

Часто в структурной кристаллографии приходится вычислять угол φ между двумя плоскостями $(h_1\kappa_1l_1)$ и $(h_2\kappa_2l_2)$. Поскольку вектор обратной решетки \vec{H} перпендикулярен плоскости с индексами $(h\kappa l)$, то для нахождения угла между плоскостями достаточно найти угол между их обратными векторами:

$$\vec{H}_1 = h_1 \vec{a}^* + \kappa_1 \vec{b}^* + l_1 \vec{c}^*; \quad \vec{H}_2 = h_2 \vec{a}^* + \kappa_2 \vec{b}^* + l_2 \vec{c}^*.$$

Записав скалярное произведение этих векторов

$$(\vec{H}_1, \vec{H}_2) = H_1 H_2 \cos \varphi,$$

находим:

$$\cos \varphi = \frac{(\vec{H}_1, \vec{H}_2)}{|\vec{H}_1| |\vec{H}_2|} = d_{h_1\kappa_1l_1} d_{h_2\kappa_2l_2} \{h_1 h_2 a^{*2} + \kappa_1 \kappa_2 b^{*2} + l_1 l_2 c^{*2} + (\kappa_2 l_1 + l_2 \kappa_1) b^* c^* \cos \alpha^* + (h_2 l_1 + l_2 h_1) a^* c^* \cos \beta^* + (h_2 \kappa_1 + \kappa_2 h_1) a^* b^* \cos \gamma^*\}. \quad (1.22)$$

Угол ψ между направлениями $\langle u_1, v_1, \omega_1 \rangle$ и $\langle u_2, v_2, \omega_2 \rangle$ в кристалле вычисляется как угол между векторами

$$\vec{R}_1 = u_1 \vec{a} + v_1 \vec{b} + \omega_1 \vec{c} \quad \text{и} \quad \vec{R}_2 = u_2 \vec{a} + v_2 \vec{b} + \omega_2 \vec{c}.$$

$$\cos \psi = \frac{(\vec{R}_1, \vec{R}_2)}{|\vec{R}_1| |\vec{R}_2|}. \quad (1.23)$$

Угол χ между прямой \vec{R} и плоскостью $(h\kappa l)$

$$\cos \chi = \frac{(\vec{R}, \vec{H})}{|\vec{R}| |\vec{H}|}. \quad (1.24)$$

Здесь $\vec{H} = h \vec{a}^* + \kappa \vec{b}^* + l \vec{c}^*$ — вектор обратной решетки.

1.7. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ КРИСТАЛЛОХИМИИ

Кристаллохимия изучает пространственное расположение атомов и молекул в кристаллах, находит законы этого расположения и из них выводит физико-химические свойства соответствующих химических соединений.

Многие кристаллические твердые тела построены либо из нейтральных атомов (атомы благородных элементов), либо из положительно и отрицательно заряженных ионов. Атомы и ионы большинства химических элементов обладают сферической симметрией.

Если атомы или ионы представлять чрезвычайно малыми твердыми несжимаемыми шарами, между которыми действуют ные точки); центры треугольных пустот обозначены крестиками

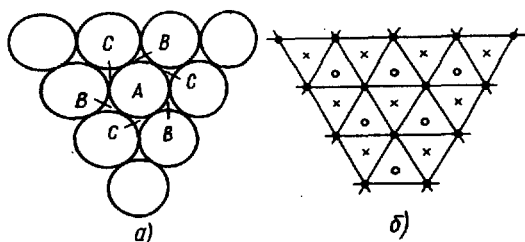


Рис. 1.30. Плоский слой из шаров одинакового радиуса (а). Тот же слой, но представлен в виде сетки (б), узлами которой являются центры шаров А, В и С — центры треугольных пустот, образуемых шарами А

из плотнейшего плоского слоя из шаров. Наиболее плотная упаковка шаров одинакового радиуса на плоскости показана на рис. 1.30.

