

сцепленных друг с другом мелких кристалликов или зерен, ориентированных различным образом (так называемое поликристаллическое тело).

Различная ориентация зерен приводит к тому, что свойства поликристаллического тела по всем направлениям в среднем одинаковы.

§ 47. Типы кристаллических решеток

Правильное расположение атомов в кристалле обуславливает их правильное очертание и другие свойства. Порядок расположения атомов в пространстве может быть различным, но не любым. Из рис. 3.50, а, б и в видно, что, например, прямоугольники, ромбы или правильные шестиугольники могут полностью покрыть плоскость без пустот, сохраняя дальний порядок взаимного расположения. В противоположность этому совокупность правильных

пятиугольников (рис. 3.50, г) не может повсюду плотно заполнить плоскость и сохранить дальний порядок, характерный для кристаллического тела.

Для кристаллических решеток характерно наличие симметрии по отношению к определенным направлениям и плоскостям. В соответствии с вышесказанным число различных возможных элементов и типов симметрии также ограничено.

Как показал А. В. Гадолин, существует 32 различных класса симметрии кристаллов. Знаменитый рус-

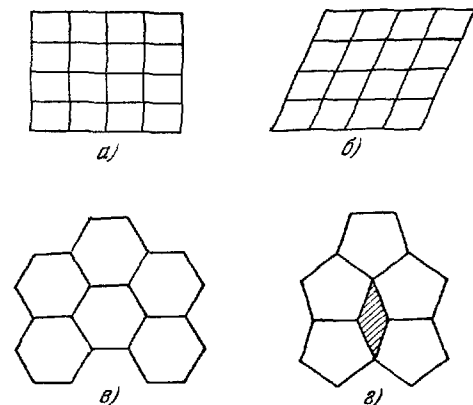


Рис. 3.50.

ский кристаллограф Е. С. Федоров установил, что эти классы в свою очередь подразделяются на 230 видов, и указал свойства каждого из последних. Последующее изучение сотен тысяч кристаллических тел, как природных, так и искусственных, позволило найти представителей каждого из этих 230 видов и подтвердило вывод Федорова. Видов, отличных от одного из 230 федоровских, обнаружено не было.

Структурными элементами кристаллической решетки могут являться отдельные атомы, группы атомов, молекул или ионов. По типу сил взаимодействия между элементами можно разделить решетки на четыре основные группы.

1. Ионные решетки. В узлах кристаллической решетки солей обычно располагаются попеременно положительные и отрицательные ионы. Эти ионы притягиваются друг к другу, и решетка удерживается обычными электростатическими (кулоновскими) силами.

Простейшим примером ионной решетки является изображенная на рис. 3.51 решетка каменной соли (NaCl). Для большей наглядности ионы на этом рисунке несколько отодвинуты друг от друга. На самом деле ионы Na^+ и Cl^- почти вплотную соприкасаются своими электронными оболочками.

Как видно из рис. 3.51, каждый ион Na^+ одинаково связан со всеми ближайшими ионами Cl^- , и наоборот. Следовательно, в кристалле нет отдельных молекул NaCl. Скорее, весь кристалл следует рассматривать как одну гигантскую молекулу Na_nCl_n .

2. Атомные решетки. Типичными представителями решеток, в узлах которых расположены отдельные нейтральные атомы, являются изображенные на рис. 3.52 решетки графита и алмаза. Атомы углерода в этих решетках связаны друг с другом химическими валентными связями, как в молекулах углеводородов. В молекулах бензола и других

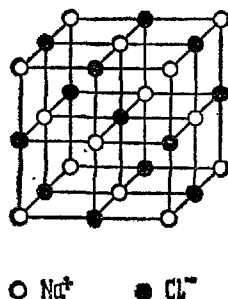


Рис. 3.51.

