



ГЛАВА 12

КРИСТАЛЛОФИЗИКА

Наука о кристаллах принадлежит исключительно новому времени. Правильные формы некоторых алмазов, а также гладкие грани других кристаллов, правда, бросались в глаза и прежде; кажущееся беспорядочным изменение их величины и формы было, вероятно, причиной того, что не устанавливали закономерностей. В древности знания о минералах приобретались случайными наблюдениями и к тому же переплетались с мифологией и верой в волшебную силу драгоценных камней.

Совершенно изолированно стоит маленькое сочинение Иоганна Кеплера, появившееся в 1611 г.: из простого наблюдения над «шестиугольными снежинками», именем которых названо его сочинение, гениальный ученый пришел к идее симметрии и даже построения снежинок из плотно упакованных шаров. В его геометрических размышлениях мы узнаем опять тот ход мысли, который Кеплер применил в 1596 г. в своем «*Prodromus*» при выводе закона для радиусов орбит планет. Этот закон вскоре был признан неправильным; но взгляд на мир, как на творение духа, предпочитающего простые математические отношения, поставил Кеплера здесь на верный путь. Однако это случайное сочинение, которое он сам рассматривал отчасти как забаву, не оказало влияния.

В 1669 г. Нильс Стенсен (Николай Стено, 1638—1686) открыл, что у кварца (от которого термин «кристалл» был постепенно перенесен на другие твердые

тела с определенной естественной формой), а также у некоторых других кристаллов, даже если они обработаны, между их плоскостями обнаруживается всегда один и тот же угол. В том же году Эразм Бертельсен (Бартолинус, 1625—1698) заметил у исландского шпата двойное лучепреломление, которое в 1678 г. Гюйгенс (гл. 4) объяснил на основе волновой теории. Доменико Гульельмини (1655—1710) распространил в 1688 г. закон постоянства углов на некоторые кристаллы соли. Целое столетие ушло на установление этих фактов. Кристаллография оставалась незатронутой большими успехами остальной физики; физики не имели в своем распоряжении хорошо обработанных кристаллов, а минералогии, правда, обладали ими, но занимались главным образом другими задачами. (Получение искусственных кристаллов является трудным искусством, и в систематической форме оно развилось только в XX веке). Исключением является открытие пирозлектричества в турмалине. В течение долгого времени давались неправильные объяснения этого явления. Лишь в 1758 г. Франц Ульрих Теодор Эпинус (1724—1802) показал, что плоскости кристалла заряжаются при изменении температуры.

Только в 1772 г. появилось опять значительное произведение о формах кристаллов: Жан Батист Роме де Лиль (1736—1790) распространил закон постоянства углов, образуемых плоскостями, на многие другие кристаллы. Эти углы, т. е. положения плоскостей друг по отношению к другу, являются с тех пор, как известно, основной характеристикой любого вида кристаллов, в то время как величина плоскостей определяется случайными побочными обстоятельствами при росте кристалла.

На основе этого закона развивалась геометрическая кристаллография в процессе трудного детального изучения и, конечно, не без заблуждений. Благодаря выдающимся работам Христиана Самуэля Вейса (1780—1856), исследованиям его ученика Франца Эрнста Неймана (1798—1895) (первого крупного физика, вплот-

ную занявшегося кристаллами), работам Фридриха Моса (1773—1839) и Карла Фридриха Наумана (1797—1873), наконец, Вильяма Миллера (1801—1880) был установлен «закон рациональности». Он определяет положение любой кристаллической плоскости тремя небольшими целыми числами, ее «индексами», если известны три оси кристалла и длина каждой из них. Вышеуказанные исследователи старались также дать систематику кристаллов. Однако полная систематика удалась только в конце этого периода, в 1830 г., Иоганну Фридриху Христиану Гесселю (1796—1872). На основе закона рациональности он дал геометрическое доказательство того, что существуют 32 класса кристаллов, и не больше. Но на его работу также не обращали внимания в течение десятилетий. В 1867 г. Аксель Гадолин (1828—1892), не зная о своем предшественнике, весьма изящным образом вновь установил эту систематику. Таким образом, цель геометрической кристаллографии была достигнута.

