поляризацией; геометрически близкими – с равными радиусами или объемами (отклонение не должно превышать 7%). Если соблюдается только одно условие, то замещения в решетке происходить не будет. Так, химически близкие сульфаты CaSO_4 и SrSO_4 не обнаруживают изоморфизма, так как не выполняется второе условие – геометрическое подобие – радиус иона Sr^{2+} равен 0,127 нм и значительно больше радиуса Ca^{2+} , составляющего 0,104 нм. Замена иона Ca^{2+} ионом Sr^{2+} нарушит устойчивость структуры сульфата кальция и приведет к образованию другой структуры. Другой пример: основываясь лишь на геометрической аналогии следовало бы ожидать изоморфизма периклаза MgO и цинкита ZnO , так как эффективные радиусы магния и цинка довольно близки и составляют 0,078 нм и 0,083 нм соответственно. Но эти элементы изоморфизма не обнаруживают, поскольку магний и цинк химически не аналогичны друг другу (разные координационные числа и поляризующее действие катионов). В периклазе, в отличие от цинкита, химические связи более ковалентные.

Возможен не только *изовалентный изоморфизм*, когда замещающие друг друга атомы имеют одинаковую валентность, но и *гетеровалентный* – взаимозамещающие атомы имеют разную валентность. Но при этом должна происходить компенсация валентности (заряда), поскольку кристаллическая решетка должна быть электрически нейтральна.

Изоморфные замещения играют большую роль в природных и синтетических кристаллических веществах. Многие элементы входят в состав рудных минералов именно как изоморфные примеси. Например, кобальт или никель часто замещают железо в железосодержащих рудах. Основой для создания многих материалов новой техники является принцип введения в решетку матрицы атомов или ионов дозируемых примесей. Например, в лазерных кристаллах небольшая часть катионов матрицы замещается активным ионом: рубин – это Al_2O_3 , в котором 0,05% атомов алюминия замещены Cr .

Вопросы для самоконтроля

1. Какое состояние называют агрегатным? В чем различие между газообразным, жидким и твердым агрегатными состояниями вещества?
2. Какие виды твердого состояния вещества вы знаете?
3. Имеется ли различие между понятиями «твердая фаза» и «кристаллическая фаза», «твердое агрегатное состояние» и «кристаллическое состояние»?
4. В чем различие между монокристаллическими, поликристаллическими и аморфными фазами?
5. Что такое анизотропия, изотропия? Приведите примеры.
6. Охарактеризуйте явление полиморфизма. Какова причина этого явления? Приведите примеры полиморфных и аллотропных модификаций.
7. Какие процессы могут происходить в кристаллической решетке при полиморфных превращениях?
8. Охарактеризуйте явление изоморфизма и приведите примеры.

СТРОЕНИЕ И СИММЕТРИЯ КРИСТАЛЛОВ

Форма кристаллических тел (веществ) обусловлена их внутренним строением. Кристаллические вещества состоят из огромного количества очень маленьких кристалликов, имеющих абсолютно одинаковое строение. *Строением кристалла* называют определенное строго упорядоченное расположение в пространстве атомов или ионов, составляющих этот кристалл. Сама же *система атомов или ионов, определенным образом расположенных в пространстве, называется кристаллической решеткой*.

Таким образом, кристаллические вещества характеризуются правильным, повторяющимся в пространстве расположением их атомов или ионов. Наличие этого повторяющегося расположения частиц позволяет описывать строение всего кристалла, выделяя в нем небольшую типичную часть. И эта типичная часть кристаллической решетки называется *элементарной ячейкой*. Элементарная ячейка – это геометрическая фигура, образованная частицами (атомы или ионы), расположенными определенным образом в пространстве, мысленно выделенная из общего тела кристалла. Строго говоря, кристаллическая решетка не является суммой изолированных кристаллических ячеек (например, кубов), а каждая частица, входящая в данную ячейку, одновременно принадлежит другим окружающим ее ячейкам.

Довольно простым примером двумерной элементарной ячейки из повседневной жизни может быть повторяющийся рисунок на обоях и тканях, рисунок паркета или линолеума. Значит элементарная ячейка – это единое расположение точек или предметов в пространстве, которое повторяется бесконечное число раз.

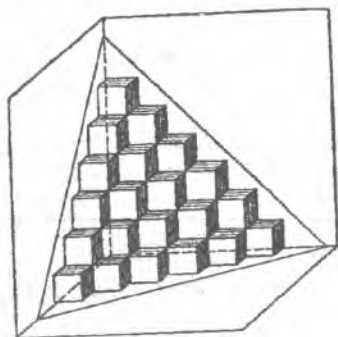


Рис. 5. Образование грани октаэдрического кристалла из кубических элементарных ячеек

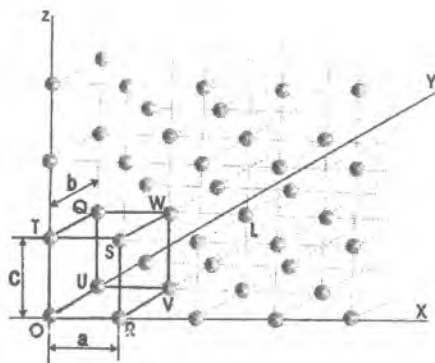


Рис. 6. Пример трехмерной кристаллической решетки

Таким образом, кристаллическое тело представляет собой скопление элементарных ячеек (рис. 5).

В кристаллах приходится иметь дело с трехмерными решетками и элементарными ячейками. Пример трехмерной решетки представлен на рис. 6. Обычно элементарную ячейку выбирают так, чтобы она включала начало отсчета координат — т.О. Элементарная ячейка представляет собой бесконечно повторяющийся набор точек в пространстве, поэтому ее можно описать, указывая координаты этих точек. В кристаллах для описания расположения точек элементарной ячейки используют оси, но не x, y, z , а a, b, c . На представленном рисунке элементарная ячейка описывается 8 точками: O, R, S, T, U, V, W, Q. Точка S имеет координаты $(1,0,1)$, т. W — $(1,1,1)$. Отрезки $OR = a$, $OU = b$, $OT = c$ в совокупности с углами между осями решетки называют *периодами* или *параметрами элементарной ячейки*. В рассматриваемой решетке эти углы составляют 90° ; в таком случае указывается, что $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, а если при этом $a = b = c$, то расположение точек представляет собой простую кубическую систему. При этом каждая точка кубической ячейки принадлежит одновременно 8 ячейкам; а каждая грань принадлежит одновременно 2 ячейкам. Эти точки — вершины куба — называют *узлами ячейки* или кристаллической решетки. В реальных кристаллах в узлах решетки находятся атомы или ионы.

За нулевую точку (000) чаще принимается позиция в левой нижней передней вершине элементарной ячейки, но иногда точке (000) отвечает левая нижняя задняя вершина.

Для всестороннего изучения строения кристаллов используются несколько дисциплин. Геометрическая характеристика структур, позволяющая представить пространственное расположение частиц, осуществляется на основе *теории симметрии*.

Одним из свойств кристаллической решетки является *симметрия* — это наличие или отсутствие соответствия между частями элементарной ячейки или самого кристалла по отношению к некоторой линии, проходящей через кристалл, или точке. Кристаллам свойственна симметрия внешней формы.

Симметрия характеризуется с помощью элементов и операций симметрии. *Операцией симметрии* называют операцию совмещения точки (или части фигуры) с другой точкой (или частью фигуры). Обе совмещаемые части фигуры симметричны. *Элементом симметрии* называется воображаемый геометрический элемент, с помощью которого осуществляется операция симметрии. К элементам симметрии относятся плоскость симметрии, поворотные оси симметрии, центр симметрии (инверсии), инверсионные и зеркально-поворотные оси. Элементарная ячейка несет в себе все элементы симметрии, характерные для кристалла в целом.

Плоскостью симметрии называется плоскость зеркального отражения, осуществляющая совмещение симметричных точек (частей фигуры). Плоскость симметрии обозначается буквой *m*.

Поворотной осью симметрии n-го порядка называется ось, при повороте вокруг которой на некоторый угол $\alpha = 360^\circ/n$ происходит совмещение симметричных точек (частей фигуры). Порядок оси *n* определяет, сколько раз произойдет совмещение симметричной фигуры с самой собой при повороте вокруг оси на 360° . У произвольных фигур (не кристаллов) порядок оси может быть любым. Так, шар имеет бесконечно большое количество поворотных осей, в том числе бесконечного порядка (т.е. приходит в совмещение с исходным положением при повороте на любой угол). Цилиндр имеет одну ось бесконечного порядка и бесконечно большое количество осей 2-го порядка. Правильные многоугольники с количеством сторон *n* имеют оси того же порядка, что и количество сторон.

В кристаллах же порядок возможных поворотных осей ограничен: они могут быть лишь 1, 2, 3, 4 и 6-го порядков. Оси симметрии 3-го и более порядка называют главными осями. Если имеется плоскость симметрии, перпендикулярная оси симметрии, то это обозначается *n/m*, например $4/m$ — поворотная ось 4-го порядка, перпендикулярная плоскости симметрии.

Центром симметрии называется точка внутри фигуры, характеризующаяся тем, что любая проведенная через нее прямая по обе стороны от нее и на равных расстояниях встречает одинаковые точки фигуры. При наличии центра симметрии каждой грани соответствует равная и параллельная ей другая грань. Например, центром симметрии куба является точка пересечения его диагоналей. Если хотя бы одной грани фигуры нет параллельной и равной ей другой грани, то центр симметрии у такой фигуры отсутствует.

Центром инверсии называется математическая точка пересечения линий, соединяющих части фигуры противоположные, параллельные, равные, но обратнораз направленные (антисимметричные) (рис. 7а).