В плоском слое (рис. 1.30) каждый шар, например, А, окружен шестью другими шарами и соответственно шестью треугольными пустотами — «дырками», а каждая такая «дырка» (типа В или С) окружена тремя шарами, и каждому из этих трех шаров она принадлежит на $1/3$. Отсюда следует, что на каждый шар приходится $6 \times 1/3 = 2$ «дырки». Пространственные плотнейшие упаковки получаются из плоских, если их укладывать так, чтобы шары вышележащего слоя попадали в треугольные впадины между шарами нижележащего слоя. Поскольку треугольных «дырок» в плоском слое в два раза больше числа шаров (в расчете на один шар), то следующий слой из шаров относительно нижнего слоя может быть ориентирован двояко, а именно: шары верхнего слоя могут быть размещены либо в углублениях нижнего слоя, обозначенных на рис. 1.30 буквой В, либо в углублениях, обозначенных буквой С. Такая ситуация возникает при укладке каждого последующего слоя. Отсюда следует, что можно построить бесконечно много плотнейших упаковок, каждая из которых должна иметь одну и ту же плотность заполнения пространства шарами, равную 74,05 %. Однако среди большого числа исследованных кристаллических структур количество упаковок оказалось весьма ограниченным. Чаще всего встречаются упаковки: плотнейшая гексагональная (двуслойная) и плотнейшая кубическая (трехслойная).

Для построения указанных упаковок снова обратимся к рис. 1.30, где плоский слой из шаров представлен также в виде сетки, узлами которой являются центры шаров типа А (черные точки); центры треугольных пустот обозначены крестиками

строения большинства кристаллических структур можно понять условно, рассматривая их как пространственную упаковку таких шаров. Считают, что шары уложены таким образом, чтобы упаковка обладала большей симметрией и компактностью. Обычно при построении пространственных плотнейших упаковок исходят

(пустоты *B*) и кружочками (пустоты *C*). Исходный слой из шаров типа *A* будем называть слоем *A*.

В случае гексагональной упаковки на исходный слой *A* накладываем второй слой так, чтобы проекции узлов сетки этого слоя занимали позиции *B* (слой *B*), следующий, третий слой располагаем так, что проекции узлов сетки этого третьего слоя занимали снова позиции *A* (слой *A*). Продолжая и дальше укладывать таким образом слои, придем к упаковке, в которой слои чередуются либо в последовательности *АВАВАВАВ* и т. д., либо *АСАСАСАС* и т. д., в соответствии с двумя эквивалентными возможностями укладки следующего слоя: либо каждый раз после слоя *A* в треугольные пустоты *B*, либо в треугольные пустоты *C*. На рис. 1.31 показано относительное расположение шаров в гексагональной плотнейшей упаковке. Плотнупакованные слои располагаются перпендикулярно направлению $[0001]$ (перпендикулярно оси *c* ячейки).

В кубической упаковке плотноупакованные слои чередуются в последовательности: *АВСАВСАВС* и т. д. и располагаются перпендикулярно направлению $[111]$ в гранецентрированных кубических структурах (рис. 1.32).

При использовании пространственных плотнейших упаковок в качестве моделей структур кристаллов важно знать число и сорт пустот, окружающих каждый шар. Если в плоском слое на каждый шар приходилось две треугольные «дырки», то в пространственной плотнейшей упаковке каждый шар окружают пустоты более крупные по размеру, они бывают двух сортов: тетраэдрические и октаэдрические. Название происходит от типа геометрической фигуры, образуемой шарами вокруг пустоты.

Если треугольную пустоту плоского слоя прикрыть сверху

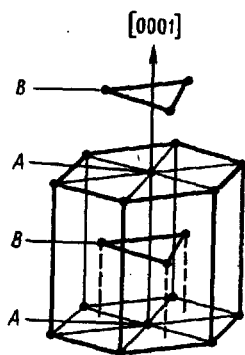


Рис. 1.31. Гексагональная плотнейшая упаковка. Слой типа *B* повернут на 60° относительно слоев типа *A*

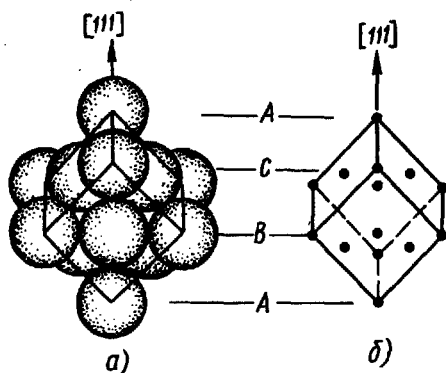


Рис. 1.32. Плотнупакованные слои в кубической упаковке (а). Кубическая гранецентрированная элементарная ячейка (б).

