

изменяется непрерывно, никаких изменений плотности или выделения тепла при температуре T_c не происходит. Однако при этой температуре скачкообразно *изменяется симметрия решетки*: из тетрагональной решетка становится кубической. Поэтому температура T_c в принципе может быть указана совершенно точно. Если при дальнейшем нагревании решетка продолжает оставаться также кубической, то можно сказать, что в точке $T = T_c$ произошел фазовый переход без изменения плотности и без выделения или поглощения теплоты перехода. Это — *фазовый переход второго рода*. Изменение симметрии решетки может привести к скачкообразному изменению коэффициента объемного расширения решетки, так как кубическая решетка расширяется иначе, чем тетрагональная, из которой она возникла. Точно так же скачкообразно может измениться и теплоемкость решетки. Приведенный воображаемый пример, принадлежащий Л. Д. Ландау (1908—1968), интересен в том отношении, что он может служить для разъяснения физической природы фазовых переходов второго рода. Заметим, что при фазовых переходах первого рода кристаллическая решетка либо разрушается (плавление), либо изменяется скачкообразно (полиморфные превращения). С этим и связано изменение объема тела и выделение тепла при таких превращениях.

§ 133. Миллеровские индексы и индексы направлений

1. Для определения положения атомов в кристаллической решетке пользуются специальными прямолинейными системами координат, называемыми *кристаллографическими*. За начало координат принимается один из узлов решетки, а за координатные оси — ребра соответствующего параллелепипеда Браве. Для моноклинных и триклинных кристаллов выбор параллелепипеда Браве не однозначен. В гексагональных кристаллах за оси X и Y принимают стороны основания основного параллелепипеда, образующие угол 120° , а за ось Z — ребро, перпендикулярное к этому основанию. В моноклинных кристаллах за ось Z принимают ребро, перпендикулярное к основанию параллелепипеда Браве. Мы видим, что в кубических, тетрагональных и ромбических кристаллах системы координат прямоугольные, в остальных кристаллах — косоугольные. Ребра параллелепипеда Браве принимаются за единицы длины в направлениях координатных осей. Такие единицы длины называются *осевыми*. Таким образом, в направлениях различных осей координат единицы длины разные. Так, атом в центре основного параллелепипеда Браве ромбического кристалла имеет координаты $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, а атом в центре грани XY того же параллелепипеда — координаты $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$. Кристаллографические координаты применяются и для характеристики направлений кристаллических плоскостей и узловых линий решетки.

Кристаллической или *узловой* плоскостью называется всякая плоскость, в которой находится бесконечное множество атомов решетки. Практическое значение имеют только плоскости, усеянные атомами достаточно густо. Именно они служат *естественными гранями кристалла* *). Кристаллические плоскости имеют большое значение для методов рентгеноструктурного и нейтроноструктурного анализа кристаллов. *Узловой линией* называется прямая, на которой расположено бесконечное множество атомов решетки. Основное значение имеют опять узловые линии, на которых атомы расположены достаточно густо.

2. Опишем теперь, как характеризуются направления кристаллических плоскостей в кристалле. Все параллельные плоскости имеют по определению одно и то же направление. Из них всегда можно выбрать плоскость, проходящую через любой узел решетки. Поэтому, не теряя общности, можно при рассмотрении вопроса о направлении кристаллических плоскостей ограничиться примитивными решетками. В таких решетках координаты всех узлов целочисленны. Каждую кристаллическую плоскость можно представить уравнением

$$\frac{x}{A} + \frac{y}{B} + \frac{z}{C} = 1, \quad (133.1)$$

где A, B, C — длины отрезков (в осевых единицах), отсекаемые этой плоскостью на координатных осях. Эти длины всегда выражаются *рациональными числами* (положительными или отрицательными). Для доказательства выберем в плоскости (133.1) какие-либо три узла, не расположенные на одной прямой. Подставляя их (целочисленные) координаты в (133.1), получим три линейных уравнения с неизвестными $1/A, 1/B, 1/C$ и целочисленными коэффициентами. Эти уравнения однозначно определяют рассматриваемые неизвестные как рациональные числа. Следовательно, уравнение (133.1) всегда может быть приведено к виду

$$hx + ky + lz = D, \quad (133.2)$$

в котором коэффициенты h, k, l являются *целыми числами*. Можно считать, что они не имеют общего множителя, так как на таковой всегда можно сократить. Полученные таким образом целые числа h, k, l однозначно определяют направление кристаллической плоскости и называются *миллеровскими индексами* или просто

*) Внешняя поверхность кристалла приобретает правильную естественную форму лишь при условии *свободного роста* его. Неравномерность распределения температуры, неоднородность концентрации вещества в различных местах раствора, в котором растет кристалл, примеси посторонних веществ, механические препятствия и т. п. приводят к тому, что одни грани кристалла растут быстрее, другие — медленнее, чем требуется для того, чтобы кристалл принял правильную естественную форму.

индексами этой плоскости. Совокупность миллеровских индексов кристаллической плоскости принято заключать в круглые скобки, например (hkl) . Если какой-либо индекс отрицателен, то знак минус пишут над ним, например, $\bar{1}$, $\bar{3}$ и т. д.