Наиболее высокой степенью симметрии обладает кубическая решетка, поскольку размеры элементарной ячейки вдоль всех осей одинаковы, а углы между осями составляют 90° . Например, ось, проходящая через центры противополо-

ложных граней куба, называется осью симметрии 4-го порядка (рис. 7в), потому что при повороте куба вокруг этой оси на 360° возникает 4 идентичных положения. Аналогичные оси можно провести через 2 другие пары противоположных граней, и, следовательно, у куба имеется 3 оси симметрии 4-го порядка.

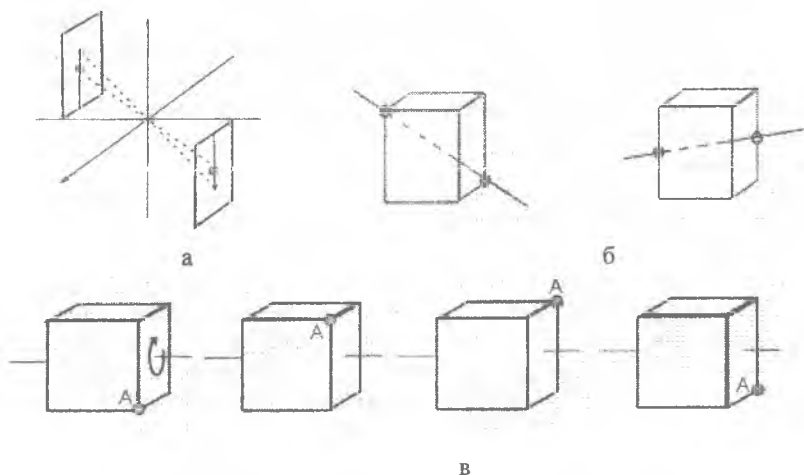


Рис. 7. Центр инверсии (а) и элементы симметрии куба (б, в)

Еще у куба имеется ось симметрии 3-го порядка – она соединяет 2 противоположные вершины куба и имеет 3 порядка (рис. 7б). Всего в кубе имеется 4 пары противоположных вершин, значит, 4 оси симметрии 3-го порядка. Наконец, проводя прямую через середины двух противоположных ребер куба, мы получим ось симметрии 2-го порядка (рис. 7в). А т.к. в кубе всего 6 таких пар, то он имеет 6 осей симметрии 2-го порядка. Таким образом, всего в кубе имеется 13 осей симметрии. У куба также имеется центр инверсии, который находится в центре куба на равном расстоянии от всех ребер и граней куба.

Полная пространственная совокупность элементов симметрии (комбинация элементов симметрии) данной группы точек (фигуры) называется ее *видом симметрии*. Число возможных видов симметрии ограничено тем, что некоторые элементы симметрии взаимно исключают друг друга (например, оси 4 и 6-го порядков), а также тем, что комбинируемые элементы симметрии могут пересекаться лишь под определенными углами друг к другу. Подобные ограничения весьма сокращают количество возможных кристаллографических видов симметрии. Как показал русский ученый А.В. Гадолин, их всего 32, а опыты подтвердили, что все формы кристаллов относятся к тому или иному из этих 32 видов симметрии. Каждый вид симметрии характеризуется определенным сочетанием элементов симметрии. По симметрии внешней формы кристаллов все

виды симметрии распределяются на три категории: *низшая* (нет главных осей симметрии); *средняя* (одна главная ось); *высшая* (с более чем одной главной осью). Кристаллы, относящиеся по внешней форме к низшей категории, обладают наименьшим набором элементов симметрии, тогда как кристаллы высшей категории имеют большое количество элементов симметрии.

В свою очередь названные выше категории делятся на кристаллические системы или *сингонии* (сингония (греч.) – сходноугольность): триклинная, моноклинная, ромбическая, тригональная (ромбоэдрическая), тетрагональная, гексагональная, кубическая (рис. 8).

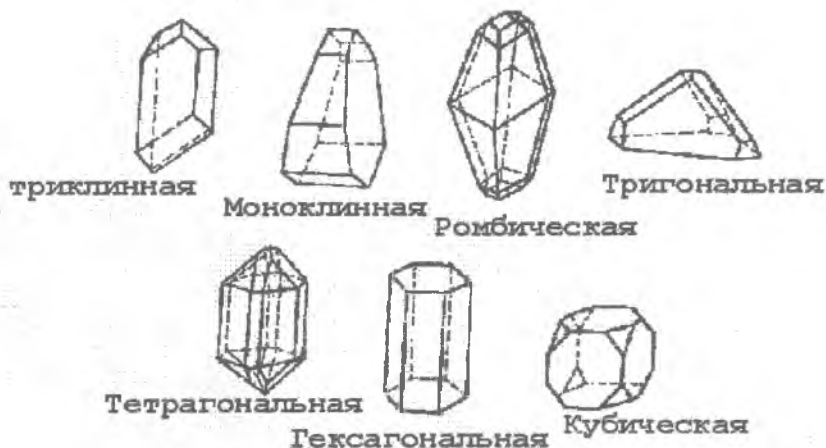


Рис. 8. Кристаллы различных сингоний

В сингонию объединяются кристаллы по видам симметрии, обладающим одним или несколькими сходными элементами симметрии. Низшая категория включает три сингонии – триклинную, моноклинную и ромбическую. В кристаллах триклинной сингонии нет ни осей, ни плоскостей симметрии; иногда может отсутствовать даже центр симметрии. Примерами веществ, кристаллизующихся в триклинной системе, являются дихромат калия $K_2Cr_2O_7$ и сульфат меди $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Средняя категория подразделяется на три сингонии: тригональную (кальцит $CaCO_3$), тетрагональную (SnO_2 , $CaWO_4$) и гексагональную (SiO_2 , KNO_3). Высшая категория имеет только одну сингонию – кубическую (CaF_2 , $NaCl$).

Характеристика кристаллов разных сингоний представлена в табл. 2.

Таблица 2. Характеристика кристаллов различных сингоний

Сингония	Соотношение между сторонами кристалла	Соотношение между углами
Кубическая	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Тетрагональная	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ромбическая	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Тригональная	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Моноклиная	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
Триклинная	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Гексагональная	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

В соответствии с требованиями симметрии и повторяемости, точки в пространстве могут быть расположены 14 различными способами. Получающиеся при этом кристаллические решетки носят название решеток Бравэ, по имени французского ученого О. Бравэ. Для ознакомления с ними достаточно ограничиться рассмотрением элементарных ячеек (рис. 9). Половина решеток Бравэ имеет примитивные элементарные ячейки. Это означает, что они образованы только 8 узлами решетки (в вершинах) или что на элементарную ячейку приходится один узел. Элементарные ячейки могут быть и сложными: базоцентрированными (узлы в центре двух параллельных граней), гранецентрированными (узлы в центре всех граней) и объемноцентрированными (узлы в центре элементарной ячейки).

Симметрия элементарной ячейки определяется следующими факторами:

- 1) параметрами элементарной ячейки;
- 2) расположением центров тяжести частиц в элементарной ячейке;
- 3) собственной симметрией частиц;
- 4) ориентировкой частиц по отношению к осям элементарной ячейки.

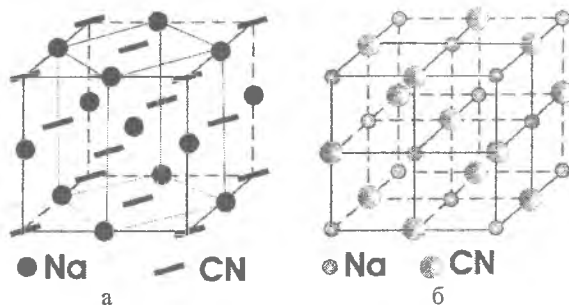


Рис. 9. Влияние собственной симметрии и ориентировки CN-групп на структуру NaCN

Например, у цианидов типа NaCN при низких температурах гантелеобразные группы CN ориентированы перпендикулярно оси c , так что в элементарной ячейке $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Ячейка относится к ромбической сингонии (рис. 9а). При высоких температурах изменяется ориентировка групп CN – они, вращаясь, приобретают шаровую симметрию, и образуется кубическая структура, $a = b = c$ и $\alpha = \beta = \gamma$ (рис. 9б).

Другой важной характеристикой кристаллической структуры является число ближайших соседей каждого атома, находящихся от него на одинаковом расстоянии – *координационное число*.

Например, в простой кубической решетке у каждого атома должно быть 6 ближайших соседей (рис. 10). На кратчайшем расстоянии от частицы А расположены 6 частиц, т.е. координационное число равно 6. При этом только 3 частицы принадлежат той же элементарной ячейке, что и рассматриваемая частица А.

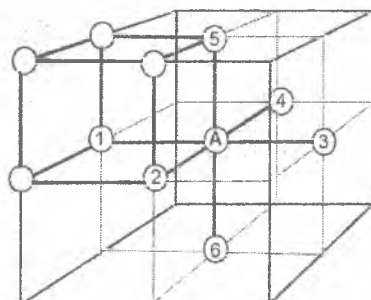


Рис. 10. Координационное число в кубической элементарной ячейке

Координационное число зависит от природы сил, действующих между частицами кристалла; от относительных размеров центрального иона и соседних с ним ионов. Устойчивая структура образуется только тогда, когда каждый ион соприкасается только с ионами противоположного знака. Но при этом должен соблюдаться принцип электрической нейтральности, вследствие чего значение координационного числа ограничено.

Если соединить между собой прямыми центры ближайших друг к другу атомов координационной сферы, то получится *координационный многогранник (полиэдр)*. Полиэдр представляет собой геометрическую фигуру, ограниченную плоскими гранями, все вершины которой заняты атомами или ионами

одного вида. Чаще всего в вершинах располагают анионы, а в центре – катион. Число вершин координационного полиэдра равно координационному числу. Расстояния от вершин до центрального катиона есть межатомные расстояния в этой координационной сфере. Длина ребер полиэдра равна расстоянию между ближайшими соседями центрального атома.