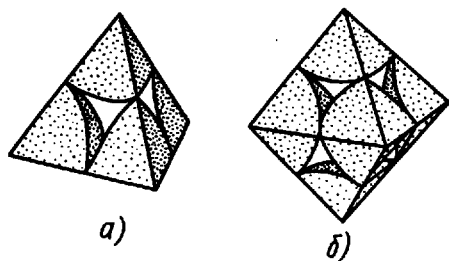


Рис. 1.33. Четыре шара образуют тетраэдрическую «дырку» (а). Шесть шаров образуют октаэдрическую «дырку» (б)

шаром следующего слоя, то получим пустоту, окруженную четырьмя шарами. Такую пустоту, или «дырку», называют тетраэдрической (рис. 1.33). Если треугольную пустоту прикрыть сверху не одним шаром, а треугольником из шаров, повернутым по отношению к нижнему слою на 60° , то получим пустоту, окруженную шестью шарами — ее называют октаэдрической (если соединить центры всех шести шаров прямыми линиями, то получим октаэдр). Снова подсчет числа «дырок» ведем в расчете на один шар. В плотнейшей упаковке число тетраэдрических дырок в два раза больше числа октаэдрических. В самом деле, каждая октаэдрическая дырка окружена шестью шарами, каждый шар окружен шестью октаэдрическими пустотами, поскольку при наложении верхнего слоя получаются три октаэдрические дырки и три такие дырки образуются между рассматриваемым слоем и слоем, лежащим ниже его. Таким образом, каждая такая пустота принадлежит шару на $1/6$ и, следовательно, на один шар приходится $6 \times 1/6 = 1$ октаэдрическая дырка. Можно показать, что каждый шар окружен восемью тетраэдрическими дырками, а каждая тетраэдрическая дырка окружена четырьмя шарами. Отсюда на каждый шар приходится $8 \times 1/4 = 2$ тетраэдрические дырки. Если в пустоты между основными шарами радиуса R поместить шары меньшего диаметра так, чтобы они касались окружающих их основных шаров, то в тетраэдрические пустоты, таким образом, можно поместить шар диаметром, равным $0,45 R$, а в октаэдрическую пустоту — шар диаметром, равным $0,828 R$.

Плотнейшие упаковки составляют основу строения большинства кристаллических твердых тел. С точки зрения плотнейшей упаковки особенно просто описываются структуры оксидов сульфидов и галогенидов, в которых основу плотнейшей упаковки составляют крупные анионы кислорода, серы и галогенов, а катионы, входящие в химическую формулу кристалла, распределяются в пустотах плотнейшей упаковки по определенному симметричному узору. Отдельные кристаллы отличаются: типом плотнейшей упаковки, сортностью и числом заселенных катионами пустот, узором, по которому происходит отбор между заселенными и незаселенными пустотами.

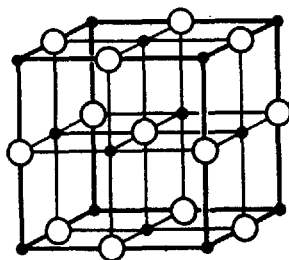
Под структурой кристалла, как говорилось выше, понимается конкретное расположение материальных частиц в кристал-

лическом пространстве. Многочисленные исследования структуры кристаллов показали, что в основе многих из них находятся структуры одного и того же типа. Например, Si, Ge кристаллизуются по типу структуры алмаза (рис. 1.37); ZnS, GaAs, InSb и др. — по типу структуры ZnS — сфалерита (рис. 1.35, 1.36). Все эти структуры одинаковы с точностью до подобия, если речь идет о простейших структурах кристаллов кубической сингонии. В структурных типах других сингоний сохранение подобия параллелепипедов повторяемости не обязательно, обязательным является сохранение симметрии. Так, например, к структурному типу Mg принадлежит как β -Ca ($a=3,98 \text{ \AA}$, $c=6,52 \text{ \AA}$, $c/a=1,65$), так и α -Be ($a=2,28 \text{ \AA}$, $c=3,58 \text{ \AA}$, $c/a=1,57$). Структурный тип именуют обычно по названию одного из веществ, кристаллизующихся в нем. С учетом этого обстоятельства ниже приведены примеры кристаллических структур, описываемых в рамках плотнейших упаковок, по типу которых кристаллизуются те или иные вещества. Структурные типы соединений мы рассмотрим, исходя из их формул AX , A_2X , AX_3 , A_2X_3 и т. д., где A — сумма катионов в формуле, а X — сумма анионов. Более крупные по размеру анионы X образуют плотнейшие упаковки, а более мелкие катионы — заполняют пустоты в них. *Рисунок, по которому заполняются пустоты, принято называть мотивом.* Пользуясь вышенаписанными формулами, выделяют мотивы по принципу заполнения пустот: мотив из октаэдров, мотив из тетраэдров.

