

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ**
**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования**
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**Методические указания по выполнению практических работ студентов
по дисциплине**
Химия твердого тела

Направление подготовки 04.04.01 Химия
Химия современных материалов и технологий

Ставрополь 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ		
ВВЕДЕНИЕ.....		5
Глава 1.	СТРОЕНИЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ	7
Глава 2.	ПРЕПАРАТИВНЫЕ МЕТОДЫ ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА	13
Глава 3.	ЗОННАЯ ТЕОРИЯ. КВАНТОМЕХАНИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ	21
Глава 4.	КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИЭДРЫ В СТРУКТУРАХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ	64
Глава 5.	ТИПЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ, УСЛОВИЯ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ	92
Глава 6	ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ: ТОЧЕЧНЫЕ, ЛИНЕЙНЫЕ, ДВУМЕРНЫЕ.	122
Глава 7	ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ В ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА.	138
Глава 8	КИНЕТИКА ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ. ДИФФУЗИЯ, МЕХАНИЗМЫ ДИФФУЗИИ	182

ВВЕДЕНИЕ

Химия твердого тела представляет одну из самостоятельных дисциплин полного химического цикла для студентов химических и химико-технологических, физических направлений, нацеленную на изучение строения, структуры твердых материалов, их синтеза и физико-химических свойств. Учебное пособие включает в себя элементы раздела кристаллохимии и кристаллографии, которые изучают внутреннюю структуру и свойства твердых тел, их симметрию, влияние дефектов и строения кристаллических веществ на их химические и физические свойства.

Раздел химии, изучающий твердые тела, является мощным стимулом развития всей современной науки и технического прогресса, ведь большинство окружающих нас веществ и материалов представлены твердыми телами, физическое и химическое поведение которых в существенной мере определяется особенностями кооперативного взаимодействия образующих их атомов, ионов или молекул, поэтому химия твердого тела – это обширная область знаний, неразрывно соединенная с современной технологией.

Выяснение взаимосвязи структуры и свойств твердофазных материалов – в этом состоит фундаментальная задача химии твердого тела; причем исследователь должен оперировать широким набором свойств, а также учитывать возможные практические применения учебного материала. Изучение взаимосвязей между структурой и свойствами твердых тел – чрезвычайно плодотворное научное направление, обладающее огромными возможностями в разработке материалов с необычными сочетаниями свойств. Известно, что многие черты научно-технического прогресса

определяются уровнем изученности и технологической освоенности новых твердотельных материалов. На использовании комплекса свойств материалов, открытых и освоенных в последние десятилетия, основаны ведущие отрасли современной техники: электроника и связь, энергетика, наземный, воздушный и космический транспорт, машиностроение. Все это было бы невозможным без большого набора полупроводников, оптических, магнитных, новых композитных и полимерных материалов. Открытие и освоение передовых материалов обязано достижениям в областях науки, изучающей твердые тела.

В свете этого в пособии указаны объекты изучения химии твердого тела, раскрыты основные понятия о твердых телах, освещены особенности природы аморфных тел. Опираясь на то, что основная задача химии твердого тела – создание материалов со специфической структурой и свойствами, в пособии также изложены основные принципы кристаллографии и кристаллохимии – новых развивающихся направлений химии твердого тела.

Глава 1

СТРОЕНИЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Химия твердого тела (химия твердого состояния) – это раздел физической химии, изучающий строение, свойства и методы получения твердых веществ; направленный на развитие методов синтеза твёрдых веществ и материалов с заданными кристаллической структурой, морфологией, физико-химическими и биологическими свойствами. Химия твёрдого тела связана такими науками как физика твердого тела, кристаллография, минералогия, физико-химическая механика, механохимия, радиационная химия, является основой технологии неорганических, полимерных и композиционных материалов.

Объекты синтеза и исследования в химии твердого тела – это кристаллические, нанокристаллические и аморфные, неорганические и органические твердофазные вещества и материалы.

Перед исследователями в области химии твёрдого тела стоят непростые задачи: установление взаимосвязи между составом, кристаллической структурой, микроструктурой и свойствами твердофазных соединений и веществ, обоснование путей создания материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами, разработка теории строения и реакционной способности твердых тел.

Для достижения поставленных задач в химии твёрдого тела используется особый набор методов исследования: применяют все физические и физико-химические методы изучения твёрдого тела (оптическая микроскопия, магнетохимия, калориметрия, термоанализ, спектроскопия – ультрафиолетовая, видимая, инфракрасная, рамановская, рентгеновская фотоэлектронная, Оже). Особое внимание уделяется исследованию кристаллической структуры и микроструктуры с помощью рентгеновской, нейтронной и электронной дифракции, диффузного и малоуглового рассеяния, ЯМР, поляризационной и флуоресцентной оптической микроскопии, электронной сканирующей и просвечивающей микроскопии. Электронное строение твёрдых тел изучается с применением объёмных и поверхностных экспериментальных методов, с помощью квантовохимических расчётов.

Алхимическая догма «тело не деятельно, если оно не жидкое» была руководящей установкой для химиков до конца 19 века и затормозила исследования химических реакций в твёрдом теле.

Выделение химии твёрдого тела в самостоятельную науку обусловлено появлением возможностей для синтеза новых твердофазных материалов, не существующих в природе.

Накопление фактов в областях, ныне относимых к химии твёрдого тела, шло в течение нескольких столетий, однако как самостоятельная наука она сформировалась в середине 20 века главным образом в связи с развитием электроники и технологии неорганических материалов.