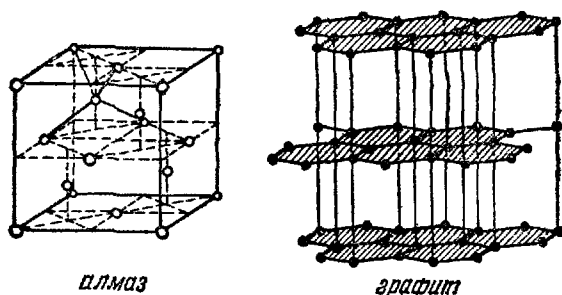


Рис. 3.52.

так называемых циклических углеводородов атомы углерода С под действием валентных сил располагаются в правильные шестиугольники.

Так же располагаются атомы углерода в решетке графита, которая принадлежит к гексагональной (шестиугольной) кристаллографической системе. Решетка графита состоит из ряда параллельных плоскостей. Каждая из плоскостей заполнена тесно связанными атомами углерода, расположенными в углах правиль-

ного шестиугольника и находящимися друг от друга на расстоянии в $1,42 \cdot 10^{-10}$ м. Атомы же соседних плоскостей слабо связаны друг с другом, расстояние между соседними плоскостями более чем в два раза превышает расстояния между атомами шестиугольника и равно $3,40 \cdot 10^{-10}$ м. Поэтому кристалл графита легко скалывается вдоль этих плоскостей спайности. В противоположность этому, в кристалле алмаза соседние атомы углерода расположены таким образом, что они находятся на одном и том же расстоянии друг от друга, равном $1,54 \cdot 10^{-10}$ м. Они одинаково и весьма тесно связаны во всех направлениях, что является причиной исключительной прочности и твердости алмаза. Четырехвалентные атомы С связаны каждый со своими ближайшими четырьмя соседями и располагаются по вершинам правильной четырехгранной пирамиды — тетраэдра (один из видов кубической кристаллографической системы).

3. Молекулярные решетки. Молекулы двухатомных газов (O_2 , H_2 , Cl_2 и др.), как указывалось в гл. X, могут слабо взаимодействовать друг с другом. Силы взаимодействия между молекулами обусловлены небольшим взаимным смещением электронов в электронных оболочках атомов. Эти так называемые поляризационные силы являются причиной отклонений от уравнения состояния Менделеева — Клапейрона в реальных газах и поэтому часто называются ван-дер-ваальсовыми силами.

Кристаллы таких веществ состоят из отдельных молекул, расположенных в узлах пространственной решетки, правильно ориентированных и связанных между собой ван-дер-ваальсовыми силами. Различие в сцеплении атомов внутри молекул и между молекулами резко сказывается и на их взаимных расстояниях. Так, в твердом хлоре расстояние между атомами внутри молекулы Cl_2 составляет $1,99 \cdot 10^{-10}$ м, а расстояние между соседними молекулами — $2,79 \cdot 10^{-10}$ м.

Инертные газы (Ne, Ar, Kr, Xe) практически не образуют химических соединений. Молекулы этих газов одноатомны, и кристаллы этих элементов тоже следует отнести к типу молекулярных решеток.

Большинство органических соединений с вытянутыми молекулами и молекулами сложной формы (парафины, спирты, целлюлоза, резина и др.) также образует молекулярные решетки.

Малая энергия связи в молекулярных кристаллах является причиной их слабого сцепления, легкой деформируемости и низких температур плавления.

4. Металлические решетки. В молекулярных кристаллах электронные конфигурации и орбиты электронов внутри молекул лишь незначительно деформируются при взаимодействии с соседними молекулами. В ионных кристаллах один или несколько

электронов отрываются от так называемого электроположительного атома (например, Na) и прочно связываются с электроотрицательным атомом (например, Cl).

В атомных решетках валентные связи осуществляются парами электронов, движущихся по определенным орбитам, охватывающим оба связанных атома.

Иная картина наблюдается в металлах. В них самые внешние, валентные электроны сравнительно слабо связаны с атомами и легко отрываются при образовании кристаллической решетки. В узлах решетки остаются положительно заряженные ионы металла. Освободившиеся электроны перестают принадлежать определенным атомам и движутся по сложным орбитам, охватывающим весь металл. Таким образом, весь металл заполнен своеобразным «электронным газом», стягивающим положительные ионы в плотную кристаллическую решетку. Наличие свободных электронов является причиной хорошей электропроводности металлов.