Структура каменной соли NaCl (рис. 1.34). В структуре NaCl (общая формула AX) крупные по размеру анионы Cl образуют кубическую плотнейшую упаковку, в которой все октаэдрические пустоты заселены катионами Na, все тетраэдрические пустоты полностью не заполнены. Решетку NaCl можно рассматривать как совокупность двух гранцентрированных структур, каждая из которых содержит ионы лишь одного знака.

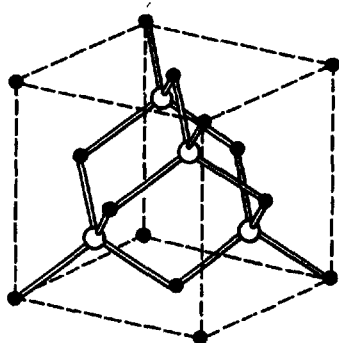
Параметр ячейки NaCl $a=0,282 \text{ нм}$. Заметим, что одной из важнейших характеристик любой структуры является координационное число. *Координационное число равно числу ближайших соседей, окружающих данный атом.* В структуре NaCl $z=6$, каждый атом хлора окружен шестью ионами Na, а каждый ион Na окружен шестью ионами Cl.

Структура ZnS (рис. 1.35, 1.36). По типу структуры ZnS (общая формула AX) кристаллизуются многие бинарные соединения (GaAs, InSb, ZnO). С точки зрения плотнейшей упаковки любую структуру можно представить как состоящую из октаэдров и двойного числа тетраэдров, при этом возможны тетраэдры двух сортов — одна половина тетраэдров вершинами «смотрит» вдоль тройной оси (ось, перпендикулярная плотноупакованным слоям) упаковки вверх, а другая половина — вниз. Заселяя одну половину тетраэдров катионами, приходим



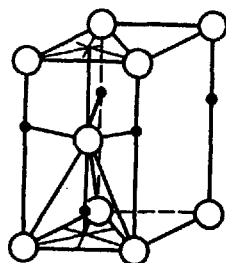
● Na ○ Cl

Рис. 1.34. Структура NaCl (каменной соли)



● Zn ○ S

Рис. 1.35 Структура ZnS (сфалерита)



○ S ● Zn

Рис. 1.36. Структура ZnS (вюрцита)

к структурному типу ZnS. Особенностью структур этого типа является их полярность, вызванная неравноценностью двух концов тройных осей — один конец соответствует основанию тетраэдра, а другой — вершине.

В природе ZnS встречается в двух модификациях: 1) обычная цинковая обманка, или сфалерит, имеет в основании кубическую упаковку анионов S, одна половина тетраэдрических пустот которой заполнена катионами Zn. Структура цинковой обманки имеет четыре полярные оси в соответствии с четырьмя тройными осями, направленными вдоль телесных диагоналей куба; 2) гексагональная модификация ZnS — вюрцит — имеет в основании гексагональную упаковку анионов S. Полярная ось у вюрцита одна — одна тройная ось, направленная вдоль оси с — гексагональной ячейки.

Структура алмаза (рис. 1.37). По типу структуры алмаза кристаллизуются полупроводники Si и Ge. Структура алмаза является примером неплотно упакованной структуры с координационным числом, равным 4. Каждый атом углерода тетраэдр-

рически окружен четырьмя другими атомами углерода. Хотя кристаллизация веществ по типу плотнейшей упаковки связана с некоторым выигрышем в энергии, тенденция атомов углерода (Si, Ge) к образованию направленных связей настолько велика, что в целом алмазная структура оказывается более выгодной. Обращает на себя внимание наличие в структуре алмаза широких «каналов» в направлениях $\langle 110 \rangle$. Наличием таких каналов можно объяснить ряд интересных явлений, происходящих в таких структурах, например: явление канализования ускоренных частиц — частицы, движущиеся вдоль каналов, проникают в твердое тело на большую глубину, чем частицы, движущиеся в произвольном направлении.