Особенности строения твердых веществ проявляются прежде всего в наличии у них ближнего (аморфные вещества и стекла) и дальнего (кристаллы) порядка, а также в способности многих твердых веществ отклоняться от законов стехиометрии. Еще в начале 19 века эта способность вызвала научную дискуссию между К. Бертолле, отстаивавшем возможность непрерывного изменения состава твердого вещества, и Ж. Прустом, который придерживался победившей тогда точки зрения о постоянстве состава. После введения в конце 19 века понятия твердого раствора (Я. Вант-Гофф, 1890г.) и разработки основ физико-химического анализа (Г. Тамман, начало 20 века; Н.С. Курнаков, 1913г.) проблема противопоставления веществ постоянного состава (дальтонилов) и веществ переменного состава (бертоллидов) возникла вновь, причем бертоллиды рассматривались как твердые растворы неустойчивых в твердом состоянии веществ.

Основы химии твёрдого тела, как считается, заложил А. Муассан, который в 1892 году ввел в лабораторную практику электродуговые печи и положил начало исследованиям свойств твердых тел при высоких температурах.

Термин «химия твёрдых веществ» вошёл в научную практику в 1902 году российский химик ФМ. Флавицкий, наблюдавший протекание твердофазных реакций при механической обработке порошков. Соответствующий англоязычный термин «solid state chemistry» появился в 1928 – 1930 годах. Наибольший интерес к проблемам твердофазных взаимодействий и превращений в 1900 – 1920 годах проявили Н.С. Курнаков, немецкие химики Г. Тамман и К. Тубандт.

Открытие дифракции рентгеновских лучей (М. Лауэ, 1912г.) и развитие кристаллохимии и кристаллографии (В. Гольдшмидт, Л. Полинг, А.В. Шубников, Н.В. Белов, А.И. Китайгородский) явились важнейшими этапами исторического развития химии твердого тела, так как позволили глубже понять структуру твердых веществ и не только обосновать существование обширного класса нестехиометрических веществ, но и ввести понятие нестехиометрии.

Как известно, центральное место в химии твердого тела занимают представления о дефектной структуре и нестехиометрии кристаллических твёрдых веществ, а также особенностях твердофазной атомной и ионной диффузии. Это способствовало тому, что становление химии твердого тела происходило параллельно с развитием представлений о дефектах структуры, нестехиометрии, упорядочении и разупорядочении и с использованием методов кристаллографии, кристаллохимии, квантовой химии, молекулярной динамики и компьютерного моделирования.

Еще одна важнейшая особенность строения твердых веществ – отличие идеальной структуры кристаллов от реальной, дефектной структуры. Именно поэтому значительную роль в становлении химии твердого тела сыграли работы по теории точечных дефектов в кристаллах (Я.И. Френкель, 1926г., В. Шоттки и немецкий физикохимик К. Вагнер, 1930г.), по зависимости реакционной способности твёрдых тел от типа и концентрации дефектов (К. Вагнер, 1930 – 1940 гг.), по описанию твердофазных реакций и равновесия дефектов с помощью квазихимического метода (нидерландские физики Ф. Крёгер и Х. Винк, 1956 – 1964 гг.), по расчёту равновесных фазовых диаграмм упорядочивающихся систем методом вариации кластеров (японский физик Р. Кикиути, 1951г.), термодинамическими методами Termo-Calс и CALPHAD (шведский физик Б. Сундман, 1980г.), методом функционала параметров порядка (российскими физикохимиками А.А. Ремпель и А.И. Гусев, 1988г.). В СССР официальное оформление химии твердого тела как самостоятельной научной дисциплины происходило в 1960 – 1980-х годах и связано с научной деятельностью коллективов, руководимых В.В. Болдыревым, Ю.Д. Третьяковым и Г.П. Швейкиным.

Важными этапами в развитии химии твёрдого тела явилось создание современных методов выращивания монокристаллов больших раз-

меров из расплава, из перегретых водных растворов, разработка процесса выращивания по механизму пар–жидкость– кристалл, методов зонной плавки кристаллов, методов управления свойствами кристалла путем наложения при его выращивании магнитных и электрических полей. Значительное место в химии твёрдого тела занимает получение и исследование свойств пленок и покрытий.

Новую область в химии твёрдого тела открыло создание методов получения аморфных твердых материалов путем химического осаждения из газовой фазы с плазменной активацией. Таким путем получены необычные «сплавы» полупроводниковых элементов с водородом, фтором, азотом и другими легкими элементами, тройные и более сложные композиции, многие из которых обладают уникальными свойствами и имеют широкие перспективы практического применения. Основой микроэлектроники является планарная технология, разработанная в США в 1959 году.

Развитию химии твердого тела способствовали также открытые во второй половине 20 века явления высокотемпературной сверхпроводимости, суперионной проводимости, гигантского магнетосопротивления.

Среди новейших направлений развития химии твёрдого тела – синтез и изучение высокотемпературных сверхпроводников, открытых К. Мюллером и Дж. Беднорцем в 1986 году, создание и исследование свойств наноструктурированных материалов, которые состоят из частиц размером 1 – 15 нм или пленок толщиной 1 – 15 нм. Разрабатываются методы получения наноматериалов, а также гетероструктур с размерами составляющих их элементов (слоев) от 1 до 10 нм.

Применение компьютерной техники привело к появлению компьютерного материаловедения и компьютерной квантовой химии твердого тела.

