

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

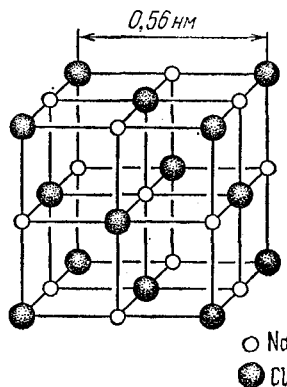


Рис. 170.

гранями кристалла. Вот почему хлористый цезий не кристаллизуется в виде кубов. В случае NaCl кристаллические плоскости с теми же индексами состоят из ионов разных знаков. Благодаря этому NaCl и кристаллизуется в виде кубов.

Атомные кристаллы образуются атомами, которые связаны друг с другом так называемыми *гомеополярными* или *ковалентными связями*. Это те же связи, которые ведут к образованию молекул из одинаковых атомов, например H_2 , O_2 и т. д. Гомеополярная связь, конечно, обусловлена электростатическим взаимодействием между электронами и атомными ядрами. Однако образование молекул невозможно объяснить «классически», т. е. на основе ньютоновской механики. Исчерпывающее понимание природы гомеополярной связи, как и всяких атомных явлений, стало возможным лишь с появлением квантовой теории.

Решетки *металлических кристаллов* состоят из положительно заряженных ионов, между которыми находятся «свободные» электроны. Последние в металле «коллективизированы» и могут рассматриваться как своего рода «электронный газ». Металлы редко встречаются в виде одиночных кристаллов, называемых *монокристаллами*. Чаще всего они встречаются в виде *поликристаллов*, т. е. состоят из громадной совокупности мельчайших

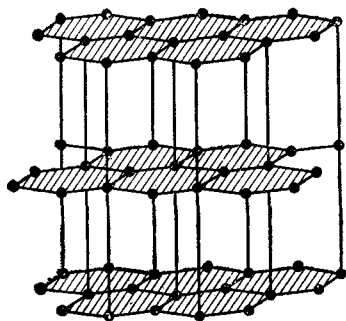


Рис. 171.

и беспорядочно ориентированных монокристаллов. Такая поликристаллическая структура металлов легко наблюдается с помощью микроскопа.

Молекулярные кристаллы состоят из молекул, связанных между собой *силами Ван-дер-Ваальса*, т. е. силами взаимодействия молекулярных электрических диполей. Примером молекулярного кристалла может служить нафталин. Газы CO_2 , O_2 и N_2 после затвердевания также образуют молекулярные кристаллы.

2. В некоторых твердых телах может осуществляться одновременно несколько видов связи. Примером может служить графит (рис. 171). Это — единственный химический элемент, который кристаллизуется в гексагональной решетке. Решетка графита состоит из ряда плоских параллельных слоев, в которых атомы углерода располагаются в вершинах правильных шестиугольников. Расстояние между соседними слоями в 2,3 раза больше расстояния между соседними атомами отдельного слоя. Плоские слои связаны друг с другом силами Ван-дер-Ваальса. В пределах слоя три валентных электрона каждого атома углерода осуществляют гомеополярную связь с соседними атомами. Четвертый электрон остается

свободным. Он «коллективизирован», однако не во всей решетке, а только в пределах одного слоя. Таким образом, в решетке графита сразу осуществляются три вида связи: гомеоплярная и металлическая в пределах одного слоя и Ван-дер-Ваальсова между слоями. Этой особенностью связей объясняется своеобразная мягкость графита, на которой основано использование его для письма. Если давить на кристалл графита, слои решетки скользят и сдвигаются относительно друг друга.

Кристаллическая решетка алмаза, являющегося второй разновидностью углерода, построена совсем иначе. Она состоит из двух кубических гранецентрированных решеток, смещенных относительно друг друга на расстояние $\frac{1}{4}$ пространственной диагонали куба (т. е. в направлении [111]), причем в узлах обеих решеток расположены атомы углерода (рис. 172). В результате каждый атом углерода оказывается окруженным четырьмя такими же атомами, которые располагаются на одинаковых расстояниях от него в вершинах тетраэдров. В противоположность графиту никаких плоских слоев решетка алмаза не содержит, и сдвинуть отдельный участок кристалла не удастся. Поэтому алмаз много прочнее и тверже графита.

3. Имеется около 20 химических элементов, которые кристаллизуются в виде кубических гранецентрированных решеток (Ag, Au, Cu, Al и др.). Около 15 элементов (Li, Na, K и т. д.) имеют кубические объемноцентрированные решетки. Однако ни один элемент не кристаллизуется в простой кубической решетке.

Чем же объясняется предпочтение, отдаваемое химическими элементами гранецентрированным и объемноцентрированным структурам по сравнению с простыми? Все дело в минимуме потенциальной энергии, при котором всякая система наиболее устойчива. Рассмотрим модель идеально твердых шаров, притягивающихся друг к другу. Минимум потенциальной энергии будет достигнут, когда шары «упакованы» наиболее плотно. Для этого необходимо (но не достаточно), чтобы шары соприкасались между собой. Посмотрим, в какой же из трех кубических решеток шары упакованы плотнее. Будем предполагать, что все шары одинаковы. В простой кубической решетке центры всех шаров располагаются в вершинах куба. На одну кубическую ячейку приходится один шар. Так как шары соприкасаются, то постоянная решетки a равна диаметру шара d . Объем шара $V_1 = \frac{\pi a^3}{6} = 0,52 a^3$. Упакуем теперь шары так,

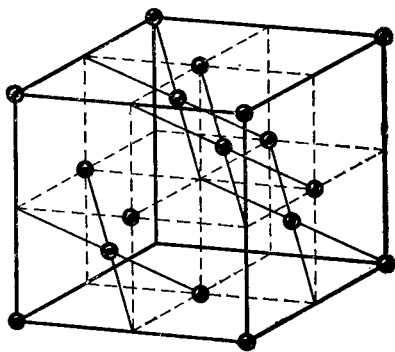


Рис. 172.