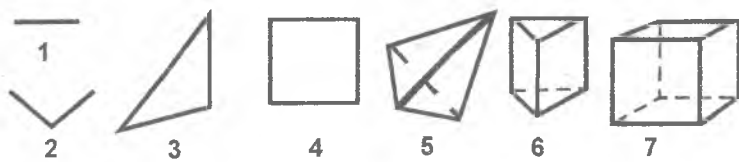


Рис. 11. Разные типы координационных полиэдров (в скобках даны координационные числа): 1 – гантель (1); 2 – уголок (2); 3 – треугольник (3); 4 – квадрат (4); 5 – тетраэдр (4); 6 – тригональная призма (6); 7 – куб (8)

Примеры координационных полиэдров представлены на рис. 11. Одному и тому же координационному числу могут соответствовать разные координационные полиэдры.

Предельным упрощением реального кристалла является его геометрическая модель, которая позволяет в наглядной и простой форме сформулировать и описать ряд общих закономерностей кристаллов. В геометрической модели кристалла рассматривается расположение структурных единиц кристалла (атомов, ионов или молекул), расстояния между ними и их взаимное окружение – координация. Изображение структур в геометрических моделях может быть произведено тремя способами:

- 1) координационными полиэдрами;
- 2) плотной упаковкой шаров различного диаметра, соответствующего размерам катионов и анионов;
- 3) системой точек, представляющих собой центры тяжести ионов или атомов, из которых состоит кристалл.

На рис. 12 изображена кристаллическая структура сфалерита ZnS тремя названными способами.

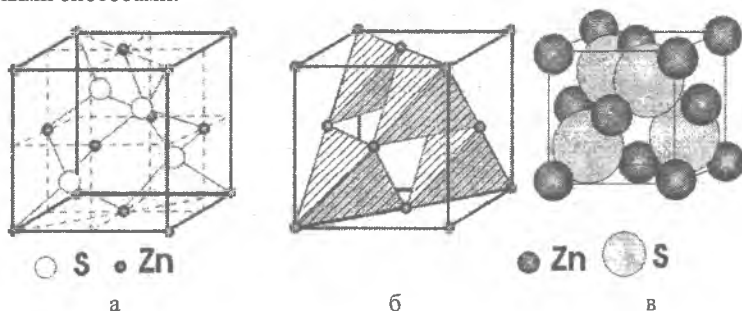


Рис. 12. Типы моделей кристаллической структуры сфалерита ZnS : а – системой точек; б – координационными полиэдрами; в – плотной упаковкой шаров

Метод координационных полиэдров был предложен видным американским кристаллографом Л. Полингом, а крупнейший советский ученый академик Н.В. Белов применил его для расшифровки строения сложнейших кристаллических структур. Координационные полиэдры сочленяются друг с другом либо вершинами, либо ребрами, либо гранями. При этом образуется взаимно связанная пространственная конфигурация, эквивалентная кристаллической структуре. На рис. 12б методом координационных полиэдров изображена структура минерала сфалерита ZnS : внутри кубической элементарной ячейки располагаются 4 тетраэдра, в вершинах которых находятся катионы цинка, а в центре – сульфидные анионы.

Если атомы в кристалле условно рассматривать как касающиеся друг друга шары, то их расположение в элементарной ячейке можно представить как плотную упаковку шаров. Существуют только 2 типа плотноупакованных структур: кубическая и гексагональная. Оба типа характеризуются одинаковым расположением атомов в пределах одной кристаллической плоскости (слоя) (рис. 13), однако они отличаются способом чередования таких плоскостей. В гексагональной плотной упаковке (рис. 14а) атомы располагаются в плотноупакованных слоях, чередующихся друг с другом по типу АВАВ... При этом шары второго слоя располагаются в углублениях над пустотами первого слоя, а шары третьего слоя лежат прямо над шарами первого слоя. Таким образом, в данном типе упаковки имеется всего 2 различных слоя. Такой тип упаковки образует структуру с гексагональной элементарной ячейкой.

В кубической атомные слои чередуются по-другому (рис. 14б): шары второго слоя занимают лишь часть углублений между шарами первого слоя, а шары третьего слоя занимают места над остальной частью углублений. Таким образом, при такой упаковке образуются три различающихся слоя и лишь 4-й по счету слой содержит атомы, расположенные точно над атомами 1-го слоя, так что возникает чередование слоев типа АСВАСВ... Кубической плотной упаковке соответствует кубическая элементарная ячейка.

В кубической плотноупакованной структуре имеется 4 набора эквивалентных параллельных плоскостей, которые образуются 4 диагональными плоскостями. Одна из них показана на рис. 14б пунктиром. В гексагональной плотноупакованной структуре имеется всего 1 набор эквивалентных плоскостей – горизонтальные плоскости.



Рис. 13. Плотнейшая упаковка шаров в пределах одной кристаллической плоскости

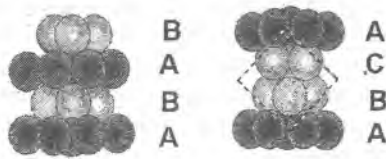


Рис. 14. Гексагональная (а) и кубическая (б) плотнейшие упаковки

Вопросы для самоконтроля

1. Что называют строением кристалла, кристаллической решеткой?
2. Что называют элементарной ячейкой? Какими параметрами она характеризуется?
3. Что такое симметрия, элементы симметрии и операции симметрии? Какие элементы симметрии вы знаете? Приведите примеры.
4. Что называют видом симметрии? Как подразделяются кристаллы по видам симметрии?
5. Как подразделяются кристаллы по симметрии внешней формы? Какие сингонии вы знаете? На сколько групп они подразделены и по какому признаку?
6. Что называют координационным числом? Приведите пример.
7. Какими способами можно изобразить кристаллические структуры в геометрических моделях? Охарактеризуйте кратко каждый способ.
8. Какие типы плотнейших упаковок шаров существуют? Чем они различаются?

ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

Согласно представлению о дальнем порядке, вытекающему из теории симметрии и характеризующему идеальный кристалл, во всех трех направлениях трехмерной кристаллической решетки простирается бесконечная совокупность идентичных точек (частей фигуры, материальных частиц). Такой совершенный (идеальный) кристалл может существовать (да и то лишь гипотетически) при температуре абсолютного нуля. При любых других температурах все реальные кристаллы несовершенны, т.е. в них наблюдаются нарушения этой идеализированной картины, называемые в литературе *дефектами*, несовершенствами или просто нарушениями. Тепловое движение атомов, механическое или оптическое воздействие на решетку кристалла могут привести к возникновению в ней дефектов, очень важных для практики использования кристаллических веществ, например, смещение атомов из узлов решетки в междоузлия или на поверхность кристалла. Подобные дефекты резко отражаются на свойствах кристалла, иногда сильнее даже, чем изменение химического состава или типа структуры. Образование дефектных структур изучаются такими науками как химическая термодинамика, теория кристаллической решетки и химическая кинетика. В данном пособии мы рассмотрим лишь кратко геометрическую модель распределения дефектов.

Дефектность реальных кристаллов обусловлена тем, что накопление дефектов до определенной концентрации приводит к уменьшению свободной энергии системы.

Различают два вида дефектов кристалла: *точечные*, охватывающие один-два структурных узла или междоузлия в элементарной ячейке, и *протяженные* – дислокации, трещины, микрокаверны.

К точечным дефектам относятся:

- 1) незанятые узлы решетки – вакансии (дефекты Шоттки);
- 2) атомы, молекулы или ионы, расположенные не на своих позициях, а в узлах другой подрешетки или в междоузлиях (дефекты Френкеля);
- 3) посторонние атомы – примеси как в узлах, так и в междоузлиях.

Из части узлов идеальной кристаллической решетки простого вещества, например меди, атомы могут перемещаться на поверхность кристалла, оставив вакансии (рис. 15а). Это явление усиливается при нагревании, поэтому такие вакансии называют тепловыми.

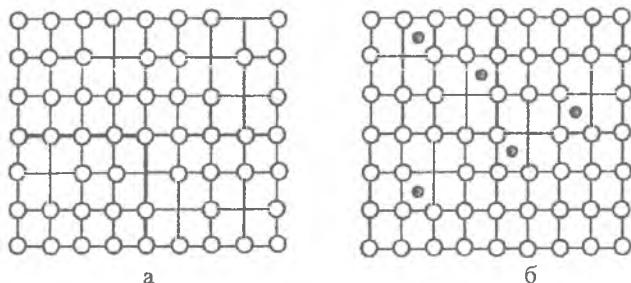


Рис. 15. Схема точечных дефектов: а – вакансии по Шоттки; б – дефекты Френкеля

Дефекты по Шоттки могут возникать и в кристаллах сложных веществ. Например, у оксида титана (II) TiO определенная экспериментально пикнометрическим методом плотность меньше на 15%, чем плотность, рассчитанная теоретически на основании структуры элементарной ячейки. Это явление объясняют тем, что и в подрешетке титана, и в подрешетке кислорода не занято 15% узлов, т.е. имеется 15% двойных вакансий. Отсутствие одного из элементов в некоторых узлах решетки соединения изменяет его состав – обуславливает отклонение от стехиометрического состава. Известен ряд веществ, в кристаллах которых дефектов Шоттки так много, что отклонения от стехиометрии легко определяются химическим анализом. В зависимости от условия роста и получения кристаллов число вакансий может быть различным, поэтому нестехиометрические соединения имеют непостоянный состав. К числу таких веществ относятся хорошо изученные оксид и карбид титана. Их состав можно выразить в общем виде формулами с переменным индексом x : TiO_x , $x=0,70\div 1,30$ и TiC_x , $x=0,60\div 1,00$.