ОБЪЕКТЫ ИЗУЧЕНИЯ В ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Химия твердого тела, главным образом направлена на изучение кристаллических материалов, их синтеза, строения и свойств. Понимание особенности структуры таких тел, позволяет создавать новые материалы с заданными свойствами. Поэтому важным вопросом в химии твердого тела является вопрос о структуре твердых тел и их влиянии на физические и химические свойства вещества. В свою очередь структура вещества напрямую зависит от способа его получения.

Основными объектами изучения химии твердого тела являются:

1) *Твердые неорганические вещества.* Это металлы, когда речь идет об их кристаллической структуре и таких вопросах, как дефектообразование в кристаллах, образование твердых растворов, фазовые переходы и диаграммы состояния. Это могут быть и минералы. Также объектами изучения химии твердого тела могут выступать и неметаллы.

2) *Органические твердые тела.* Подобные материалы попадают в поле зрения химии твердого тела, если проявляют интересные физические свойства, например электропроводность, или когда реакции между ними зависят от геометрической упаковки молекул в кристалле. В результате подобных твердофазных процессов исходная конфигурация частиц в решетке твердого тела однозначно определяет конфигурацию продукта. Такие реакции относятся к топохимическим – это реакции, происходящие в твердой фазе на границе раздела твердого исходного вещества – твердого продукта реакции. Однако на практике органические вещества рассматриваются намного реже, чем неорганические.

3) *Аморфные тела.* Далеко не все объекты химии твердого тела кристаллические вещества, часть из них находятся в аморфном стеклообразном состоянии. Именно поэтому аморфные тела являются еще одним из весьма многозначительным объектом изучения в химии твердого тела.

4) *Гетерофазные системы* и материалы, включая наноструктурированные. Гетерофазная структура твердых тел представляет собой пространственное распределение кристаллических фаз, составляющих многофазное кристаллическое твердое тело. Под *наноструктуриро-*

ванными (нанокристаллическими) принято понимать материалы, структурные элементы (зерна, кристаллиты, волокна, слои, поры) которых не превышают нанотехнологической границы – 100 нм, по крайней мере, в одном пространственном направлении. Нанокристаллические материалы имеют разнообразные формы и обладают уникальными химическими, физическими (электрические, магнитные, тепловые, оптические и др.) и механическими свойствами, резко отличающиеся от свойств материалов с обычной макроскопической структурой (размеры зерна обычных материалов – это микрометры).

Таким образом, объектами химии твердого тела являются преимущественно не молекулярные соединения.

Глава 2

ПРЕПАРАТИВНЫЕ МЕТОДЫ ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

При синтезе веществ в твердом состоянии часто оказывается необходимым контролировать не только химический (элементный и фазовый) состав получаемого продукта, но и его микроструктурную организацию. Это связано с сильной зависимостью как химических (например, активности в твердофазных реакциях), так и многих физических (магнитных, электрических, оптических и т.д.) свойств от характеристик структурной организации твердого тела на различных иерархических уровнях.

К первому из таких уровней можно отнести элементный состав твердого тела и способ взаимного расположения атомов элементов в пространстве – кристаллическую структуру (или особенности ближайшего координационного окружения атомов в аморфных твердых телах), а также состав и концентрацию точечных дефектов.

Различные области применения твердофазных материалов предъявляют разные, часто противоположные требования по отношению к структурным характеристикам и, следовательно, требуют применения разных синтетических методов. Поэтому правильнее говорить о методах синтеза не твердофазных веществ, а твердофазных материалов и в каждом случае выбирать метод синтеза с учетом области последующего применения получаемого продукта.

Для достижения высокой химической однородности, изотропности и плотности керамических материалов, а также высокой химической активности порошков и ряда других практически важных характеристик (например, кроющей способности красителей) необходимо получение этих материалов в форме мелкодисперсных частиц с узким распределением их по размерам. В то же время в ряде случаев, например при применении сверхпроводящей керамики, для изготовления электромоторов или левитирующих элементов, целесообразно использование крупнозернистых материалов, часто – с наличием анизотропии в ориентации кристаллографических осей частиц (текстурой). Такие материалы обычно получают направленной кристаллизацией расплавов при контролируемой скорости охлаждения, что позволяет изменять как размеры частиц, так и степень текстурирования.

Наличие жидкой фазы с высокой диффузионной подвижностью атомов способствует в данном случае росту крупных кристаллических частиц.

Во многих случаях получение мелкодисперсного целевого продукта требует использования твердофазных реакций, что в свою очередь требует решения ряда специфических для этих процессов проблем. Это в первую очередь необходимость максимальной гомогенизации гетерогенной реакционной смеси, обусловленная пространственной локализацией процесса на участках контакта частиц.

Таким образом, твердофазные соединения можно получить с помощью многих методов. Выбор наиболее подходящего метода в значительной степени определяется конечными целями, стоящими перед исследователем. Кристаллические твердые тела могут быть получены в виде:

- монокристаллов максимальной возможной чистоты и минимальной дефектности;
- монокристаллов с дефектной структурой, созданной путем целенаправленного введения определенных примесей;
- порошков, состоящих из большого числа маленьких кристаллов;
- поликристаллических изделий (таблеток, цилиндрических трубочек), состоящих из большого количества кристаллов с различной ориентацией, но прочно связанных между собой;
- тонких пленок.

Кроме того, важный класс твердофазных материалов составляют некристаллические (аморфные или стеклообразные) материалы.