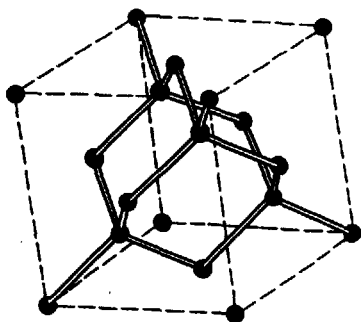


Рис. 1.37. Структура алмаза

Обычно говорят, что структура алмаза идентична структуре цинковой обманки, если в ней и атомы Zn и атомы S заменить на атомы углерода. Н. В. Белов предложил описание структуры алмаза в рамках плотнейшей упаковки. Для этого было сделано предположение, что структура составлена из двух сортов атомов углерода C^{4+} и C^{4-} , радиусы которых равны 0,015 и около 0,15 нм соответственно. Крупные анионы C^{4-} образуют плотнейшую упаковку. Такая структура вследствие обменного взаимодействия электронами, существующего между атомами углерода (в алмазе имеет место ковалентный тип связи), непрерывно осциллирует в том смысле, что фиксированные как положительные атомы C^{4+} в следующий момент становятся отрицательными атомами C^{4-} и наоборот. Такая осцилляция приводит к исключительной устойчивости структуры и высокой твердости алмаза.

Структура Li_2O (A_2X). Структура, совершенно тождественная по симметрии со структурой NaCl, но в которой заселены все тетраэдры и пустуют все октаэдры.

Структура корунда Al_2O_3 (A_2X_3). Основным мотивом для структур A_2X_3 и AX_3 является корундовый (рис. 1.38). Если заселены Al — октаэдры, составляющие шестичленные кольца, то это будет собственно корундовый мотив, если заселены только что бывшие пустыми центральные октаэдры, внутри теперь пустых шестиугольников, то получаем карбонатный мотив AX_3 , характерный для двух модификаций $CaCO_3$ (см. выше). В корунде Al_2O_3 в общей гексагональной упаковке каждый слой из октаэдров построен по корундовому мотиву, но наложены эти слои один на другой (вдоль тройной винтовой оси) таким об-

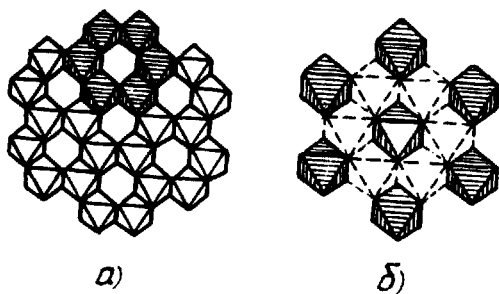


Рис. 1.38. Корундовый мотив из октаэдров (а). Карбонатный мотив (CaCO₃) из октаэдров (б)

разом, что в каждой из возникающих колонок чередуются два заселенных октаэдра с одним незаселенным.

Металлы. Структуру значительного числа металлов и металлических фаз также можно описать с помощью плотнейшей упаковки. Плотнейшую упаковку в металлических фазах образуют атомы металлов, в пустотах между ними располагаются существенные для металлических фаз элементы: В, Si, С, Н, N, О и др.

Иногда плотнейшую упаковку образуют атомы металла более крупного размера, в пустотах между ними располагаются атомы металла, имеющие менее крупные размеры.

Большое число металлов кристаллизуется по типу кубической плотнейшей упаковки (Ag, Al, Au, Ca, Cu, γ -Fe, Ni, Pb, Pd, Pt и др.). Все эти металлы имеют кубическую гранцентрированную решетку. Ряд металлов (Cr, α -Fe, K, Li, Mo, Na, Ta, V, W) имеет кубическую объемно-центрированную решетку.

Характерным является то, что ни один металл не кристаллизуется по типу простой кубической или простой гексагональной решетки. Это объясняется малой компактностью этих решеток, что связано с повышенной величиной свободной энергии.

Под коэффициентом упаковки, или компактностью, $f_{ш}$ решетки понимают отношение объема, занимаемого шарами в элементарной ячейке, ко всему объему элементарной ячейки.

Для простой кубической ячейки (рис. 1.39) на объем ячейки приходится один шар радиуса R . Длина ребра куба $a=2R$. Объем ячейки $V_{яч}=(2R)^3$, а объем шара $V_{ш}=4/3 \pi R^3$, тогда компактность

$$f_{ш} = \frac{V_{ш}}{V_{яч}} = \frac{4 \pi R^3}{3 \cdot 8 R^3} = \frac{\pi}{6} = 0,52.$$

В кубической объемно-центрированной (ОЦК) ячейке шары соприкасаются по телесной диагонали куба (рис. 1.40), т. е. длина телесной диагонали равна $4R$ и отсюда параметр ячей-