Если в одной из подрешеток соединения постоянного состава число узлов больше, чем соответствующих атомов в формуле соединения, то также возникают вакансии. Например, при взаимодействии



тетраиодогидрират (II) серебра кристаллизуется в решетке кубической структуры с координационным числом 4. Эта решетка состоит из двух подрешеток: катионной и анионной. В анионной подрешетке четыре узла заняты ионами I^- , а на четыре узла катионной подрешетки приходится только три катиона

(два Ag и один Hg), которые распределены по 4 узлам статистически равномерно. Следовательно, в этом кристалле имеется 25% вакансий.

Другой тип точечных дефектов давно предвидел Я. И. Френкель: атомы смешаются из узлов решетки в междоузлия (рис. 126). Эти дефекты (дефекты Френкеля) возникают с большим трудом, чем дефекты Шоттки. Их образование затрудняется тем, что в большинстве структур диаметр междоузлий меньше, чем диаметр узлов. Чем больше координационное число, тем меньше диаметр междоузлия.

В некоторых случаях примеси попадают в междоузлия, образуя твердые растворы внедрения. Например, литий или медь в германии образуют подобные твердые растворы. Когда диаметр атомов примеси достаточно мал и не вызывает заметного расширения решетки, то образование твердых растворов внедрения сопровождается заметным повышением плотности вещества.

Если примесь присутствует в ионной форме, она может встроиться в ионную решетку, заняв там место катиона или аниона, в зависимости от знака ее заряда. Если заряд примесного иона такой же, как основного, то влияние его на энергию и другие свойства решетки обычно невелико, хотя энергия взаимодействия в этом месте решетки слегка изменяется. Более значительно влияние ионов с валентностью иной, чем у основных. Так, ионы Cd^{2+} или Pb^{2+} , которые вводят в AgVg в некоторых специальных фотоэмульсиях, занимая место одного катиона, сообщают решетке заряд двух катионов Ag^+ . Чтобы она осталась в целом электрически нейтральной, один из ближайших ионов Ag^+ должен покинуть свое место и перейти в междоузельное положение. Вместо двух узлов, заполненных однозарядными катионами, получается один, заполненный двухзарядным катионом, одна катионная вакансия и один междоузельный катион, т.е. значительное нарушение порядка в решетке.

Даже в самых чистых природных и искусственных кристаллах встречаются примеси. Окраска драгоценных камней – рубина, изумруда и др. – вызвана примесными ионами (хрома, железа).

Рассмотренные дефекты относятся к так называемым тепловым дефектам, возникновение которых связано с излишне большой амплитудой колебаний отдельных ионов в решетке. Поскольку энергия колебаний распределена равномерно между всеми ионами только в среднем, то в каждый момент времени имеются ионы с амплитудой (а значит и энергией) колебаний больше и меньше средней. В числе первых могут оказаться такие ионы, которые уйдя от равновесного положения, уже не вернуться к нему – слишком далеко ушли. В результате связь их с решеткой нарушается и они начинают свободно перемещаться по кристаллу между нормально расположенными ионами, не выходя за пределы кристалла. Так образуются межузельные ионы. Место, которое такой ион занимал прежде, остается вакантным. Это значит, что любой из ионов, соседних с этим местом, потерял соседа, и равновесие вокруг него нарушено. Оба дефекта – межузельные ионы и вакансии – важны для электропроводности кристаллов. Количество точечных тепловых дефектов зависит от средней амплитуды колебаний ионов, а она растет с ростом температуры. Поэтому с увеличением температуры увеличивается и количество точечных дефектов в кристаллах.

Точечные дефекты кристаллов являются равновесными дефектами, так как они находятся в термодинамическом равновесии со структурой кристалла. Реальный стехиометрический кристалл при температурах выше абсолютного нуля (0 К) обязательно будет содержать точечные дефекты. Хотя образование этих дефектов и требует затрат энергии (энтальпия системы возрастает, рис.16), но оно сопровождается значительным увеличением энтропии системы. Это связано с существованием большого числа позиций, которые в принципе могут быть заняты, например, образовавшейся вакансией. Как следствие этого, изобарно-изотермический потенциал системы G , определяемый соотношением

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

уменьшается (рис. 16). Это является признаком самопроизвольного протекания процесса.

Можно отметить одну особенность бромида и хлорида серебра, не свойственную другим ионным кристаллам: в них точечные дефекты встречаются почти исключительно среди катионов в довольно большом количестве.

Так, при комнатной температуре до 0,01% всех катионов Ag^+ переходят из узлов решетки в междоузлия, т.е. по каждому из трех направлений почти каждый 20-й по порядку ион Ag^+ отсутствует на своем месте.

Среди анионов этого не наблюдается не только при комнатной температуре, но и при более высоких; даже вблизи точки плавления число анионных вакансий во многие тысячи раз меньше числа катионных.

Своеобразные дефекты образуются при внедрении атомов щелочных металлов в кристаллические решетки их галогенидов. Эти дефекты можно создать нагреванием кристаллов в парах металлов. Они делают кристаллы окрашенными. Например, хлорид натрия, выдержанный в парах натрия, окрашивается в желтый цвет, а хлорид калия в парах калия – в синий. Попадая в кристалл, атомы щелочного металла отдают свои электроны анионным вакансиям. В результате получают своеобразные системы вакансия – электрон, похожие по некоторым свойствам (в частности по спектрам) на одноэлектронные атомы. Такие дефекты называют *F-центрами*.

Дислокацией называют область дефектов кристаллической решетки, простирающуюся вдоль некоторой линии – *линии дислокации*. Дислокации – неполные атомные плоскости – связаны со смещением рядов атомов друг относительно друга. Дислокации бывают *краевыми* и *винтовыми*. Первые обусловлены



Рис. 16. Энергетические изменения, происходящие при образовании дефектов в совершенном кристалле

обрывом плоскостей атомов, вторые – взаимным сдвигом плоскостей, соответствующим вращению одной из них вокруг перпендикулярной ей оси. Дислокации могут перемещаться по кристаллу; этот процесс происходит при пластической деформации кристаллических материалов. Поэтому при создании материалов, которые должны испытывать различные деформации, требуется знать закономерности возникновения и движения в них дислокаций и пути управления ими.

Дефекты в виде трещин возникают в результате небольшой разориентировки двух прилегающих частей монокристалла. Мозаика возникает вследствие статистически беспорядочной ориентации под любыми, чаще под очень малыми, углами отдельных монокристаллических зерен.

При росте из расплава, из пара и в других случаях между зернами и внутри их могут остаться (но могут и не остаться) не занятые атомами полости – микрокаверны. В случае их отсутствия на границе зерен обычно имеются точечные дефекты. Микрокаверны могут быть открытыми – сообщающиеся с внешней средой, и закрытыми – не сообщающиеся с внешней средой. Наличие микрокаверн в кристаллах сказывается на плотности кристаллического вещества.

Протяженные дефекты – неравновесные, они не находятся в равновесии со структурой и поэтому имеют высокие значения энергии образования.

Дефекты кристаллов оказывают существенное влияние на свойства кристаллов: прочность и пластичность, электрическое сопротивление, магнитные свойства, теплопроводность, скорость самодиффузии и диффузии примесей.

Точечные дефекты, являясь центрами дополнительного рассеяния электронов проводимости, заметно повышают электросопротивление металлов. В ионных кристаллах точечные дефекты являются «центрами окраски».

В металлических кристаллах влияние дислокаций на электросопротивление заметно проявляется при их плотности, превышающей 10^{10} - 10^{12} см⁻². Более существенным является влияние дислокаций на механические свойства. В бездислокационных нитевидных кристаллах (вискерах) прочность приближается к теоретической, на 3-4 порядка превышающей прочность кристаллов с обычно встречающейся плотностью дислокаций. И наоборот, при высокой плотности дислокаций кристаллы опять оказываются в упрочненном состоянии. Это явление, называемое *наклепом*, используется для упрочнения кристаллических материалов.

В ковалентных кристаллах область искажения решетки вблизи дислокации оказывает значительное рассеивающее действие на электроны, движущиеся в направлении, перпендикулярном оси дислокации, и незначительное – в параллельном направлении.

Вопросы для самоконтроля

1. В чем различие между реальными и идеальными кристаллами?
2. Что называется дефектами кристаллической решетки?
3. На какие подгруппы можно разделить дефекты по характеру их природы и энергетическому состоянию?
4. Изобразите схематически образование дефектов Шоттки и Френкеля, кратко охарактеризуйте их.
5. Какие энергетические изменения происходят в идеальном кристалле при образовании дефектов? Какие дефекты относятся к равновесным и какие к неравновесным?
6. В чем заключается причина образования дефектов в кристаллах?

ТИПЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТОК

Различия в структуре кристаллов (кристаллических решеток) обусловлены типом сил взаимодействия между частицами кристалла. В кристаллах металлов о таких силах говорят как о металлической связи, в кристаллах различных солей осуществляется ионная связь; другие кристаллические вещества существуют в результате ковалентной связи между образующими их частицами. Поэтому типы кристаллов классифицируются по виду связи между частицами, составляющими кристалл.

Самые слабые силы взаимодействия между частицами существуют в *молекулярных кристаллических решетках*, к числу которых относятся, например, кристаллы CO_2 , серы, бензола, йода, P_2O_5 , SO_3 , нафталина. Молекулярные решетки образуют главным образом многоатомные неорганические соединения и сложные органические соединения. В узлах молекулярных кристаллических решеток находятся молекулы. Молекулы связаны друг с другом межмолекулярными силами – ван-дер-ваальсовыми силами, которые значительно слабее химической связи. Ненаправленность ван-дер-ваальсовых связей во всех случаях позволяет молекулам располагаться в кристаллах плотнейшим образом: «выступы» одной молекулы так точно попадают во «впадины» соседних молекул, что между ними остаются лишь очень небольшие зазоры. А поскольку силы межмолекулярного взаимодействия невелики, для молекулярных кристаллов характерны низкие температуры плавления и сублимации, мягкость или хрупкость, а также необычайно высокое давление паров над их поверхностью. Наличие запаха у таких веществ, как камфора, нафталин, йод, свидетельствует о том, что их молекулы легко испаряются с поверхности твердого вещества. Особенно низки температуры плавления и кипения у веществ, молекулы которых неполярные. Например, кристаллы парафина очень мягки, хотя ковалентные связи в этих молекулах столь же прочны, как и связи в алмазе.