Приведенный пример алмаза и графита показывает, что одно и то же вещество может кристаллизоваться в различных системах и обладать при этом различными физическими свойствами. Алмаз и графит являются различными аллотропическими модификациями одного и того же вещества — углерода. Явление аллотропии широко распространено в природе. Можно привести еще пример. Обычное белое олово — серебристо-белый ковкий металл с плотностью $7,3 \cdot 10^3$ кг/м³ — кристаллизуется в так называемой тетрагональной системе. Ниже 18 °С белое олово оказывается неустойчивым и может превращаться в серое олово, которое имеет кубическую решетку и плотность $5,85 \cdot 10^3$ кг/м³. Появление серых пятен на оловянных предметах при длительном хранении на морозе носит название «оловянной чумы». При температуре 161 °С олово переходит в третью (ромбическую) модификацию и становится очень хрупким.

Различные кристаллические модификации данного вещества имеют различную энергию решетки. Поэтому при превращении одной модификации в другую поглощается или выделяется скрытая теплота превращения, так же как и в процессах плавления или кристаллизации. Каждая модификация является устойчивой в определенной области давлений и температур, вне которых она способна превращаться в другую твердую модификацию или в жидкость. Для примера на рис. 3.53 приведена фазовая диаграмма воды, в которой указаны области устойчивого существования различных модификаций льда.

Переход из одной модификации в другую связан с перестройкой кристаллической решетки и перегруппировкой атомов. Вследствие малой подвижности атомов в твердых телах такие перегруппировки

сильно затруднены. Поэтому неустойчивая в данной области давлений и температур модификация часто может длительно существовать, не переходя в более устойчивую. Например, алмаз, образующийся и устойчивый при очень высоких давлениях и температурах, будучи охлажден до комнатной температуры, может существовать практически неограниченное время, не переходя в более устойчивый при этих условиях графит *).

Благодаря хаотичности теплового движения отдельные атомы на поверхности твердого тела могут время от времени отрываться от

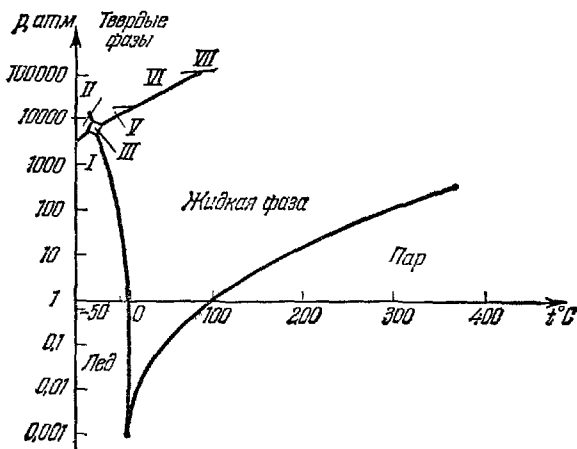


Рис. 3.53.

последнего и переходить в газовую фазу. Упругость насыщенного пара над твердым телом обычно ничтожно мала. С ростом температуры эта упругость быстро возрастает, так же как и в случае жидкостей. Поэтому некоторые твердые тела могут непосредственно возгоняться в пар, минуя жидкую фазу. Примерами таких тел могут служить кристаллический иод и нафталин. При медленном нагревании под нормальным давлением иод возгоняется, образуя фиолетовые пары. При охлаждении пара он сублимирует, т. е. образует сразу кристаллы твердого иода, минуя жидкую фазу.

*) В 1955 г. впервые удалось произвести фазовое превращение графита в алмаз, т. е. получить искусственные алмазы, подвергая графит в течение нескольких часов давлению свыше 100 000 атм при температуре свыше 2300 К. Это открытие весьма важно, так как алмазы — ценнейшее промышленное сырье: более 80% мировой добычи алмазов используется для промышленных нужд (инструменты для бурения скважин и др.). В настоящее время искусственные алмазы производятся у нас в промышленном масштабе.