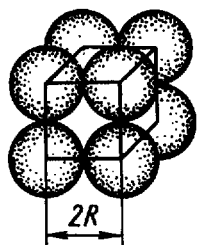


Рис. 1.39. Простая кубическая ячейка

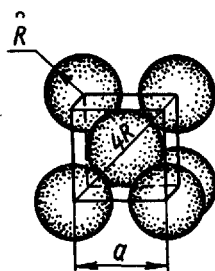


Рис. 1.40. Кубическая объемно-центрированная

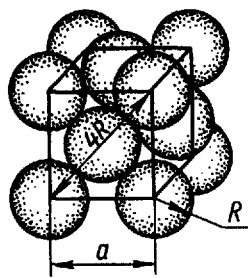


Рис. 1.41. Кубическая гранецентрированная ячейка

ки $a=4R/\sqrt{3}$. На объем элементарной ячейки приходится два шара, тогда

$$f_{\text{ш}} = \frac{2 \cdot 4 \pi R^3}{3 a^3} = \frac{\pi \sqrt{3}}{8} = 0,68.$$

В кубической гранецентрированной ячейке (ГЦК) шары соприкасаются по диагоналям граней куба (рис. 1.41), длина которой равна $4R$, а параметр ячейки $a=4R/\sqrt{2}$. На ячейку приходится четыре шара, тогда

$$f_{\text{ш}} = \frac{4 \cdot 4 \pi R^3}{3 a^3} = \frac{\pi \sqrt{2}}{6} = 0,74.$$

В гексагональной плотнейшей упаковке (ГПУ) элементарную ячейку описываем как ячейку с базисом $(000) (1/3 \ 2/3 \ 1/2)$ (рис. 1.42). На такую ячейку приходится два шара. Параметр $a=2R$, а параметр c равен соответственно двум высотам $H_{\text{тетр}}$ одинаковых тетраэдров с ребрами, равными $2R$, вершины которых сходятся в центре шара, расположенного в объеме элементарной ячейки:

$$c = 2 H_{\text{тетр}} = 2 \cdot 2 R \sqrt{2/3} = 4 R \sqrt{2/3}.$$

В этом случае

$$f_{\text{ш}} = \frac{2 \cdot 4 \pi R^3}{3 V_{\text{яч}}} = \frac{2 \cdot 4 \pi R^3}{3 (2R)^2 \cdot 4R \sqrt{2/3} \sin 120^\circ} = 0,74.$$

Так как кубическая и гексагональная решетки отвечают наиболее плотной упаковке шаров, то 0,74 следует считать наивысшим значением коэффициента упаковки.

Для гексагональной плотнейшей упаковки характерным является отношение

$$\frac{c}{a} = \frac{4 R \sqrt{2/3}}{2 R} = 1,633.$$

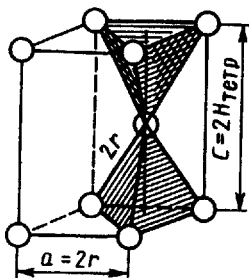


Рис. 1.42. Элементарная ячейка ГПУ-решетки

Таким образом, если металл кристаллизуется в гексагональной плотнейшей упаковке, то отношение c/a должно быть равным 1,633 и не зависеть от размеров шаров (атомов). По типу гексагональной плотнейшей упаковки кристаллизуются многие металлы (Be, Cd, α -Ce, α -Co, Hf, Mg, Os, Ru, Ti, Zn, Zr).

Выше был рассмотрен ряд примеров структур кристаллов без примесей. Однако исследователи давно установили, что многие кристаллы часто содержат незначительное количество примесей различных химических элементов, которые входят в кристаллическую решетку кристалла — хозяина. Такие примеси получили название изоморфных. Кристаллы с различным содержанием примесей обладают почти тождественной внешней кристаллической формой. Это явление было названо немецким химиком Э. Миттерлихом (1819 г.) *изоморфизмом* (от греч. *ίσος* — одинаковый и *Μορφη* — форма). С современной точки зрения под изоморфизмом следует понимать явление взаимного замещения атомов (ионов) в узлах кристаллической решетки без нарушения ее строения. Результатом замещения является образование аналогичных по структуре кристаллов переменного состава — так называемых *смешанных кристаллов*. Одной из причин явления изоморфизма является низкая концентрация элементов в минералообразующей среде, что не позволяет им образовывать кристаллические решетки своих собственных кристаллов и которые при соответствующих термодинамических условиях вынуждены входить в кристаллические решетки других кристаллов.

Взаимозамещаемость атомов (ионов) наблюдается чаще всего в тех случаях, когда они строят сходные по размерам и структурным мотивам кристаллические решетки. Однако в мире кристаллов часто встречаются такие явления, когда атомы (ионы) образуют близкие кристаллические решетки, но не образуют изоморфных замещений. Например, такие ряды, как NaCl, PbS, MgO, CaCO₃, NaNO₃, имеют одинаковую структуру в пределах каждого ряда, но их ионы не образуют взаимозамещений. Такое явление называется *изоструктурностью*, а кристаллы, принадлежащие к одинаковым структурным типам, — *изоструктурными*.