К основным методам получения твердых тел можно отнести:

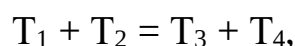
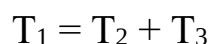
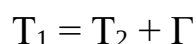
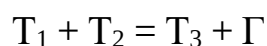
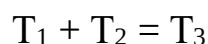
- 1) твердофазные реакции;
- 2) кристаллизация растворов, расплавов, стекол и гелей;
- 3) реакции внедрения (встраивание в кристаллическую структуру дополнительных атомов, ионов или молекул);
- 4) реакции ионного обмена (замещение ионов одного вида на другие при обработке твердых фаз расплавами солей или водными растворами);
- 5) методы электрохимического восстановления (электролиз расплавов смеси компонентов).

Рассмотри основные методы получения твердых тел более подробно.

Твердофазные реакции.

Твердофазный синтез или твердофазная технология, которую часто называют керамической, являются наиболее распространенными при получении неорганических материалов для различных отраслей науки и промышленности. К ним относятся ядерное топливо, материалы для космической техники, радиоэлектроники, приборостроения, катализаторы, огнеупоры, высокотемпературные сверхпроводники, полупроводники, сегнето- и пьезоэлектрики, магнетики, различные композиты и многие другие.

Этот метод получения твердых тел применяется, как правило, для синтеза поликристаллических порошковых материалов. Ранее к твердофазным относили только те реакции, участники и продукты которых находятся в твердой фазе. В последнее время круг объектов исследования науки о твердофазных превращениях расширен, и в него входят любые реакции с участием твердых тел:



где T_1 , T_2 и T_3 – разнообразные твердые вещества; $Ж$ – жидкое вещество; Γ – газообразное вещество.

Такие реакции называются *гетерогенными* или *твердофазными*. Твердофазное взаимодействие, в отличие от реакций в жидкой или газовой среде, складывается из двух фундаментальных процессов: из самой химической реакции и переноса вещества к реакционной зоне.

Твердофазные реакции с участием кристаллических компонентов характеризуются ограниченной подвижностью их атомов или ионов и сложной зависимостью от многих факторов. К ним относятся такие, как химическая структура и связанная с ней реакционная способность реагирующих твердых веществ, природа и концентрация дефектов, состояние поверхности и морфология реакционной зоны, площадь контакта взаимодействующих реагентов, предварительная механохимическая активация и ряд других. Все отмеченное обуславливает сложность механизмов гетерогенных реакций. Изучение гетерогенных реакций

основывается на химии твердого тела, химической физике и физической химии поверхности твердых тел, на законах термодинамики и кинетики.

Известно, что твердые тела не взаимодействуют друг другом при обычной температуре, поэтому для ускорения протекания реакции необходима температура до 1000 – 1500°C. Например, скорость взаимодействия порошков MgO и Al_2O_3 ничтожно мала, однако при повышении температуры до 1500°C возможно получить соединение MgAl_2O_4 .

На примере взаимодействия MgO и Al_2O_3 рассмотрим и причины затруднения протекания твердофазных реакций (рис. 1).

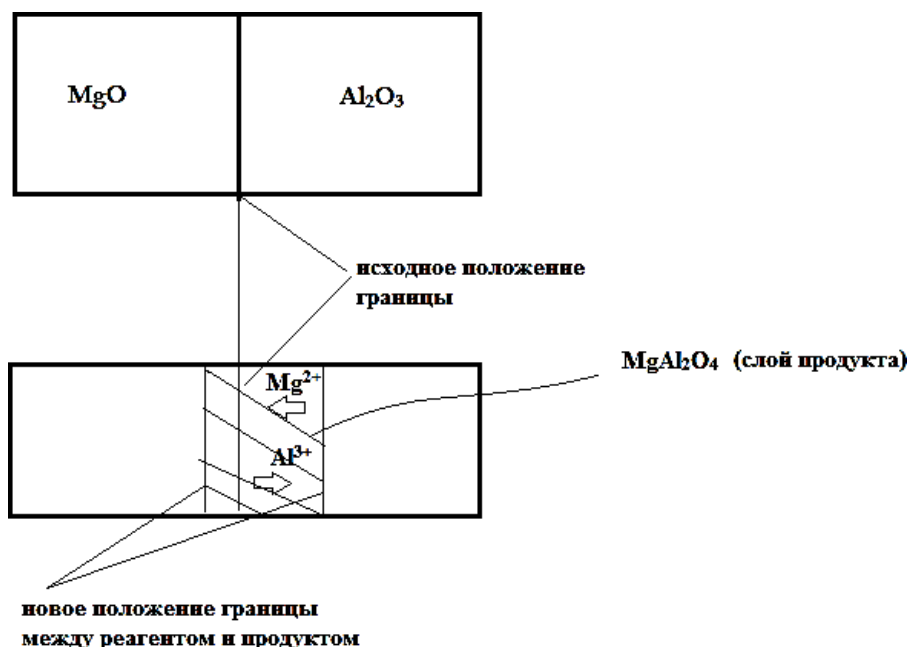


Рис. 1. Схема реакции между MgO и Al_2O_3

При соприкосновении двух кристаллических тел образуется зародышевый слой MgAl_2O_4 . Значительные структурные различия исходных веществ и продукта затрудняют дальнейшие зародышеобразование, так как совершающаяся при этом структурная перестройка требует разрыва имеющихся связей и образование новых, а также их миграцию на значительное расстояние. Ионы Mg^{2+} и Al^{3+} размещаются в регулярных узлах решетки, и их перемещение в соседний незанятый

узел происходит с большим трудом. Только при высоких температурах, за счет тепловой энергии сообщаемой ионам, они обретают способность диффундировать через кристалл. Однако рост образовавшегося слоя даже при повышенной температуре затруднён. Дальнейшее повышение температуры, в данном случае до 1500°C способно обеспечить увеличение толщины слоя MgAl_2O_4 .