Электропроводность молекулярных кристаллов очень мала, т.к. в их молекулах существует ковалентная связь, и способность электронов перемещаться между молекулами оказывается чрезвычайно малой.

Молекулы некоторых веществ помимо ненаправленных ван-дер-ваальсовых связей могут соединяться также водородными связями, которые оказывают сильное влияние на структуру некоторых молекулярных кристаллов и их физические свойства. Водородные связи обладают определенной направленностью в пространстве и являются связями промежуточного типа между межмолекулярными и межатомными. Это приводит к тому, что при кристаллизации молекулы соединяются в зависимости от количества водородных связей, приходящихся на одну молекулу, в цепи, сетки или пространственные каркасы. Таким образом, при образовании молекулярных кристаллов исключается плотнейшая упаковка частиц. Получаются более рыхлые структуры.

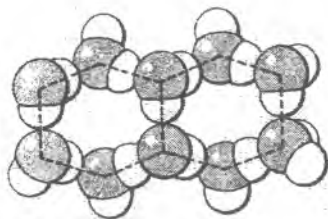


Рис. 17. Структура кристалла льда

Например, за счет образования водородной связи между дипольными молекулами воды лед имеет температуру плавления 0°C , в то время как сероводород, в котором почти не возникает водородных связей, плавится при $-82,9^{\circ}\text{C}$. В кристалле льда (рис. 17) каждая молекула воды соединена водородными связями с четырьмя

другими, образуя пространственный каркас, поэтому кристаллическая структура льда

имеет полости, что обуславливает его низкую плотность, меньшую, чем плотность воды. Структуру льда можно рассматривать как состоящую из слоев: в каждом слое молекула воды соединена тремя связями с молекулами «своего» слоя и только одной — с молекулами другого слоя. Эта единственная межслоевая связь легко разрывается, и даже под влиянием небольшой нагрузки слои скользят друг относительно друга. Этим объясняют движение ледников в горах. Полости в кристаллической решетке льда могут быть заполнены другими молекулами, например CH_4 , H_2S , одноатомными молекулами благородных газов. В результате образуются своеобразные химические соединения, называемые *клатратами*.

Многие молекулярные соединения кристаллизуются, образуя структуры с плотной упаковкой, несмотря на то, что между соседними молекулами в них действуют лишь слабые ван-дер-ваальсовы силы. Если молекулы имеют форму, близкую к сферической, то образуются простые структуры с кубической плотной упаковкой или гексагональной плотной упаковкой. Таковы, например, структуры H_2 , CH_4 , HCl . Несферические молекулы, особенно молекулы, построенные из тетраэдрических и октаэдрических фрагментов, могут также образовывать структуры с мотивом плотной упаковки. Например, димерные молекулы бромида алюминия Al_2Br_6 , состоящие из двух координационных тетраэдров AlBr_4 , соединенных общим ребром, при переходе в кристаллическое состояние образуют гексагональную плотную упаковку атомов брома. В этой упаковке атомы алюминия занимают $1/6$ часть имеющихся пустот.

В *ионных кристаллах* между частицами осуществляется ионная связь за счет сил кулоновского (электрического) взаимодействия. В качестве примера

можно привести многие известные соли, например, хлориды натрия и калия или цезия, фториды щелочных металлов. Поскольку электрическое поле, создаваемое каждым ионом, обладает сферической симметрией, то оно не имеет конкретной направленности в пространстве. Поэтому в ионных кристаллах катионы со всех сторон окружены анионами и, наоборот, анионы со всех сторон окружены катионами. Ионы упаковываются по принципу наиболее плотной упаковки и образуют правильные, симметричные кристаллы солей. В этих кристаллах нельзя выделить отдельные молекулы, поскольку нет преимущественного взаимодействия данного иона с каким-либо одним ионом противоположного знака; весь кристалл можно рассматривать как гигантскую молекулу.

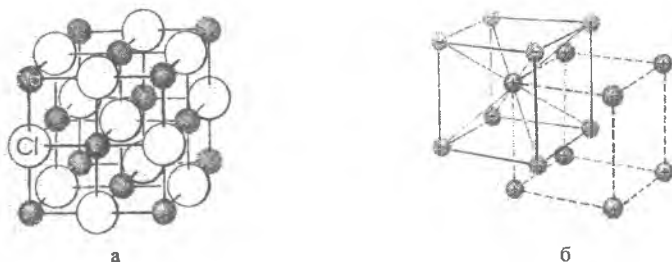


Рис. 18. Структуры кристаллов NaCl (а) и CsCl (б)

В большинстве простых солей вокруг каждого иона располагается по 6 или 8 ионов противоположного знака (пример – решетки NaCl, рис. 18а, и CsCl, рис. 18 б).

Силы, соединяющие частицы ионного кристалла в единое целое, очень велики, поэтому многие свойства таких кристаллов значительно отличаются от свойств молекулярных кристаллов. Как правило, вещества ионного типа имеют высокие температуры плавления и кипения и характеризуются чрезвычайно низким давлением паров; они растворяются только в наиболее полярных растворителях. Ионные кристаллы относятся к диэлектрикам, потому что образующие их ионы не могут свободно мигрировать в сторону от своих равновесных положений в узлах кристаллической решетки.

Однако тугоплавкость и твердость необязательно связаны только с ионными силами и не всегда характерны для соединений с ионной решеткой. Дело в том, что многие ионные кристаллы содержат в своем составе сложные многоатомные ионы: SO_4^{2-} , NO_3^- , $[\text{HgI}_4]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$, $[\text{AlF}_6]^{3-}$ и др. В то время как связи между частицами кристаллической решетки ионные, внутри сложных анионов атомы соединены, как правило, ковалентными связями. Так как сложные ионы большие, то заряд, приходящийся на единицу их поверхности, будет меньше, чем в случае простого одноатомного иона. Это означает, что при ра-

венстве зарядов силы взаимодействия частиц в решетке, содержащей многоатомные анионы, значительно слабее, чем в решетке из одноатомных ионов, например, NaCl, KBr. Поэтому температуры плавления и твердость веществ, содержащих сложные ионы, более низкие.

Например:

$$T_{пл}(\text{NaCl}) = 801^\circ\text{C}, \text{ а для } \text{NaNO}_3, T_{пл} = 311^\circ\text{C}.$$

Характер структуры ионных соединений зависит от относительного числа ионов в молекуле и от отношения их ионных радиусов. Ионы при этом считаются не сжимающимися заряженными шарами. Рассмотрим для примера ионные соединения с координационным числом 6. Такому КЧ соответствует координационный полиэдр октаэдр, в центре которого расположен катион металла, а в вершинах – анионы. Возможны три случая соотношения радиусов катиона и аниона:

1) радиусы примерно одинаковые (рис. 19а) – анионы касаются катиона, но не касаются друг друга;

2) радиус аниона намного больше радиуса катиона (рис. 19в) – анионы касаются друг друга, но не касаются катиона, поэтому силы отталкивания в такой структуре больше сил притяжения; эта структура неустойчива и перейдет в другую структуру с меньшим радиусом анионов, в которой катионы и анионы будут соприкасаться друг с другом;

3) радиус аниона в некоторое число раз больше радиуса катиона (рис. 19б) – анионы соприкасаются друг с другом и с катионом; эта структура является пределом устойчивости октаэдрических структур и определяется соотношением радиусов катиона и аниона, которое можно вычислить по уравнению

$$r_Y = (r_M + r_Y) / \sqrt{2}, \quad r_M / r_Y = \sqrt{2} - 1 = 0,414.$$

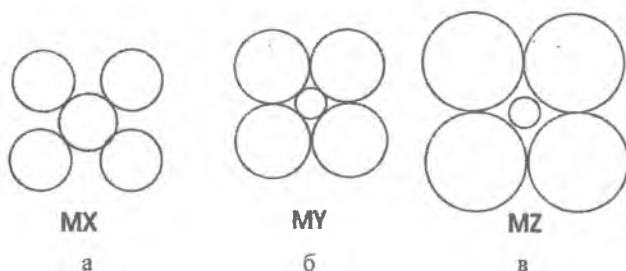


Рис. 19. Проекция квадратной плоскости октаэдра с различным соотношением радиусов катиона и аниона

В ионных кристаллах ионы-соседи должны располагаться так, чтобы силы притяжения между ними полностью компенсировались силами отталкивания электронных оболочек. Но чтобы кристалл был стабильным, энергия притяжения противоположно заряженных ионов должна превосходить энергию взаимодействия между одноименными ионами. Энергетически выгодной (с минималь-

ной энергией) будет такая структура, когда ближайшими соседями каждого катиона будут анионы, а каждого аниона – катионы.

Абсолютно ионных кристаллических решеток в природе не существует, так как связь между ионами не бывает на 100% ионной. Многие соединения с решеткой типа NaCl (например, оксиды и сульфиды MgO, CaO, PbS) принадлежат к слабополярным кристаллам. Даже такие классические ионные кристаллы, как галогениды щелочных металлов, обладают дробными зарядами, примерно 0,9.