Классы кристаллов различали сначала по симметрии, характерной для положений граней. Одновременно укреплялось также представление о том, что эта симметрия имеет решающее значение также для процессов внутри кристаллов, например для распространения света и упругости. Известковый шпат, на котором раньше всего было изучено двойное лучепреломление, имеет только одну оптическую ось. В 1812 г. Жан Батист Био (1774—1862) нашел у слюды две оптические оси. Давид Брюстер (1781—1868) подтвердил это в 1813 г. на примере топаза и других кристаллов, а также расширил в 1818 г. список веществ, имеющих двойное лучепреломление, до числа свыше ста. Известный астроном Джон Фредерик Вильям Гершель (1792—1871) усовершенствовал эти знания, в частности, благодаря применению монохроматического света. Но точную связь между геометрической симметрией плоскостей и физическими свойствами кристаллов формулировал в основном правильно лишь в 1833 г. Франц Нейман, который уже в 1832 г. свел кристаллооптику Френеля

к упругой теории света. Этот же великий исследователь создал также теорию упругости кристаллов. По его следам пошел его ученик Вольдемар Фойгт (1850—1919); учебник кристаллофизики Фойгта, появившийся в 1910 г., остался до сих пор неисчерпаемой сокровищницей сведений по всем физическим проблемам кристаллов. В нем имеется также теория пироэлектричества, которую развил в 1878 г. Вильям Томсон (лорд Кельвин), а также пьезоэлектричества, открытого в 1881 г. Пьером Кюри (1859—1906).

Однако сущность кристаллического состояния, согласно современным взглядам, определяется не этими свойствами, а упорядоченным расположением атомов в пространственных решетках, т. е. конфигурациями со строгой трехмерной периодичностью. На этой основе можно понять все свойства кристаллов.

Теория пространственной решетки имеет длинную историю. Шаровые упаковки, о которых еще в 1611 г. говорил Кеплер, были уже пространственной решеткой, хотя он не применял этого понятия. Разносторонний Роберт Гук (1635—1703) высказал в 1665 г. в своей «Микрографии» правильный взгляд на строение кристаллов, но не обосновал и не развил его. Гюйгенс в своем «Трактате о свете» (гл. 4), напечатанном в 1690 г., на основе изучения характера расщепления известкового шпата дает структуру кристалла в форме пространственной решетки, состоящей из мельчайших частиц эллипсоидальной формы. На основании этого же свойства в 1773 г. Торберн Бергманн (1735—1784), а в более общей форме в 1782 г. Рене Жюст Аюи (1743—1822) рассматривали кристалл, как кладку из мельчайших строительных камней, которые имеют форму параллелепипедов, и также обнаруживающую периодичность по трем измерениям. Физик Людвиг Август Зеебер (1793—1855) был первым, кто соединил с этим воззрением тогда еще новое понятие химического

атома и допустил, что пространственная решетка образована атомами. Благодаря глубокому физическому пониманию он выходит за пределы чисто геометрического рассмотрения и определяет расстояния между атомами посредством сил, действующих между ними, а также ставит в связь с этим упругость и тепловое расширение. Он опубликовал свои взгляды в 1824 г., на 32 года раньше, чем вошла в современную физику атомистика в форме кинетической теории газов. Но, может быть, именно поэтому его подвиг (эту работу действительно можно так назвать) был совершенно забыт. Не помогло также и то, что великий Карл Фридрих Гаусс в 1831 г. в рецензии на одну математическую книгу указал на проблемы, связанные с идеей Зеебера относительно «параллелепипедного расположения точек в пространстве». Лишь в 1879 г. Зонке (см. ниже) обратил внимание на работу Зеебера.

Совершенно независимо от этого развивалась математика пространственной решетки; она определяла отдельную решетку не пространственным распределением изображаемых ею физических образований, а посредством допустимых для нее операций суперпозиции. Так, Мориц Людвиг Франкенгейм (1801—1869) поставил следующий вопрос в 1835 и 1856 гг.: соответствуют ли все геометрически возможные виды пространственных решеток симметриям, наблюдаемым у кристаллов? Уже до его второй работы, а именно в 1850 г., Огюст Бравэ (1811—1863) вывел 14 по его имени названных пространственных решеток, которые могли быть образованы только путем *переносов* одной ячейки (без помощи других операций). Эти чисто геометрические работы по теории групп обобщил в 1879 г. Леонард Зонке (1842—1897) благодаря введению других операций и получил таким образом 65 различных пространственных групп. Полное решение этой математической проблемы, установление и перечисление всех геометрически возможных пространственных групп совершили кристаллограф Евграф Степанович Федоров (1853—1919) и математик Артур Шенфлис (1853—1928). Оба установили

в 1891 г., независимо друг от друга и совершенно различными путями, 230 пространственных групп.