Кристаллизация растворов, расплавов, стекол и гелей.

Препаративные методы получения твердых продуктов с применением кристаллизации имеют одну весьма важную отличительную особенность: состояние исходных веществ – водных растворов, расплавов, стекол и гелей, как правило, характеризуется гомогенностью, однофазностью и аморфностью. Образование конечных кристаллических продуктов может происходить с меньшими затруднениями (в частности, при более низких температурах), чем при твердофазном синтезе, так как уже устранена необходимость диффузионного массопереноса на макроскопические расстояния. В некоторых случаях методы предварительной кристаллизации позволяют получить метастабильные фазы, что не удастся (или с трудом удастся) сделать при других подходах.

Кристаллизация из водных растворов, проходящая при температурах гораздо более низких (25 – 100°C), чем твердофазные взаимодействия, имеет неоспоримые преимущества перед другими препаративными методами при получении кристаллогидратов, смешанных солей (карбонатов, сульфатов и др.), в особенности если эти соединения неустойчивы при высоких температурах. Показательным и важным в практическом отношении примером может служить синтез цеолитов. Эти соединения представляют собой гидратированные алюмосиликаты, в структуре которых имеются довольно значительные полости и каналы (диаметр каналов может составлять 4 – 6 Å). В этих структурных пустотах могут задерживаться молекулы некоторых органических и неорганических веществ, благодаря чему цеолиты находят применение в качестве молекулярных сит. Синтетические цеолиты могут быть получены из водных растворов, содержащих силикаты и алюминаты щелочных металлов. В результате сополимеризации (конденсации) силикат- и алюминат-ионов, самопроизвольно протекающей в таких растворах, образуются гели. Термическая обработка или их гидротер-

мальная обработка (т.е. нагревание при высоком давлении паров воды) приводит к кристаллизации цеолитов.

Кристаллизация из расплавов, как препаративный метод, имеет очень много общего с кристаллизацией из растворов: совместное плавление исходных твердых веществ способствует высокой степени гомогенизации, а при охлаждении расплава происходит образование и рост кристаллов. Кристаллизация из растворов и кристаллизация из расплавов отличаются только температурными диапазонами осуществления этих процессов. Кристаллизация (как расплавов, так и растворов) лежит в основе большинства методов получения монокристаллов, в особенности крупных, так как интенсивный массоперенос в жидкой фазе при малом числе центров кристаллизации способствует росту единичных кристаллов.

Реакции внедрения и ионного обмена.

При получении новых твердофазных соединений также применяются такие методы, как реакции внедрения и ионного обмена. В результате реакции внедрения происходит встраивание в кристаллическую структуру дополнительных атомов, ионов или молекул. При реакциях ионного обмена наблюдается замещение ионов одного вида на другие при обработке твердых фаз расплавами солей или водными растворами. Для того чтобы твердое соединение могло вступать в эти реакции, его структура должна удовлетворять ряду требований, важнейшим из которых является высокая степень «открытости» структуры, позволяющая посторонним атомам или ионам легко диффундировать в объеме кристалла и легко покидать его. Например, структуры графита и TiS_2 , образующих соединения внедрения (интеркалаты), имеют слоистый характер. При внедрении посторонних атомов или ионов в межслойное пространство слои раздвигаются, а при последующем удалении внедрившихся частиц вновь сближаются.

С помощью реакций ионного обмена также можно получить новые соединения. В структурах, анионный остов которых имеет открытые слои или взаимопересекающие каналы, одни катионы способны к замещению на другие. Как и любые химические процессы, реакции ионного обмена регламентируются термодинамическим и кинетическим факторами.

Принципиальная возможность прохождения ионного обмена и равновесная степень замещения определяются термодинамическим фактором, а кинетика процесса в основном определяется подвижностью ионов в кристаллах. При температуре близкой к 300°C ионы щелочных металлов весьма подвижны во многих структурах, поэтому такие кристаллы могли бы претерпевать ионный обмен в расплавах. Значительно сложнее проходит обмен с участием катионов, обладающих зарядом, больше единицы, так как образуемые ими прочные связи (ионные или ковалентные) делают их малоподвижными. Однако при значительном повышении температуры, по-видимому, можно во многих подобных случаях преодолеть кинетические затруднения.

Методы электрохимического восстановления.

Путем электрохимического восстановления удалось получить очень многие кристаллические соединения, в том числе в виде монокристаллов с хорошей огранкой (табл. 1). Некоторые соединения благодаря применению электрохимических методов получены впервые. В своем наиболее обычном варианте электрохимическое восстановление сводится к электролизу расплава смеси компонентов, из которой при этом кристаллизуется конечный продукт. Примерами таких процессов является восстановление ионов переходных металлов до низших степеней окисления и восстановление анионов кислородсодержащих кислот (фосфатов до фосфидов, карбонатов до карбидов, боратов до боридов и т. п.).

Таблица 1. Получения кристаллических структур методом электрохимического восстановления

Компоненты расплава			Продукт электролиза	Температура, °C
CaTiO ₃	CaCl ₂		CaTiO ₄	850
Na ₂ WO ₄	WO ₃		Na _x WO ₃	—
Na ₂ MoO ₃	MoO ₃		MoO ₂	675
NaOH	Ni(электрод)		NaNiO ₂	—
Li ₂ B ₄ O ₇	LiF	Ta ₂ O ₅	TaB ₂	950

Условия, необходимые для синтеза того или иного соединения, находят преимущественно эмпирически, а происходящие при этом реакции часто не вполне понятны; потенциалы восстановления различных ионов при температуре расплава, как правило, неизвестны.