Ковалентные кристаллы (атомные решетки) – кристаллические структуры,

частицы которых соединяются друг с другом в результате обобществления электронных пар. В таких кристаллах между атомами осуществляется ковалентная неполярная связь, однако, в отличие от молекул с ковалентной связью, в кристаллах существует протяженный трехмерный каркас ковалентных связей между соседними атомами. В ковалентных кристаллах обобществленные электроны обычно полностью завершают электронную оболочку атомов. В кристаллах алмаза, германия и кремния 4 валентных электрона атома конфигурации s^2p^2 обобществляются с валентными электронами еще трех ближайших соседей. Такое обобществление как бы приводит к дополнению электронных оболочек каждого атома до полностью заполненного октета. В результате каждый атом связан ковалентными связями с 4 ближайшими соседями. Все четыре связи эквивалентны по энергии и длине. Связи имеют направленное действие и симметрично распределены в пространстве. Угол между связями $109^\circ30'$. Это приводит к жесткой тетраэдрической конфигурации атомов. Ковалентные связи очень сильные: на 1 атом в ковалентных кристаллах энергия связи составляет $3\div 7$ эВ. Это определяет их высокую твердость и температуру плавления.



Рис. 20. Структура кристалла алмаза

Наиболее известным представителем ковалентных кристаллов является алмаз (рис. 20). В кристаллической структуре алмаза каждый атом углерода ковалентно связан с 4 соседними атомами углерода, располагающимися вокруг него в тетраэдрической конфигурации. Длина всех связей между атомами углерода одинаковая и равна $1,54 \text{ \AA}$. Ориентация 4 возникающих в этом случае связей ничем не отличается от существующей в молекулах с простыми углерод-углеродными связями. Поскольку протяженность системы этих связей в алмазе очень велика, этот кристалл и подобные ему кристаллические ковалентно связанные вещества иногда называют гигантскими молекулами. Атомы в структуре алмаза не только плотно упакованы, но и связаны друг с другом очень мощными ковалентными связями, которые так близко стягивают соседние атомы, что их электронные облака частично перекрываются. Таким образом, расстояние между центрами атомов C в алмазе намного меньше, чем известный диаметр

атома углерода. Этим и объясняется высокая прочность и химическая инертность алмаза. Он практически не реагирует ни с кислотами, ни со щелочами, и лишь в атмосфере кислорода и фтора окисляется до CO_2 и CF_4 соответственно. Аналогичной кристаллической структурой обладают и другие представители главной подгруппы IV группы периодической системы: кремний, германий, серое олово.

Прочные кристаллы образуются лишь в том случае, если число ковалентных связей достаточно для образования пространственных решеток. Максимальное число связей 4 характерно для элементов IV группы: C, Ge, Si, полупроводниковых соединений типа $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ и $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$. Элементы и соединения, у которых возможное число связей меньше 4, не способны образовывать пространственные решетки, между всеми узлами которых действовали бы именно ковалентные связи. Например, элементы V группы As, Sb, Bi имеют на внешнем уровне только 3 электрона, способные к обобществлению, поэтому образуют кристаллы, в которых ковалентные связи действуют только между тремя соседними атомами. Три связи на атом способны обеспечить образование только слоистых структур, в которых внутри слоя между атомами действует ковалентная связь, а между слоями – силы Ван-дер-Ваальса. Эти силы слабее ковалентных, а потому определяют слабость кристаллической решетки, что отражается на физико-механических свойствах веществ (малая твердость и прочность, низкая $T_{\text{пл}}$).

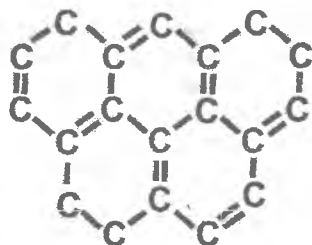


Рис. 21. Строение единичной атомной плоскости графита

Кристаллической формой углерода, совершенно отличной от алмаза, является графит. В кристаллах графита атомы C расположены в обособленных друг от друга плоскостях. Расстояние между атомами в пределах одной плоскости составляет $1,42\text{\AA}$, а расстояние между плоскостями – $3,35\text{\AA}$. Каждый атом углерода образует с тремя окружающими его атомами той же кристаллической плоскости 3 ковалентные связи (рис. 21) с помощью своих sp^2 -гибридных орбиталей. Это объясняет плоскую конфигурацию атомарных плоскостей.

Четвертый валентный электрон каждого атома углерода участвует в образовании делокализованных π -связей, охватывающих весь слой атомов, и поэтому обладает подвижностью в его пределах. Этим объясняется способность графита хорошо проводить электрический ток. Прочные атомарные слои легко скользят друг относительно друга, и это позволяет использовать графит в качестве смазочного материала.

Другим примером ковалентного кристалла, который также можно отнести к гигантским молекулам, является кварц SiO_2 . В кристалле кварца каждый атом кремния ковалентно связан с 4 окружающими его атомами кислорода. Каждый из атомов кислорода, в свою очередь, связан с атомами кремния, и, таким образом, через весь кристалл простирается непрерывный каркас связей Si-O-Si. Подобное расположение атомов существует в многочисленных силикатных мине-

ралах, в которых структурные группы SiO_4^{4-} соединяются друг с другом, образуя одномерные цепи, двумерные слои или трехмерный каркас.

Металлические кристаллы – кристаллы, в которых атомы металлов удерживаются друг возле друга посредством металлической связи, которая не обладает направленностью действия. Отсутствие в кристаллах металлов направленных связей между атомами (вследствие делокализации валентных электронов) объясняет тот факт, что металлы всегда кристаллизуются с максимальным координационным числом (8-12), т.е. образуют структуры с плотнейшей упаковкой. (Локализация – сосредоточение чего-либо в малом объеме пространства, а делокализация – обратный процесс, т.е. рассосредоточение, распределение). Металлическая связь возникает между атомами металлов в результате их сближения и перекрывания внешних атомных орбиталей. Эта связь не является ковалентной неполярной, так как электроны не фиксируются между двумя атомами, а переходят в состояние проводимости и могут мигрировать между всеми атомами данного кристалла и даже куска металла. Эти мигрирующие электроны (обобщенные электроны, свободные электроны, электронный газ) – электроны проводимости – и осуществляют ненаправленную связь между атомами в кристаллической решетке металлов. Металлическая связь представляет собой результат перекрывания делокализованных орбиталей сближающихся атомов в кристаллической решетке металлов. В электрическом поле обобщенные электроны получают направленное движение – электрический ток. Такое состояние электронов называют состоянием проводимости.

Устойчивость металлической кристаллической решетки обусловлена электростатическим взаимодействием между катионами и валентными электронами, которые как бы цементируют решетку.

Однако не все валентные электроны обобществляются при образовании металлической связи. Количественной мерой этого процесса и установления равновесия является величина потенциала ионизации атома.

Чаще всего у металлов встречаются структуры трех следующих типов (рис. 22):

- 1) кубическая плотноупакованная;
- 2) гексагональная плотноупакованная;
- 3) объемно центрированная кубическая.

Элементарная ячейка



Рис. 22. Типы кристаллических структур, характерные для металлов

Как показывает ниже приведенная диаграмма (рис. 23), между кристаллическим строением металлов и их положением в периодической таблице существует четкая взаимосвязь (на диаграмме указаны наиболее распространенные при обычных условиях структуры металлов). Например, все щелочные металлы обладают объемно центрированной кубической структурой; такую же структуру имеют большинство переходных металлов IV, V и VI групп. Металлы VIII и IB групп обычно имеют кубическую плотноупакованную структуру.

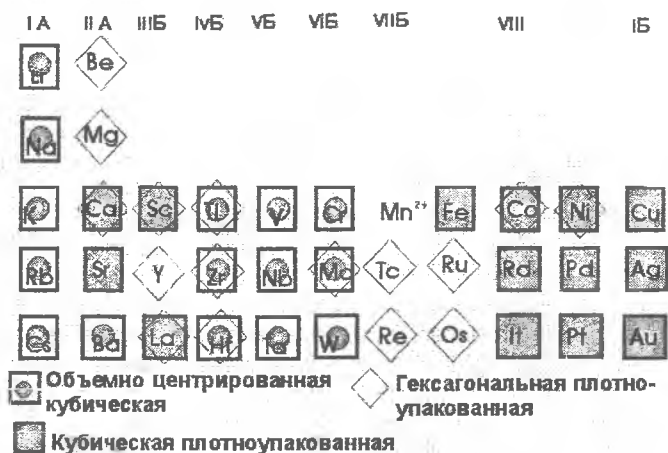


Рис. 23. Диаграмма, показывающая связь кристаллической структуры металлов с их положением в периодической системе элементов. Mn^{2+} имеет 3 кубические модификации

Многие металлы могут существовать в нескольких модификациях, отличающихся типом структуры. Это объясняет тот факт, что хотя длина связи и плотность у металлов кристаллических структур могут быть близкими, их пластичность и ковкость связаны с конкретным типом кристаллической структуры. Например, хорошая ковкость таких металлов, как серебро или медь, золото, обусловлена тем, что в их кубических плотноупакованных кристаллах слои атомов способны скользить друг относительно друга вдоль так называемых плоскостей скольжения. Плоскости скольжения имеются в наибольшем количестве в кристаллах с кубической плотноупакованной структурой. А хром, ванадий и молибден, имеющие кубическую объемно центрированную или гексагональную структуру, обладают значительно меньшей пластичностью и ковкостью. Вместе с тем щелочные металлы с кубической объемно центрированной структурой имеют небольшую плотность и настолько мягки, что их можно резать обычным ножом. Эти свойства обусловлены значительно большим межатомным расстоянием в объемно центрированной структуре, наличием у ще-

лочных металлов относительно небольшого числа валентных электронов. И поэтому межатомные связи в их кристаллах довольно слабы.

Наличие в металле небольшого количества примесей, например, как в сплавах, означает появление в их кристаллической решетке атомов другого размера. Такие неоднородности могут очень сильно искажать плоскости скольжения и препятствовать скольжению одних атомных плоскостей относительно других. Наиболее ярким примером такого влияния служить сплав меди с бериллием (менее 1% бериллия). Этот сплав обладает такой твердостью и упругостью, что из него получают прекрасные пружины; однако известно, что медь – довольно мягкий и пластичный (неупругий) металл.