Явление изоморфизма широко используется в технике. В ряду изоморфных замещений, меняя примесный состав кристаллов, без существенного изменения кристаллической структуры, можно непрерывно изменять их физические свойства, создавая тем самым вещества с заданными свойствами.

Наряду с изоморфизмом в мире кристаллов распространено явление *полиморфизма*, сущность которого заключается в том, что одно и то же по составу вещество может иметь различные структуры (модификации), а следовательно, кристаллизоваться в различных видах симметрии. Каждая полиморфная модификация стабильна в определенной области температур и давлений. Наличие полиморфизма предполагает, что различные формы не могут иметь одинаковую стабильность и один из полиморфов всегда оказывается более устойчивым при данных условиях. Наиболее стабильным полиморфом является тот, свободная энергия которого ($G=E-TS$, E — внутренняя энергия, T — абсолютная температура, S — энтропия) минимальна. Написанное в скобках выражение для G предполагает, что давление и изменение объема при переходе от одного полиморфа к другому малы. Такое предположение упрощает ситуацию и позволяет рассмотрение проводить в зависимости лишь от температуры. Анализ выражения для G ($\Delta G = \Delta E - T \Delta S = 0$, а $dG/dT = -S$) показывает, что при любом переходе, идущем при повышении температуры, новая структура (полиморф) должна обладать большей внутренней энергией и большей энтропией. Различают два типа переходов. Один переход характеризуется скачкообразным изменением внутренней энергии, при этом имеет место скачкообразное изменение типа атомной структуры, а следовательно, координационного числа, и физических свойств. Такой переход является фазовым переходом первого рода. Другой тип переходов, для которого указанные изменения происходят постепенно. Энергия не претерпевает разрыва при изменении температуры, однако имеет место скачок теплоемкости. Такие переходы называются переходами второго рода. Структурно они отвечают переходам типа смещения или порядок — беспорядок. В качестве примера веществ, имеющих несколько полиморфных модификаций при нормальном давлении, можно назвать: железо, которое до 910°C существует в виде α -Fe, имеющего ОЦК-решетку (см. рис. 1.5) — начиная с 910°C и до 1400°C — в виде γ -Fe с ГЦК-решеткой (см. рис. 1.8) и с 1400°C вплоть до температуры плавления — в виде δ -железа с ОЦК-решеткой (см. рис. 1.5); кубический алмаз (см. рис. 1.37) и гексагональный графит (рис. 1.43), тригональный кальцит и ромбический арагонит с составом $\text{Ca}[\text{CO}_3]$. Хотя химический состав кристаллов в каждом из приведенных примеров одинаков, свойства их оказываются различными, что обусловлено полной перестройкой структуры.

Разновидностью полиморфизма является *политипия* — явление

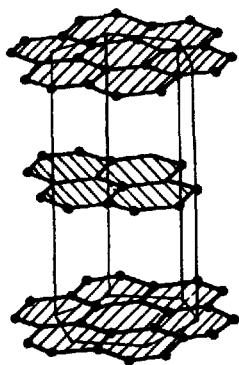


Рис. 1.43. Структура графита

слиюд установлено в природе 6 модификаций, для карбида кремния SiC — 19. Для SiC наиболее распространены политипы 4H, 6H, а также 15R ≡ В АВСВАСАВАВАСВАСВ · АВСВАСАВАСВАСВ А... — чередованию букв соответствует чередование плотнейших слоев. Политипы характеризуются цифрой, указывающей тип ячейки. Так, в приведенных примерах модификации 4H и 6H означают четырехслойную и шестислойную гексагональные элементарные ячейки, соответственно, а 15R — пятнадцатислойную ромбоэдрическую элементарную ячейку.

Структурные исследования полиморфных модификаций показали, что в основе их структурного различия лежат две основные причины — изменение координационного числа и изменение типа плотнейшей упаковки. Роль координационного числа можно проиллюстрировать на примере полиморфных модификаций железа, координационное число которого в ОЦК-решетке 8, а в ГЦК-решетке — 12.

Полиморфные модификации, в которых координационное число остается одним и тем же, отличаются типом плотнейшей упаковки. Например, ZnS в виде сфалерита имеет кубическую плотнейшую упаковку, а в виде вюрцита — гексагональную плотнейшую упаковку, имея в том и другом случае координационное число, равное 4.

