

ГЛАВА XIX

ФИЗИКА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

§ 124. Строение кристаллов

В настоящее время термином *твердое тело* принято пользоваться для обозначения тел кристаллического строения. Аморфные (некристаллические) тела — стекло, смолу, вар и т. п. — рассматривают как переохлажденную жидкость. Действительно, свойства аморфных тел в общем сходны со свойствами весьма вязких жидкостей, тогда как свойства тел кристаллического строения глубоко отличны от свойств жидкостей.

Жидкости и аморфные тела *изотропны*, т. е. физические свойства этих тел по всем направлениям одинаковы. Главная особенность кристаллических тел заключается в их *анизотропности*, т. е. в том, что у кристаллов физические свойства неодинаковы для различных направлений. Анизотропность кристаллов, в частности, сказывается в том, что по некоторым плоскостям кристалл легко может быть расколот (эти плоскости называют *плоскостями спайности*), тогда как по другим направлениям прочность кристаллов на сдвиг может оказаться весьма значительной. Кристалл проявляет неодинаковую упругость при растяжении перпендикулярно к граням и под углом к граням. В кристалле имеются направления наибольшей и наименьшей упругости. Теплопроводность кристалла также неодинакова для различных направлений.

У некоторых тел кристаллического строения, например у металлов, анизотропность не всегда является резко выраженной. При ближайшем рассмотрении оказывается, что такие тела состоят из множества мелких кристаллов (*кристаллитов* или *зерен*), расположенных беспорядочно; такие тела называют *поликристаллами* в отличие от *монокристаллов*¹⁾. В прокатанном металле, в оттянутой проволоке замечается некоторая упорядоченность в расположении кристаллов, и в связи с этим, несмотря на поликристаллическое строение, металл обнаруживает анизотропность.

Резко выраженная анизотропность монокристаллов является следствием упорядоченного размещения частиц кристалла в узлах

¹⁾ От греческого слова *ποπος* — один, единый (см. § 4).

кристаллической решетки (стр. 298). Кристаллическая решетка складывается из ячеек; под ячейкой понимают такую часть кристаллической решетки, перемещение которой параллельно самой себе (рис. 238) позволяет получить всю кристаллическую решетку.

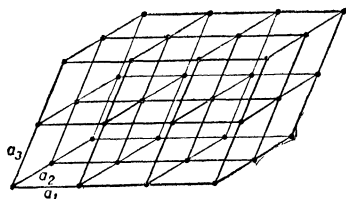


Рис. 238. Пространственную решетку можно получить, перемещая ячейку (с ребрами a_1 , a_2 , a_3) параллельно самой себе.

Представление об упорядоченном расположении частиц в кристаллах было высказано в виде гипотезы Браве в 1848 г. В строгую научную систему кристаллография была впервые приведена трудами замечательного русского ученого Евграфа Степановича Федорова, который создал математическое учение о симметрии и исследовал все мыслимые пространственные расположения частиц кристалла, исходя из того, что плотное заполнение пространства ячейками возможно только при определенной форме ячеек. В 1881 г. Федоров и вслед за ним (в том же году) Шенфлис разработали систематику возможных упорядоченных расположений частиц, исходя из соображений о симметрии. Федоровым и Шенфлисом было установлено, что может существовать 230 различных «пространственных групп», объединяемых по признакам симметрии в 32 класса симметрии.

В 1913—1914 гг. английские ученые У. Г. и У. Л. Брэгги и русский ученый Юрий Викторович Вульф, просвечивая кристаллы лучами Рентгена (по способам, предложенным Лауэ и Дебаем), доказали, что гипотеза кристаллических решеток является правильной, и положили начало *рентгеноструктурному анализу*, который в настоящее время позволяет с уверенностью говорить о расположении частиц в кристаллах (методы рентгеноструктурного анализа будут пояснены во втором томе курса).