Выбор способа получения того или иного твердого вещества в большей степени оказывает влияние на его свойства. Поэтому методы анализа и изучения твердых тел, а также методики физических экспериментов, как правило, отличаются от традиционно используемых в обычной химии. При этом главенствующая роль отводится различным дифракционным методам (в первую очередь рентген) и электронной микроскопии, тогда как спектроскопические методы имеют намного более скромное значение.

Глава 3

ЗОННАЯ ТЕОРИЯ. КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Находящиеся в природе вещества, как правило, представлены в трех агрегатных состояниях: *газообразном, жидком, твердом* (рис. 2). Физические и химические свойства вещества зависят от того, каким образом упорядочены его молекулы, и как они взаимодействуют между собой. Например, вода может находиться в твердом (лед), жидком (вода) и газообразном (водяной пар) состояниях.

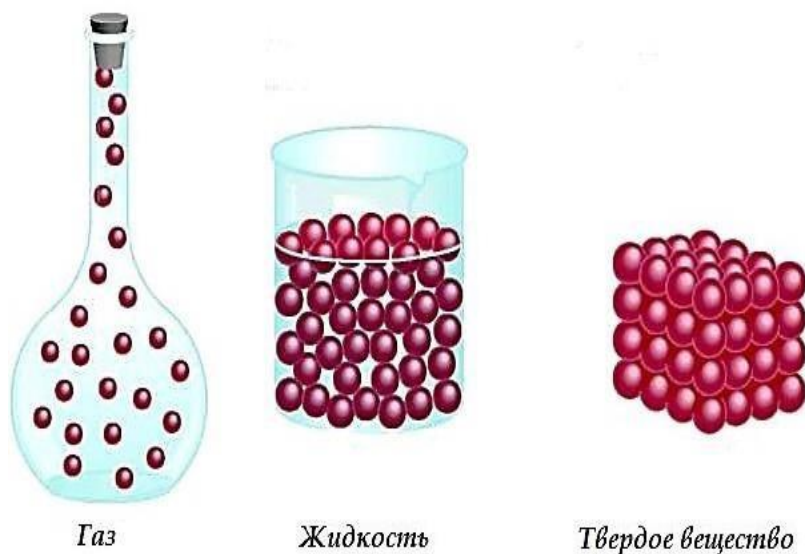


Рис. 2. Агрегатные состояния веществ

Молекулы веществ в газообразном агрегатном состоянии находятся далеко друг от друга, их движение хаотично и происходит на больших скоростях. Притяжением материальных частиц, можно пренебречь, именно поэтому газ не имеет собственной формы, и занимает лишь тот объем, в котором находится. В жидкости движение частиц замедленно. Здесь временноупорядоченная структура создается за счет сил притяжения. Минимальная потенциальная энергия взаимодействия молекул сравнима с кинетической энергией молекул. Движение в жидкости обусловлено тепловым движением, т.е. за счет колебания молекул. В результате молекулы не могут свободно перемещаться по всему объему вещества, но при этом возможны переходы молекул на соседние места. Этим объясняется текучесть жидкости, способность

изменять свою форму. В отличие от жидкостей и газов твердые вещества состоят из кристаллических решеток, в которых упорядоченно расположены молекулы, расстояние между молекулами сравнимо с размерами молекул. Так как сила взаимодействия между молекулами очень большая, то молекулы ограничены в собственном движении, и их положение очень трудно изменить. Тепловое движение сказывается только в том, что молекулы непрерывно колеблются около положений равновесия. Поэтому твердые тела сохраняют постоянную форму и объем.

Переход от газообразного к твердому происходит при пониженных температурах, при этом скорость движения частиц вещества (молекул, атомов, ионов) уменьшается настолько, что силы притяжения между ними становятся соизмеримыми с силами отталкивания, в результате этого вещество приобретает определенную форму и размеры, которые неизменны в данных условиях. Таким образом, способность тел сохранять внешнюю форму и размеры можно считать первым отличительным признаком твердых тел.

С другой стороны, под действием низких температур частицы и вещества теряют способность передвигаться поступательно и не участвуют в броуновском движении, как частицы жидких или газообразных веществ. Совершая только колебательные движения относительно положения равновесия, эта способность определяет возможность перемещения под действием внешних сил, т. е. способность деформации твердого тела, которая бывает упругой, пластичной и необратимой. Это свойство можно считать вторым отличительным признаком твердого тела.

Главным же отличием твердых тел в настоящее время принято считать их малую текучесть, которая позволяет сохранять форму и размеры под действием внешних сил. Внутреннее строение твердых тел определяет их физические и химические свойства.

В зависимости от строения выделяют:

- 1) кристаллические вещества;
- 2) аморфные вещества.

ХИМИЧЕСКИЕ СВЯЗИ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Свойства твердых тел – как физические, так и химические – существенно зависят от их электронной и атомной структуры, которые определяют и тип химической связи в кристалле. При рассмотрении общих свойств твердой фазы следует исходить из химической классификации межатомных связей, согласно которой основными типами связей являются ионная, ковалентная, металлическая и Ван-дер-Ваальсова. Хотя проще и удобнее рассматривать однотипные связи, следует помнить, что это упрощенный подход и что чаще всего химические связи имеют промежуточный характер.