Сначала эти исследования не оказывали никакого влияния на физику, потому что гипотеза пространственной решетки не обосновывалась какими-либо физическими явлениями. Среди немногих физиков, которые вообще интересовались учением о кристаллах, некоторые защищали противоположное представление о том, что в кристаллах, как во всяком веществе, центры тяжести молекул распределены беспорядочно и анизотропия порождается исключительно параллельной ориентацией привилегированных направлений молекул. В минералогии также мало занимались этой гипотезой. Только Пауль Грот (1843—1927) поддерживал традицию Зонке в своей преподавательской деятельности в Мюнхене. Победу этой гипотезе доставили в 1912 г. опыты В. Фридриха и Пауля Книппинга (1883—1935), которые, согласно высказанному М. Лауэ предсказанию, обнаружили явления интерференции рентгеновских лучей, вызываемые пространственной решеткой кристаллов. Благодаря своей весьма малой длине волны эти лучи дают возможность определить расстояния между атомами в решетке, которые не могут быть определены с помощью лучей, имеющих длину волны видимого света. В этих опытах было также дано первое решающее доказательство волновой природы рентгеновских лучей, которую до тех пор некоторые выдающиеся исследователи отрицали из-за особенно бросающихся в глаза квантовых явлений у этих лучей (гл. 14). Теория этого явления, которую сразу же после первых сообщений о результатах опыта дал М. Лауэ, сумевший количественно подтвердить ее, явилась обобщением теории, предложенной Швердом (гл. 4) в 1835 г. для оптической решетки. Сначала теория Лауэ оспаривалась некоторыми физиками, но недолго, так как несколько резких максимумов интерференции рентгеновских лучей слишком ясно напоминали оптические спектры решетки. Хотя эта теория является только приближением, она чем дальше, тем больше становится

удивительно хорошим приближением. Здесь оказались тесно связанными волновая теория рентгеновских лучей и атомистическая теория кристаллов — одно из тех поразительных событий, которые сообщают физике ее убедительную силу.

Теория Лауэ позволяет сравнивать длину волны с тремя периодами пространственной решетки. Но так как тогда знали только порядок величины последних, то поэтому было невозможно определить абсолютное значение длин волн. Трудность заключалась в незнании атомной структуры кристаллов; не знали, сколько атомов находится в отдельной ячейке пространственной решетки. Помощь пришла в 1913 г. со стороны Вильяма Генри Брэгга (1862—1942) и его сына Вильяма Лоуренса Брэгга. Они воспользовались установленной в 1898 г. Вильямом Барлоу (1845—1934) гипотезой о структуре каменной соли NaCl ; идея плотнейших упаковок шаров опять играет роль в этой гипотезе. Эта структура подтвердилась наблюдениями интенсивностей максимумов интерференции, и таким образом была получена абсолютная мера для постоянной решетки. Так явилась возможность абсолютного определения длины волны рентгеновских лучей, т. е. в сантиметрах. Впоследствии удалось также при помощи их определить константы решетки других кристаллов. Эти величины большей частью лежат между 10^{-8} и 10^{-7} см; однако у сложных органических тел обнаруживаются также значительно бóльшие величины. В 1923 г. А. Х. Комптон наблюдал диффракцию рентгеновских лучей на искусственных решетках; его измерения ничего не прибавили к прежним определениям длины волны, кроме, конечно, важного увеличения точности.

Измерение длин волн создало рентгеноспектроскопию. Характеристические лучи химических элементов (K , L , M и т. д.) были открыты благодаря их различной поглощаемости в 1908 г. Ч. Г. Баркла и К. А. Садлером. В работах обоих Брэггов и Г. Мозли (1887—1915) в 1913 г. они рассматривались как серии резких спектральных линий, длины волн которых

связаны простым законом с местом элемента в периодической системе. Спектрография рентгеновских лучей имела очень большое значение для атомистики (гл. 10 и 14). Она привела также к открытию новых элементов — гафния (1923) Г. Хевеши и рения (1925) В. Ноддаком, И. Таке и Отто Бергом (1874—1939). Исследование структур кристаллов, в котором мысль Л. А. Зсебера нашла свое блестящее оправдание, стало отдельной большой ветвью науки. Число органических и неорганических кристаллов, для которых мы можем точно задать положения атомов, насчитывается тысячами. Среди них находятся сложные структуры различных силикатов. В 1925 г. Г. Менцер исследовал их впервые у гранита. Подтвердилось, что у многих металлов, как алюминий, серебро, медь, атомы расположены в виде плотнейших шаровых упаковок, как указывал уже в 1611 г. в упомянутом сочинении Кеплер. В 1915 г. В. Брэгг показал, что у этих и других не слишком сложных структур посредством рентгенографического анализа Фурье плотности электронов можно определить не только положение центра атомов, но и распределение электронов.