чтобы в центре каждого куба находилось по одному шару. Шары будут соприкасаться вдоль диагонали куба, так что длина ее станет равной $2d$. Но та же длина представляется выражением $a\sqrt{3}$, так что $2d = a\sqrt{3}$. Теперь на кубическую ячейку приходится два шара с общим объемом $V_2 = \pi d^3/3 = \pi\sqrt{3}a^3/8 = 0,68a^3$. Наконец, упакуем шары так, чтобы в центре каждой грани находился центр шара. Тогда на кубическую ячейку будет приходиться 4 шара, и легко подсчитать, что их общий объем будет $V_4 = \sqrt{2}\pi a^3/6 = 0,74a^3$. Мы видим, что в первом случае 52% объема решетки заполнено шарами, во втором — 68%, в третьем — 74%.

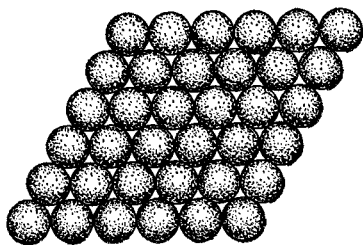


Рис. 173.

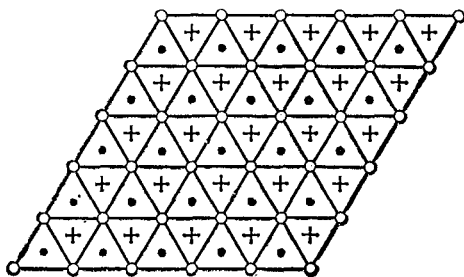


Рис. 174.

Значит, из трех рассмотренных структур гранецентрированная упакована наиболее плотно.

4. Вообще из всех возможных структур гранецентрированная кубическая решетка упакована всего плотнее. Действительно, *наиболее плотную упаковку* можно получить следующим образом. Расположим сначала слой шаров в одной плоскости, как указано на рис. 173. Ясно, что в этой плоскости они будут упакованы наиболее плотно. Для того чтобы в дальнейшем можно было выражаться кратко, спроектируем центры шаров на плоскость, на которой они лежат. Эти проекции обозначим светлыми кружками (рис. 174). Спроектировав на ту же плоскость центры просветов между шарами, получим две системы точек, обозначенных на рис. 174 темными кружками и крестиками соответственно. Условимся далее всякий плотно упакованный слой называть слоем *A*, если центры его шаров расположены над светлыми кружками, слоем *B*, если они расположены над темными кружками, и слоем *C*, когда они расположены над крестиками. Теперь легко описать, как может быть получена наиболее плотная упаковка. Над первым слоем (*A*) помещаем второй такой же плотно упакованный слой, чтобы его шары расположились в просветах первого слоя. Это можно сделать двумя способами — взять в качестве второго слоя либо *B*, либо *C*. Поместим далее над вторым слоем третий плотно упакованный

ный слой, что можно сделать также двумя способами и т. д. Ясно, что всякая плотно упакованная структура может быть получена таким образом и записана в виде $ABCBCA...$, причем в этой строке не могут стоять рядом слои, обозначенные одинаковыми буквами. Впрочем, из бесконечного множества мыслимых комбинаций реальное значение в учении о кристаллах имеют только два типа укладки, соответствующие схемам: 1) $ABCABC...$ (*гранецентрированная кубическая структура*, рис. 175, а) и 2) $ABABAB...$ (*гексагональная плотно упакованная структура*, рис. 175, б).

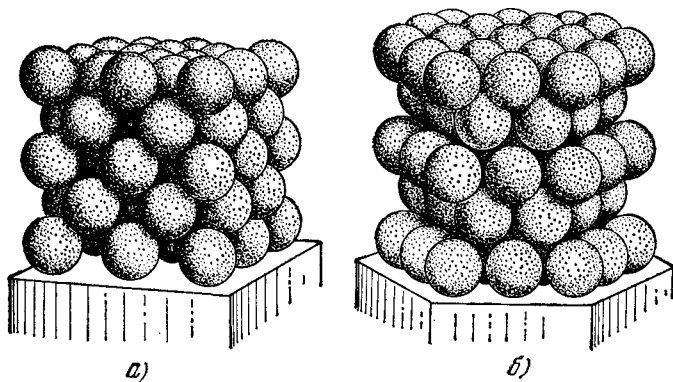


Рис. 175.

Подсчитаем, какая часть пространства приходится на шары в первой из этих структур. Для этого, предполагая шары одинаковыми, будем строить все слои в виде ромбов, укладывая их друг на друга так, чтобы получился ромбоэдр с острыми углами 60° . Если n — число шаров на ребре ромбоэдра, то полное число шаров в ромбоэдре будет $N = n^3$. Они занимают объем $v = \pi d^3 n^3 / 6 = \pi l^3 / 6$, где l — длина ребра ромбоэдра. Объем самого ромбоэдра $V = l^3 / \sqrt{2}$. Таким образом, $v = \pi V / (3\sqrt{2}) = 0,74V$, т. е. на долю шаров приходится 74% всего объема. Так и должно быть, ибо при рассмотренном способе укладки шаров они образуют гранецентрированную кубическую решетку.

§ 135. Дефекты в кристаллах

1. В реальных кристаллических решетках существуют отклонения от того идеального расположения атомов в решетке, которое мы до сих пор рассматривали. Все такие отклонения называются *дефектами кристаллической решетки*. Их можно подразделить на *макроскопические* и *микроскопические*. К макроскопическим дефектам относятся *поры, трещины, инородные макроскопические*