Евграф Степанович Федоров
(1853—1917)

Исследование кристаллов посредством лучей Рентгена показало, что некоторые типы кристаллических решеток встречаются в природе особенно часто. Три весьма важных вида решеток показаны на

рис. 239—242. Решетка, изображенная на рис. 240, отличается от простой кубической решетки (рис. 239) тем, что узлами являются не только вершины куба, но также и центры всех граней куба, поэтому указанную решетку называют *кубической решеткой с центрированными гранями*. В случае, показанном на рис. 241, частицы расположены в вершинах элементарных кубов и в центре каждого куба, — это решетка с *центрированными кубами* (иначе ту же решетку называют *кубической пространственно-центрированной*). В случае, показанном на рис. 242, частицы расположены в вершинах параллелепипеда и одна частица на каждый параллелепипед —

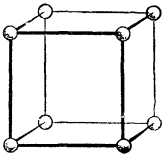


Рис. 239. Простая кубическая решетка.

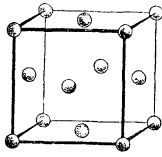


Рис. 240. Кубическая решетка с центрированными гранями

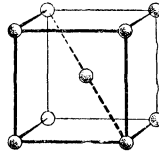


Рис. 241. Решетка с центрированными кубами.

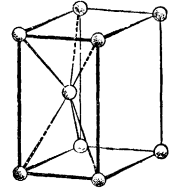


Рис. 242. Гексагональная решетка.

в вершине четырехгранной пирамиды, основанием которой служит половина нижней грани параллелепипеда, — это *гексагональная решетка*¹⁾.

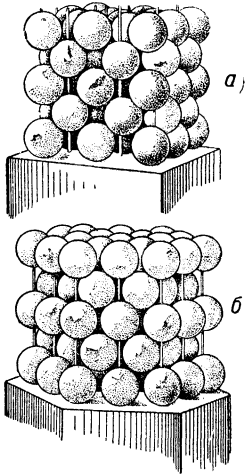
Кубическая с центрированными гранями и гексагональная решетки замечательны в том отношении, что обе эти решетки получаются при плотнейшей упаковке шаров. Представим себе, что мы плотно уложили два слоя шаров; если посмотреть сверху, то некоторые лунки между шарами окажутся «сквозными», под другими лунками будет находиться один из шаров нижнего слоя (такие лунки назовем «глухими»); если шары третьего слоя уложить в глухие лунки и по такому принципу продолжать укладку последующих слоев, то получается модель кубической решетки с центрированными гранями; если шары третьего слоя уложить в сквозные лунки и

¹⁾ По форме ячейки различают семь *кристаллографических систем*. Обозначим ребра ячейки (параллелепипеда) через a , b и c , углы между ребрами — через α , β и γ . Семь кристаллографических систем соответствуют нижеследующим формам ячеек:

- | | | |
|------------------------------|--------------------|--|
| 1) кубическая | $a = b = c;$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ.$ |
| 2) тетрагональная | $a = b \neq c;$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ.$ |
| 3) ромбическая | $a \neq b \neq c;$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ.$ |
| 4) ромбоэдрическая | $a = b = c;$ | $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ.$ |
| 5) гексагональная | $a = b \neq c;$ | $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 60^\circ.$ |
| 6) моноклинная | $a \neq b \neq c;$ | $\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ.$ |
| 7) триклинная | $a \neq b \neq c;$ | $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ.$ |

так продолжать укладку верхних слоев, то получается модель гексагональной решетки (рис. 243).

В кубической решетке с центрированными гранями кристаллизуются медь, серебро, золото, свинец, никель, платина, железо (эту кристаллическую модификацию железа обозначают γ -Fe), алюминий и многие другие металлические и неметаллические вещества.



В решетке с центрированными кубами кристаллизуются щелочные металлы (литий, натрий, калий, рубидий, цезий), хром, молибден, вольфрам, железо (эту модификацию железа обозначают α -Fe), многие сплавы и многие другие вещества.

В гексагональной решетке кристаллизуются магний, цинк, другие металлы и многие сплавы.