Одной из причин полиморфизма при изменении температуры и давления (увеличение давления ведет к уменьшению объема, увеличению внутренней энергии и уменьшению энтропии $\Delta E \uparrow - T \Delta S \downarrow + p \Delta V \downarrow = 0$, где p — давление, V — объем кристалла, стрелки показывают на увеличение или уменьшение величин, входящих в формулу) является изменение размеров атомов или ионов за счет изменения строения их электронных оболочек. Эти изменения сказываются на изменении во взаим-

ние сдвигов или поворотов отдельных структурных элементов (например, слоев в плотнейшей упаковке) отдельно друг от друга при полном сохранении структуры внутри этих элементов. Параметры решетки у политипов в плоскости слоя неизменны, а в направлении, перпендикулярном слоям, различны, но всегда кратны расстоянию между ближайшими слоями. Политипных модификаций одного и того же вещества может быть довольно много. Если два слоя могут чередоваться более чем одним способом, то можно получить для данного вещества бесконечное число политипов. Например, для вюрцита ZnS и

Например, для вюрцита ZnS и

и для вюрцита ZnS и

и для вюрцита ZnS и

и для вюрцита ZnS и

и для вюрцита ZnS и

и для вюрцита ZnS и

и для вюрцита ZnS и

и для вюрцита ZnS и

и для вюрцита ZnS и

и для вюрцита ZnS и

и для вюрцита ZnS и

и для вюрцита ZnS и

и для вюрцита ZnS и

и для вюрцита ZnS и

и для вюрцита ZnS и

и для вюрцита ZnS и

и для вюрцита ZnS и

и для вюрцита ZnS и

и для вюрцита ZnS и

и для вюрцита ZnS и

и для вюрцита ZnS и

и для вюрцита ZnS и

и для вюрцита ZnS и

и для вюрцита ZnS и

и для вюрцита ZnS и

и для вюрцита ZnS и

и для вюрцита ZnS и

и для вюрцита ZnS и

и для вюрцита ZnS и

и для вюрцита ZnS и

и для вюрцита ZnS и

ной поляризации атомов или ионов, которые удерживаются в решетке, как мы увидим позднее, электростатическими силами. Кроме температуры и давления в образовании полиморфных модификаций важную роль играют примеси. Так, например, $\text{Ca}[\text{CO}_3]$ кристаллизуется из чистых растворов в виде тригонального кальцита, если же в них в некоторых количествах присутствует стронций, то $\text{Ca}[\text{CO}_3]$ кристаллизуется в виде ромбического арагонита.

1.8. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Для определения атомной структуры твердых тел используют дифракционные методы. Классификация этих методов дается по виду используемого излучения. Различают методы рентгенографии, электронографии и нейтронографии. Все эти методы основаны на общих принципах дифракции волн или частиц при прохождении через кристаллическое вещество, являющееся для них своеобразной дифракционной решеткой, параметр которой равен по порядку величины среднему межатомному расстоянию ($\approx 10^{-10}$ м).

Для получения дифракционной картины существенно, чтобы длина волны используемого излучения была сравнима с этим средним межатомным расстоянием. В рентгенографии для исследования атомной структуры применяют рентгеновские лучи с длинами волн от $0,7 \cdot 10^{-10}$ до $3 \cdot 10^{-10}$ м, в электронографии электроны с длинами волн де Бройля — от $3 \cdot 10^{-12}$ до $6 \cdot 10^{-12}$ м, в нейтронографии — тепловые нейтроны с длиной волны порядка 10^{-10} м.

Дифракционную картину, получаемую при рассеянии излучения от кристалла, в случае рентгенографии и электронографий фиксируют на фотопленке или фотопластине, а в случае нейтронографии — счетчиком Гейгера.

По дифракционной картине сразу можно качественно судить о структурном состоянии твердого тела. Если дифракционная картина представляет собой набор точечных рефлексов, получающихся при рассеянии излучения от определенных систем кристаллографических плоскостей $\{hkl\}$, то твердое тело находится в монокристаллическом состоянии (рис. 1.44); если дифракционная картина представляет собой набор концентрических колец (при съеме на плоскую фотопластинку), то твердое тело находится в поликристаллическом состоянии (рис. 1.45); наконец, если на дифракционной картине присутствует одно, максимум два диффузных гало, то тело находится в аморфном состоянии (рис. 1.46).

Конечно, для понимания и установления связей между структурой и свойствами твердых тел такого качественного объясне-