В некоторых случаях отдельные металлы могут иметь различные типы кристаллических решеток, например, при температурах ниже 768°C стабильно магнитное $\alpha\text{-Fe}$ с координационным числом 8, а при температурах выше 906°C – немагнитное $\gamma\text{-Fe}$ с координационным числом 12.

В решетках некоторых тяжелых металлов наряду с металлической связью существует слабая ковалентная связь, в которой принимают участие $3d$ -электроны, тогда как $4s$ -электроны образуют электронный газ. При таком связывании атомов металлов может происходить спаривание как антипараллельных так и параллельных спинов. Это оказывает сильное влияние на магнитные свойства металла. Так, параллельные спины ответственны за ферромагнетизм (в атоме железа связь осуществляют именно электроны с параллельными спинами). При повышении температуры слабые ковалентные связи разрушаются и ферромагнетизм исчезает. Температура, при которой происходит это явление, называется *точкой Кюри*. Например, для железа она равна 1045 K . Для связей с антипараллельными спинами, обуславливающими антиферромагнетизм, также существует температура, при которой эти связи разрушаются. Она называется *температурой Нееля или антиферромагнитная точка Кюри*.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие типы, кристаллических решеток существуют и по какому, принципу их подразделяют?
2. Какие кристаллы называют молекулярными? Какие вещества могут их образовывать? Приведите примеры.
3. В чем различие между ван-дер-ваальсовыми силами и водородной связью?
4. Какая существует взаимосвязь между физико-химическими свойствами молекулярных кристаллов и типом связи внутри кристалла?
5. Какие кристаллы называют ионными? Какие вещества их образуют? Приведите примеры.

6. От чего зависит характер структуры ионных соединений? Поясните на примере.

7. Какие кристаллы называют ковалентными? Чем они отличаются от молекулярных? Охарактеризуйте ковалентные решетки на примере структуры алмаза.

8. От чего зависит прочность ковалентных кристаллических решеток? Приведите примеры.

9. Охарактеризуйте металлические кристаллы, приведите примеры. Какая связь реализуется в этих кристаллах? В чем ее основные отличия от других видов химической связи?

10. Какие основные типы кристаллических решеток характерны для металлов? Как тип структуры влияет на физико-механические свойства металлов?

ЭНЕРГИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

Поскольку во многих неорганических веществах химическая связь близка к ионной, этот тип кристаллических решеток представляет особый интерес для неорганической химии. Большое значение имеет величина *энергии кристаллической решетки*, измеряемая работой, которую необходимо совершить для удаления составляющих кристалл ионов на бесконечно большое расстояние друг от друга. Энергия образования решетки из свободных ионов имеет ту же величину, но она отрицательна, так как при образовании решетки энергия выделяется.

Величина энергии кристаллической решетки определяет прочность кристаллов, их растворимость и другие свойства. Зная энергию кристаллической решетки, можно найти энергию взаимодействия ионов растворенного вещества с молекулами растворителя – *энергию сольватации*. От ее величины во многом зависит поведение вещества в растворах. Эту величину обычно относят к 1 моль вещества.

Энергия кристаллических решеток в целом складывается из энергий всех составляющих ее ионов и зависит от всех сил взаимодействия в решетке, но главный вклад в общую энергию вносят силы взаимодействия ближайших соседей. Энергия решетки кристалла может быть определена экспериментально и вычислена теоретически. Впервые уравнение для расчета энергии решетки было получено Борном; оно имеет вид

$$U_0 = (Az_1z_2N_0e^2/r_0)[1-(1/n)],$$

где z_1 и z_2 – количество зарядов положительного и отрицательного ионов; N_0 – число Авогадро; e^2/r_0 – работа удаления иона в бесконечность; r_0 – расстояние между ионами в решетке; A – коэффициент, называемый константой Маделун-

га, и зависящий от типа кристаллической решетки; $[1-(1/n)]^n = K$ – коэффициент, зависящий от характера отталкивания оболочки ионов.

Расчет энергии кристаллической решетки по уравнению Борна целесообразен, если известен тип решетки и межионное расстояние, найденное экспериментально, например, рентгенографически.

Для целей же предвидения величин энергии при неизвестных структуре и межионном расстоянии можно использовать другой путь – расчет по уравнению А.Ф. Капустинского:

$$U = 1071,33 \sum n z_K z_A / (r_K + r_A) \text{ (кДж/моль)},$$

где $\sum n$ – число ионов в химической формуле кристалла; z_K и z_A – величина заряда катиона и аниона; r_K и r_A – ионные радиусы катиона и аниона по шкале Гольдшмидта.

Величины ионных радиусов можно найти в справочниках.

Вопросы для самоконтроля

1. Что называют энергией кристаллической решетки? На какие свойства веществ она влияет?
2. Из каких составляющих складывается энергия кристаллической решетки?
3. Как можно рассчитать энергию решетки? В каких случаях следует применять то или иное уравнение для расчета энергии решетки?

РЕНТГЕНОВСКИЙ АНАЛИЗ

При исследовании различных твердых веществ, например, полупроводников, минералов, возникает необходимость установить количество фаз в системе, сингонию, вид симметрии кристалла, строение элементарной ячейки, тип реальной структуры кристалла, степень упорядоченности структуры, является ли фаза фазой переменного или постоянного состава, величину кристаллитов в поликристаллическом материале. Одним из методов, позволяющих успешно решать подобные задачи, является рентгеновский анализ.

Изложению основ теории и практики данного метода посвящены многочисленные пособия и монографии, например [1-3].

Экспериментальные и теоретические основы рентгеновского анализа твердых тел были заложены в 1912-1913 гг. Лауэ и его сотрудниками, а также Ю.В. Вульфом и У.Л. Брэггом. Зная объем 1 моля NaCl, количество частиц каждого из ионов Na^+ и Cl^- в этом объеме, учитывая, что ионы Na^+ и Cl^- поочередно занимают узлы кубических ячеек в решетке, Лауэ смог рассчитать среднее значение межатомных расстояний в решетке хлорида натрия. Оно получилось рав-

ным $2,8\text{Å}$. Эта величина того же порядка, что и длина волны рентгеновских лучей K -серии. Исходя из этого, Лауэ предположил, что в соответствии с законами дифракции света кристалл, в частности хлорида натрия, может быть дифракционной решеткой для рентгеновских лучей. Для этого необходимо выполнение следующего условия:

$$1 < r_0/\lambda \leq 10,$$

где r_0 – межатомное расстояние, λ – длина волны падающего на кристалл рентгеновского излучения.

Это блестяще подтвердилось в опыте Лауэ, Фридриха, Книппинга в 1912 г., позволившем им узнать структуру каменной соли.

Падая на кристалл, рентгеновские лучи могут отражаться от него, и угол падения равен углу отражения. Однако отражение может происходить не под любым углом. Отраженный монохроматический луч с длиной волны λ отражается совокупностью параллельных кристаллических плоскостей только под строго определенными углами; под другими углами происходит погасание лучей. При другой длине волны λ_1 отражение от тех же плоскостей произойдет под другими, тоже строго определенными углами. Причем, рентгеновские лучи проникают внутрь кристалла и отражение происходит не только от поверхности, но и от нижележащих плоскостей. Такую остроумную интерпретацию дифракции рентгеновских лучей от кристаллов дали У.Л. Брэгг и Ю.В. Вульф.

Основное уравнение, которое используется в рентгеновском анализе для определения строения кристаллов, – это уравнение Вульфа-Брэгга:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\Theta,$$

где n – порядок отражения лучей, целое число, равное 1, 2, 3 и т.д.; d_{hkl} – межплоскостное расстояние (расстояние между двумя соседними параллельными плоскостями отражения, которые состоят из частиц, составляющих элементарную ячейку); Θ – угол падения луча на систему отражающих плоскостей.

На практике экспериментально регистрируют отраженные рентгеновские лучи с помощью счетчика, например, типа Гейгера-Мюллера, после чего сигнал усиливается и передается на самопишущий прибор. Он пишет на специальной бумаге дифрактограмму – рефлексы отражения определенной интенсивности в зависимости от угла отражения. Современные приборы, используемые в рентгеновском анализе, называют дифрактометрами. На рис. 24 приведен пример дифрактограммы. Горизонтальная ось на дифрактограмме – шкала углов падения (отражения) рентгеновского излучения в градусах – 2Θ .

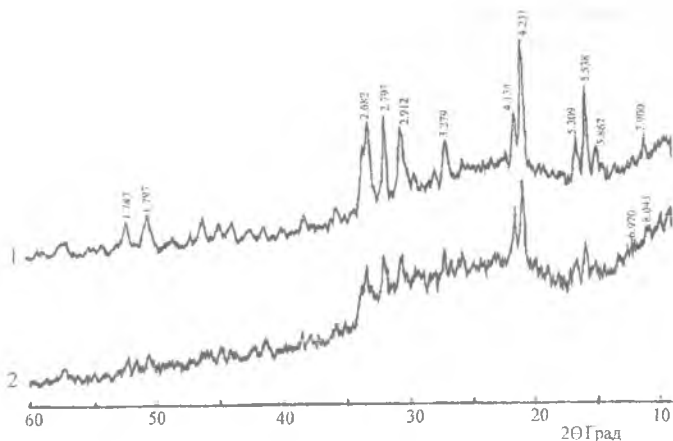


Рис. 24. Дифрактограммы двух образцов синтеза основного фосфата магния с указанием межплоскостных расстояний, соответствующих данным рефлексам [16]

С помощью дифрактограммы по формуле Вульфа-Брэгга рассчитывают межплоскостные расстояния, принимая очень часто порядок отражения $n=1$. Для этого из максимумов опускают перпендикуляры на шкалу углов отражения и находят $\sin\Theta$, используемый в дальнейшем для расчета d_{hkl} .