У металлов в узлах кристаллической решетки находятся положительные ионы металла (катионы). Между ними реют электроны, образуя как бы *электронный газ*, заполняющий объем, занятый кристаллической решеткой ионов металла.

Рис. 243. Два способа плотнейшей укладки шаров: *a* — модель гранцентрированной решетки; *b* — модель гексагональной решетки.

У некоторых веществ в узлах кристаллической решетки расположены молекулы, — таково, например, строение кристаллов углекислоты; атомы углерода, входящие в состав молекул углекислоты, образуют кубическую решетку с центрированными гранями; атомы

кислорода расположены по обе стороны атомов углерода на отрезках прямых, определенным образом ориентированных относительно ребер элементарного куба (рис. 244).

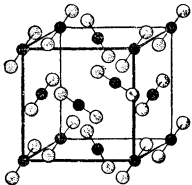


Рис. 244. Строение кристаллов углекислоты.

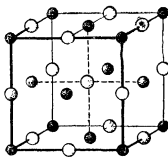


Рис. 245. Решетка каменной соли NaCl.

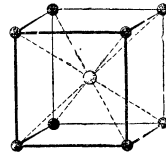


Рис. 246. Решетка хлористого цезия CsCl.

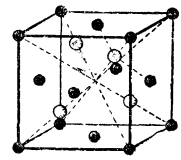


Рис. 247. Решетка цинковой обманки ZnS.

У большинства химических соединений (неорганических) в узлах кристаллической решетки расположены ионы; такое строение имеет большинство минералов. На рис. 245 показано весьма распространенное в природе строение кристаллов каменной соли

NaCl ; ионы натрия (будем считать, что они изображены на рис. 245 черными шариками) образуют кубическую решетку с центрированными гранями, аналогично расположены и ионы хлора; таким образом, решетка NaCl представляет собой сочетание двух как бы вставленных друг в друга кубических решеток с центрированными гранями.

Кристаллы хлористого цезия CsCl построены из двух вставленных друг в друга простых кубических решеток (рис. 246); решетку CsCl можно рассматривать также как кубическую решетку одного рода ионов (например, цезия), пространственно-центрированную ионами другого рода (хлора).

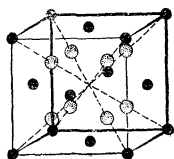


Рис. 248. Решетка флюорита CaF_2 .

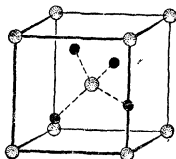


Рис. 249. Решетка куприта Cu_2O .

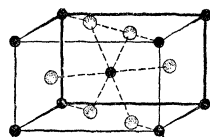


Рис. 250. Решетка рутила TiO_2 .

Несколько сложнее решетка цинковой обманки ZnS . Здесь ионы одного рода образуют куб с центрированными гранями; ионы другого рода расположены на четырех диагоналях куба, на равных расстояниях от четырех ближайших ионов противоположного знака (рис. 247).

На рис. 248—250 показано: весьма распространенное в мире кристаллов строение флюорита CaF_2 , решетки куприта Cu_2O и рутила TiO_2 (черные шарики изображают положение: в первом случае — ионов кальция, во втором — ионов меди, в третьем — ионов титана).

§ 125. Понятие о кристаллохимии

Раньше предполагали, что причиной упорядоченного размещения частиц в кристаллах является анизотропность самих атомов: думали, что взаимодействие между атомами в сильной мере зависит от взаимной ориентации атомов. Однако оказалось, что главная причина упорядоченного размещения частиц в кристаллах более проста — это *принцип плотнейшей упаковки*. Вследствие взаимного притяжения частицы стремятся разместиться возможно ближе друг к другу, но при чрезмерном сближении проявляются силы отталкивания, вследствие чего каждая частица может быть уподоблена как бы непроницаемому шарикю определенного радиуса. В случае однородных частиц часто получаются, как было пояснено в предыдущем параграфе, решетки плотнейшей упаковки шаров (решетка с центрированными кубами и гексагональная). При плотнейшей упаковке шаров 26% объема приходится на пустоты между шарами.