Рентгеновские лучи сделали очевидной также распространенность кристаллического состояния в природе. Редко встречаются хорошо образованные крупные кристаллы; гораздо чаще встречаются «микрорекристаллические» агрегаты из микроскопических или еще меньшей величины кристаллов. В отношении металлов это представление существует уже давно. Но ново то, что микрорекристаллическую структуру имеют также дерево, мышечные и нервные волокна, ткани организма. Именно кристаллическое состояние является нормальным состоянием твердой материи; только немногие тела, прежде всего стекло, являются исключением. Поэтому всякая атомистическая теория твердого тела, например квантовая теория электропроводности, исходит из пространственной решетки. После возникновения волновой механики (гл. 14) пространственные решетки стали играть особую роль. Из теории Луи де Бройля

в 1925 г. Эльзасер сделал заключение, что электронные лучи при прохождении через кристаллы должны давать, подобно рентгеновским лучам, явления интерференции. В 1927 г. это было подтверждено, с одной стороны, опытами К. Дж. Дэвисона и Л. Г. Джермера и, с другой стороны, опытами Г. П. Томсона; они дали непосредственно наглядное и, благодаря измерению длин волн, связанных с электронами, количественное доказательство этой революционной теории. Отто Штерн (1929) и Джонсон (1931) поставили также с помощью кристаллов опыты для лучей атомов гелия и водорода. Однако при этом действуют только поверхности кристаллов, так как эти лучи не могут проникнуть в твердые тела. Напротив, для нейтронов можно, так же как для рентгеновских лучей, точно доказать действия пространственной решетки. Это стало возможным, когда американские исследователи получили мощные источники нейтронов в циклотроне (Д. П. Митчел и П. Н. Пауэрс, 1936 г.) или даже в «урановых котлах» (Э. Ферми и Л. Маршал, 1947 г.).

Наряду с этим надо упомянуть, что интерференция рентгеновских и электронных лучей применяется также для определения формы и величины молекул газов, как это показали для рентгеновских лучей в 1915 г. П. Дебай, а для электронных лучей в 1930 г. Х. Марк и Р. Вирл (1904—1932). В этих исследованиях были определены расстояния между атомными ядрами для многих двухатомных молекул: азота, кислорода, фтора и т. д. Эти расстояния заключаются между $1 \cdot 10^{-8}$ и $3 \cdot 10^{-8}$ см. Известно, что атомы в молекуле углекислого газа CO_2 расположены на одной прямой, а атомы в молекуле воды H_2O — по сторонам треугольника, и т. д. Особенно хорошо изучена молекула четыреххлористого углерода CCl_4 ; в ней атомы хлора образуют равносторонний тетраэдр, в центре которого находится атом углерода. Стереохимические воззрения, выработанные Вант-Гоффом в 1874 г., получили здесь полное подтверждение.

Первоначальная теория интерференции в пространственных решетках представляет собой, как было сказано, приближение, которое, правда, для рентгеновских лучей почти всегда достаточно, но для электронов, напротив, часто перестает быть годным. Доработку этой теории в более точную «динамическую» теорию произвели в 1914 г. Ч. Г. Дарвин и в 1917 г. П. П. Эвальд. С помощью этой теории они смогли объяснить несоответствие между старой теорией и точными измерениями В. Стенстрёма (1919 г.). Окончательный вид динамической теории придал в 1931 г. Макс Лауэ. Согласование ее с волновой механикой произвел в 1935 г. М. Колер. Для электронов сделал соответствующий шаг уже в 1928 г. Г. Бете.

Динамическая теория описывает, в отличие от прежней теории, также волны внутри кристалла; она поэтому необходима для понимания найденного в 1935 г. В. Косселем явления интерференции при пропускании через кристаллы монохроматического рентгеновского излучения; источники излучения в этом случае находятся в самой пространственной решетке. Это излучение действительно ясно обнаруживает в определенных направлениях, установленных условиями интерференции, характерные резкие максимумы и минимумы интенсивности.

Первоначальная теория была еще несовершенной, поскольку она совершенно отвлекалась от теплового движения атомов. Между тем это движение при комнатной и более высокой температуре довольно значительно в сравнении с тремя периодами пространственной решетки. В 1914 г. П. Дебай показал, что оно не имеет никакого влияния на положение и резкость максимумов интерференции, но уменьшает только их интенсивности. С тех пор теория подвергалась дальнейшей обработке. В 1926—1933 гг. В. Л. Брэгг и его сотрудники подтвердили ее рядом измерений.