Для получения рентгеновских лучей в дифрактометрах используют катодные трубки. В рентгеновском анализе применяют трубки, в которых катод может быть выполнен из следующих металлов: хрома, железа, кобальта, меди, молибдена. Длины волн рентгеновского излучения для этих металлов определены, и их можно найти в литературе по рентгеновскому анализу или другой справочной литературе. Таким образом, при записи дифрактограммы необходимо точно знать, из какого металла изготовлена катодная трубка, создающая рентгеновское излучение.

Зная λ и $\sin\Theta$, можно легко рассчитать d_{hkl} . Далее значения межплоскостных расстояний могут быть использованы для расчета параметров простейших (кубической и гексагональной) элементарных ячеек.

Вместе с тем, по дифрактограмме определяют относительные интенсивности рефлексов. Для этого измеряют высоту наиболее интенсивного отражения и принимают ее равной 100%. Относительно данной высоты рассчитывают в процентах интенсивность остальных рефлексов. Вообще интенсивность отражений неодинакова и зависит от числа атомов, приходящихся на единицу площади плоскости отражения, а также от рассеивающей способности данного вида атомов. Полученные данные вместе с величиной d_{hkl} могут быть использованы для анализа фаз в исследованном твердом веществе. В этом случае рассчитанные d_{hkl} и относительные интенсивности сравнивают с таковыми из стандартных таблиц межплоскостных расстояний и при совпадении делают вывод о наличии той или иной фазы в твердом веществе. Если химический состав исследованно-

го вещества известен, то этот поиск существенно облегчается. Значения межплоскостных расстояний для различных кристаллических веществ можно найти в некоторой литературе по рентгеновскому анализу, по минералам; существуют специальные каталоги, содержащие данную информацию, например, каталог ASTM или JCPDS. Последний существует также в электронном варианте как поисковая система. На рис. 25 показана одна из карточек из поисковой системы JCPDS.

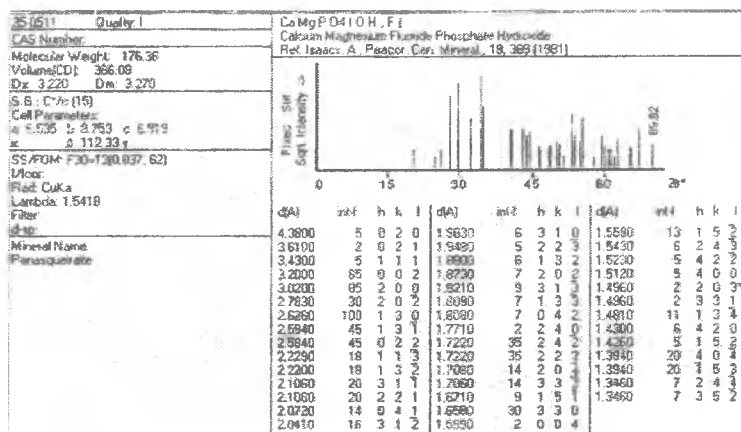
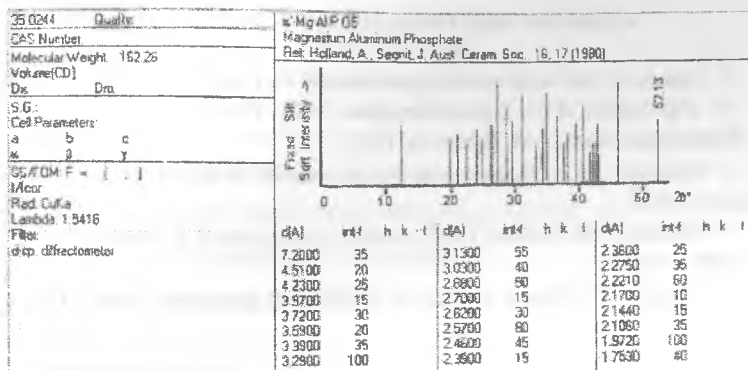


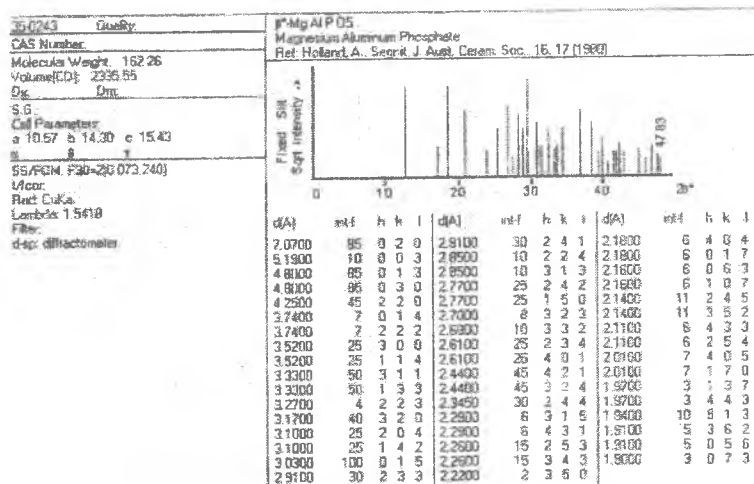
Рис. 25. Карточка межплоскостных расстояний для двойной соли гидроксофторида-фосфата кальция и магния

В этой карточке кроме межплоскостных расстояний, интенсивности линий указываются также излучение, его длина волны, параметры элементарной ячейки (правда параметры ячейки указаны не во всех карточках), ее объем, ссылка на литературу, где впервые была опубликована информация, и, конечно, номер карточки (30-0443 в данном случае).

Рентгеновский анализ позволяет определять не только разные химические соединения в твердом веществе, но и различные модификации одного и того же вещества. На рис. 26 показаны штриховые дифрактограммы для α'- и β''-модификаций двойной соли – оксофосфата магния и алюминия. Различающееся расположение штрихов, изображающих отражения от атомных плоскостей, и подтверждает различное внутреннее строение кристаллических решеток α'-MgAlPO₄ и β''-MgAlPO₄.



а



б

Рис. 26. Карточки межплоскостных расстояний для разных аллотропных модификаций оксофосфата магния и алюминия $MgAlPO_4$: а – α' -модификация, б – β'' -модификация

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гинье, А. Рентгенография кристаллов/ А. Гинье. – М.: Физматгиз, 1961.
2. Уманский, Я.С. Рентгенография/ Я.С. Уманский, А.К. Тралезников, А.И. Китайгородский. – М.: Машгиз, 1951.
3. Мальцев, М.В. Рентгенография металлов/ М.В. Мальцев. – М.: Металлургиздат, 1952.
4. Фролов, В.В. Химия: учеб. пособие для вузов/ В.В. Фролов. – М.: Высш. шк., 1979. – 559 с.
5. Слейбо, У. Общая химия/ У. Слейбо, Т. Персонс. – М.: Мир, 1979. – 550 с.
6. Ормонт, Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников: учеб. пособие для вузов/ Б.Ф. Ормонт. – М.: Высш. шк., 1973.
7. Карапетьянц, М.Х. Строение вещества: учеб. пособие для вузов/ М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин-М.: Высш. шк., 1978. – 304 с.
8. Болдырев, В.В. Химия твердого тела / В.В. Болдырев, Н.З. Ляхов, А.П. Чупахин// Новое в химии, науке и технике. Серия «Химия». – № 4. – М.: Знание, 1982. – 64 с.
9. Постников, В.С. Физика и химия твердого состояния/ В.С. Постников. – М.: Металлургия, 1978. – 544 с.
10. Банн, Ч. Кристаллы. Их роль в природе и науке/ Ч. Банн. – М.: Мир, 1970. – 312 с.
11. Годовиков, А.А. Кристаллохимия простых веществ/ А.А. Годовиков. – Новосибирск: Наука, 1979. – 191 с.
12. Вигдорович, В.Н. Структура идеальных и реальных кристаллов/ В.Н. Вигдорович, Г.А. Ухлинов. – М.: Изд-во Московского ун-та электронной техники, 1975. – 175 с.
13. Вест, А.Р. Химия твердого тела: теория и приложения/ А.Р. Вест. – М., 1988. – Т.1.
14. Картужанский, А.Л. Химия и физика фотографических процессов/ А.Л. Картужанский, Л.В. Красный-Адмони. – Л.: Химия, 1983. – 137 с.
15. Богданов, Р.В. От молекулы к кристаллу/ Р.В. Богданов. – Л.: Химия, 1972. – 128 с.
16. Литвинов, С.Д. Синтез гидроксофосфата магния на волокнах белка / С.Д. Литвинов, Т.В. Судакова // Известия Самарского научного центра РАН РФ. Спец. вып. «Химия и химическая технология». – Самара, 2003. – С. 20 – 26.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ВИДЫ ТВЕРДОГО ВЕЩЕСТВА	5
МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ	8
СТРОЕНИЕ И СИММЕТРИЯ КРИСТАЛЛОВ	13
ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ.....	22
ТИПЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТОК	27
ЭНЕРГИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ.....	36
РЕНТГЕНОВСКИЙ АНАЛИЗ.....	37
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	42

Учебное издание

*Литвинов Сергей Дмитриевич
Судакова Татьяна Викторовна*

СТРОЕНИЕ ТВЕРДОГО ТЕЛА. КРИСТАЛЛЫ

Учебное пособие

Редактор Л.Я. Чегодаева
Доверстка И.И. Спиридонова

Подписано в печать 19.08.09 . Формат 60x84 1/16.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Печ. л. 2,75.
Тираж 100. Заказ 118. Арт. С-17/2009

Самарский государственный аэрокосмический университет
443086, Самара, Московское шоссе, 34

Изд-во Самарский государственный аэрокосмический университет
443086, Самара, Московское шоссе, 34