МЕЖАТОМНЫЕ СИЛЫ

Образование химической связи можно представить, рассматривая силы взаимодействия между атомами (или ионами). Когда атомы удалены друг от друга на бесконечное расстояние, сила, действующая между ними, равна нулю, и поэтому потенциальная энергия их взаимодействия также равна нулю. Атомы не взаимодействуют друг с другом до тех пор, пока расстояние r между ними велико по сравнению с

$$r = (r_a + r_b),$$

где r_a и r_b – радиусы атомов А и В (рис. 3).

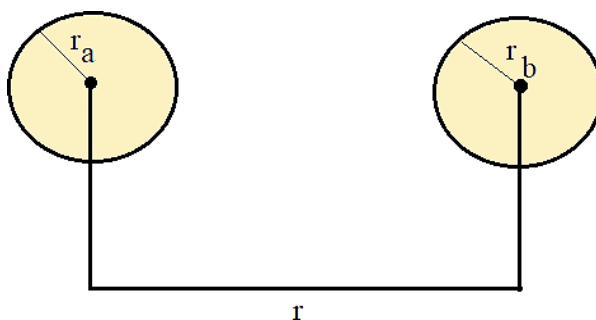


Рис. 3. Взаимодействие атомов

Если при уменьшении расстояния между атомами энергия системы понижается по сравнению с суммарной энергией изолированных атомов, то между атомами возникает сила притяжения F , чему со-

ответствует уменьшению потенциальной энергии системы $U(r)$. При некотором расстоянии $r = r_0$ энергия $U(r)$ достигает минимального значения, которое соответствует силе:

$$F = \left(\frac{dU}{dr} \right)_{r=r_0} = 0$$

Этот минимум обязательно существует; в противном случае вообще не смогла бы образоваться молекула с конечным расстоянием между ядрами. При дальнейшем сближении атомов между ними начинают действовать силы отталкивания, быстро возрастающие с уменьшением r , что сопровождается также возрастанием потенциальной энергии $U(r)$. Суммарная потенциальная энергия взаимодействия становится положительной, так как для сближения атомов теперь необходимо затратить работу.

Полную потенциальную энергию (U) приближенно можно представить в виде суммы двух членов:

$$U = -\frac{\alpha}{r^n} + \frac{\beta}{r^m}.$$

где r – расстояние между атомами; α и β – константы, характеризующие силы притяжения и отталкивания; m и n – постоянные, характерные для данного типа взаимодействия.

Графически данная зависимость соответствует кривым, приведенным на рис. 4. Сближение атомов сопровождается выделением энергии, которая будет тем больше, чем больше перекроются электронные облака. Однако в обычных условиях, вследствие кулоновского расталкивания, невозможно достичь слияния ядер двух атомов.

Из графика видно, что силы отталкивания начинают проявляться на очень малых расстояниях и весьма быстро растут с уменьшением расстояния между атомами. Расстояние r_0 , соответствующее минимуму потенциальной энергии, равно равновесному межатомному расстоянию (при 0К), так как результирующая сила, представляющая производную от потенциальной энергии, в этой точке равна нулю, а силы притяжения и отталкивания полностью уравновешены.

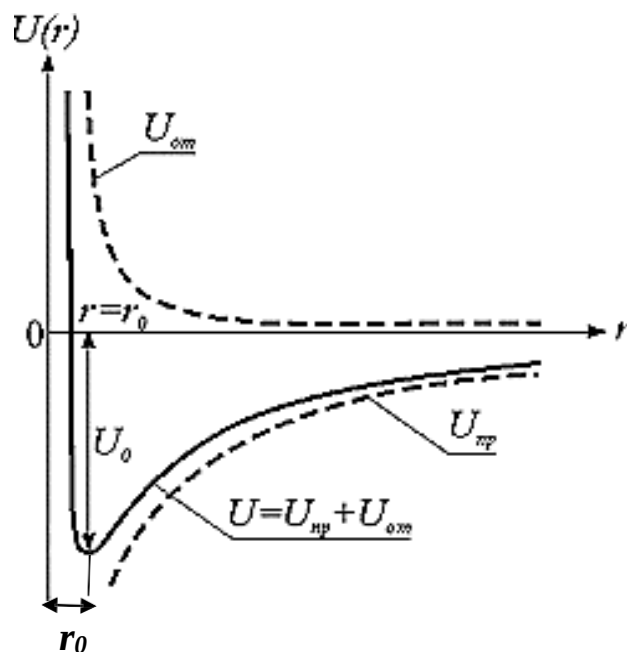


Рис.4. Энергия как функция расстояния между двумя атомами: U_0 – энергия связи; r_0 – равновесное расстояние; r – межатомное расстояние.

Конкретный вид этих зависимостей определяется природой взаимодействующих атомов. Энергия связи (или энергия сцепления) кристалла представляет собой энергию, которая необходима для разделения тела на составные части. В зависимости от типа твердого тел составными частями могут быть молекулы и атомы в молекулярных кристаллах, атомы в ковалентных и металлических кристаллах, положительно и отрицательно заряженные ионы в ионных кристаллах

В реальных твердых телах, как правило, наблюдается *смешанный тип связи*, а у некоторых сложных веществ могут присутствовать одновременно все типы связи. В зависимости от природы связи различают следующие виды кристаллических решеток (рис. 5).