В качестве примера рассмотрим кубическую решетку (рис. 169). Заштрихованная грань куба представляется уравнением $y = 1$ или $0x + 1y + 0z = 1$. Значит, ее миллеровскими индексами будут (010) . Индексы остальных граней: (100) и (001) . Диагональная плоскость OBC представляется уравнением $x - y = 0$ и, следовательно, имеет индексы $(1\bar{1}0)$. Индексами плоскости ABC будут (111) .

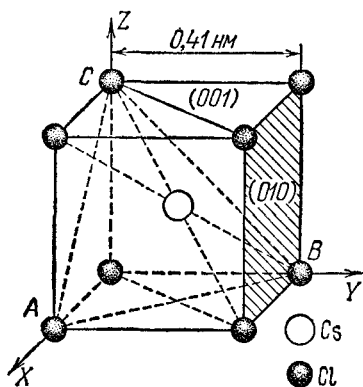


Рис. 169.

3. Всякая естественная грань кристалла, как уже сказано выше, является кристаллической плоскостью. Рассмотрим какие-либо две естественные грани кристалла с миллеровскими индексами (hkl) и $(h'k'l')$. Пусть A, B, C и A', B', C' — длины отрезков (в осевых единицах), отсекаемые этими

гранями на координатных осях решетки. Как видно из уравнения (133.2), эти длины обратно пропорциональны соответствующим миллеровским индексам, т. е.

$$A : B : C = \frac{1}{h} : \frac{1}{k} : \frac{1}{l},$$

$$A' : B' : C' = \frac{1}{h'} : \frac{1}{k'} : \frac{1}{l'}.$$

Поделив одно соотношение на другое, получим

$$\frac{A'}{A} : \frac{B'}{B} : \frac{C'}{C} = \frac{h}{h'} : \frac{k}{k'} : \frac{l}{l'}. \quad (133.3)$$

Последнее соотношение должно выполняться независимо от того, в каких единицах измеряются отрезки A и A' , B и B' , C и C' , так как отношения A'/A , B'/B , C'/C от выбора единиц не зависят. В частности, можно все отрезки измерять одними и теми же единицами. Умножением на общее кратное чисел h' , k' , l' правая часть соотношения (133.3) может быть приведена к отношению трех целых чисел. Таким образом, три отношения длин соответствующих отрезков, отсекаемых на осях кристаллической решетки какими-либо двумя гранями кристалла, относятся между собой как целые числа. Это правило называется *законом рациональности граней*.

4. Для указания направления какой-либо узловой линии кристаллической решетки достаточно указать разности координат

двух соседних идентичных узлов, лежащих на этой линии. Первый узел обычно помещают в начале координат (для чего достаточно через начало координат провести прямую, параллельную рассматриваемому направлению). Полученные таким путем (целые) числа называют *индексами направлений* и заключают в квадратные скобки. Например, индексами направлений пространственной диагонали куба (рис. 169) будут [111].

§ 134. Решетки химических элементов и соединений

1. По роду частиц, из которых построена кристаллическая решетка, и по характеру сил взаимодействия между ними различают *ионные, атомные, металлические и молекулярные кристаллы*. Впрочем, между ними не всегда можно провести резкие границы. Некоторые кристаллы занимают как бы промежуточные положения между перечисленными видами кристаллов.

Кристаллическая решетка *ионных кристаллов* построена из противоположно заряженных ионов, кулоновское притяжение между которыми создает «ионную» связь. В такой кристаллической решетке невозможно выделить отдельные группы связанных атомов, т. е. молекулы. Весь кристалл представляет собой как бы одну гигантскую молекулу. Типичными представителями ионных кристаллов являются NaCl, CsCl, CaCl (полевой шпат). Кристаллические решетки CsCl и NaCl изображены на рис. 169 и 170. Обе они кубические: для CsCl — объемноцентрированная, для NaCl — гранецентрированная. Ионы натрия и цезия заряжены положительно, хлора — отрицательно. Решетка CaF₂ также кубическая — гранецентрированная; элементарная ячейка состоит из иона кальция и двух ионов фтора. К ионным кристаллам относятся некоторые интерметаллические соединения, например AuZn, MgAg, CdAg и др.

Электростатическому взаимодействию между ионами кристалла соответствует определенная потенциальная энергия. В состоянии равновесия потенциальная энергия кристалла должна быть минимальна. Потенциальная энергия электростатического взаимодействия ионов одного знака всегда положительна. Если часть ионов заменить ионами противоположного знака, то потенциальная энергия уменьшится. Поэтому *гранями кристалла не могут быть кристаллические плоскости, состоящие из ионов одного знака*. Например, плоскости (100), (010) и (001) кристаллов CsCl состоят из ионов одного знака (рис. 169). Эти плоскости не могут служить

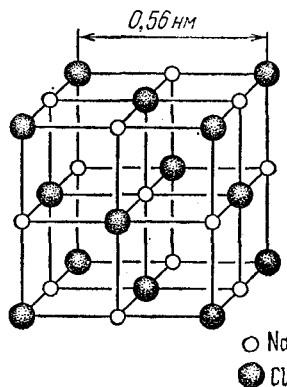


Рис. 170.