В узлах кристаллической решетки в зависимости от ее вида будут располагаться различные частицы. Молекулярные решетки в узлах содержат полярные и неполярные молекулы. В узлах атомных кристаллических решеток располагаются атомы. Катионы, окруженные свободными электронами, локализируются в узлах металлических решеток. Узлы ионных кристаллических решеток представляют собой катионы и анионы.

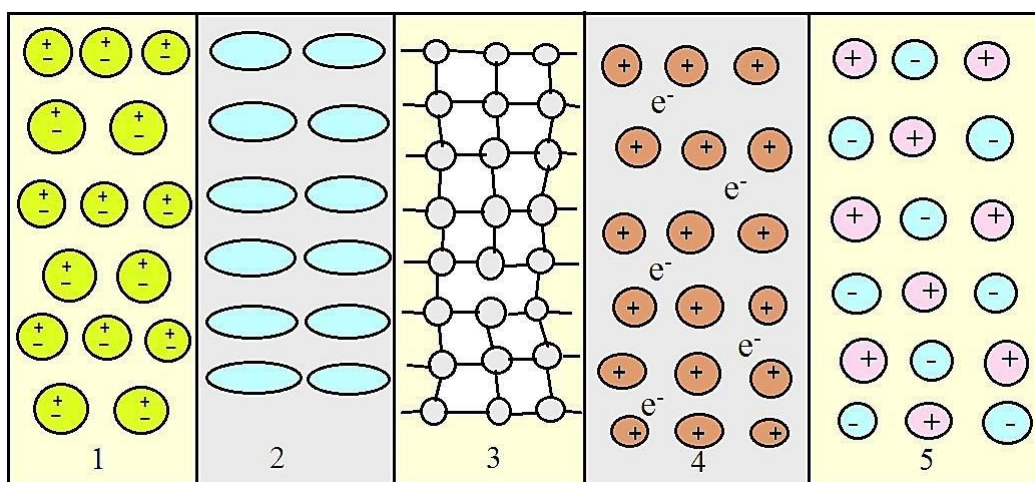


Рис. 5. Виды кристаллической решетки:
1 и 2 молекулярные, 3 – атомные, 4 – металлические, 5 – ионные.

ИОННЫЕ СВЯЗИ И ИОННЫЕ СТРУКТУРЫ

Ионные кристаллы состоят из положительно и отрицательно заряженных ионов (рис. 6). Причём кулоновское отталкивание между одноименными ионами оказывается меньше кулоновского притяжения разноименных ионов. Природа химической связи зависит, прежде всего, от *электроотрицательности* элементов. Ионная связь возникает между атомами с различной электроотрицательностью, что дает возможность переноса валентных электронов от одного атома к другому. В результате такого взаимодействия атомы превращаются в заряженные частицы (ионы), между которыми возникает электростатическое взаимодействие.

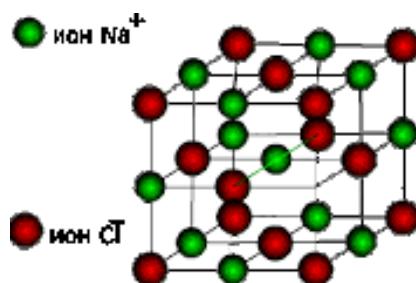


Рис. 6. Ионная кристаллическая решетка

Ионная связь – очень прочная химическая связь, возникающая в результате электростатического притяжения катионов и анионов, образующаяся между атомами с большой разностью электроотрицательностей (ЭО) ($>1,7$ по шкале Полинга), при которой общая электронная пара переходит преимущественно к атому с большей электроотрицательностью.

Примером может служить соединение CsF, в котором «степень ионности» составляет 97%. Ионная связь – это крайний случай поляризации ковалентной полярной связи. Образуется между типичным металлом и неметаллом. При этом электроны у металла полностью переходят к неметаллу, образуются ионы.

С учетом природы ионной связи, в кристаллической решетке такого типа, каждый ион стремится окружить себя ионами противоположного знака, при этом одноименно заряженные, между которыми преобладают силы отталкивания занимают более удаленные позиции.

Характеристикой подобных соединений служит хорошая растворимость в полярных растворителях (вода, кислоты и т.д.). Это происходит из-за заряженности частей молекулы. При этом диполи растворителя притягиваются к заряженным концам молекулы, и, в результате Броуновского движения, «растаскивают» молекулу вещества на части и окружают их, не давая соединиться вновь. В итоге получаются ионы, окружённые диполями растворителя.

Ионная связь является очень прочной (энергия связи 180 ккал/моль), поэтому такие соединения отличаются:

1. высокой твердостью;
2. максимальной прочностью;
3. высокой температурой плавления;
4. малой летучестью.

Однако из-за направленной природы сил связи вещества обладают низкой электропроводностью. В реальной жизни не существует соединений с чисто ионной связью, а ее долю можно оценить с помощью степени ионности.

КОВАЛЕНТНЫЕ СВЯЗИ И АТОМНЫЕ РЕШЕТКИ

В узлах кристаллической решетки этого типа связи располагаются нейтральные атомы, связанные между собой *ковалентной связью*

(рис. 7). Решетки такого типа характерны для простых органических и неорганических веществ. До возникновения квантовой механики ковалентная (валентная, или гетерополярная) связь объяснялась обобществлением пары электронов двумя атомами. При совместном движении электронная пара поочередно находится то вблизи первого атома, то вблизи второго. Атом, возле которого находится электронная пара, как бы становится отрицательно заряженным «ионом», а другой атом – положительно заряженным «ионом».

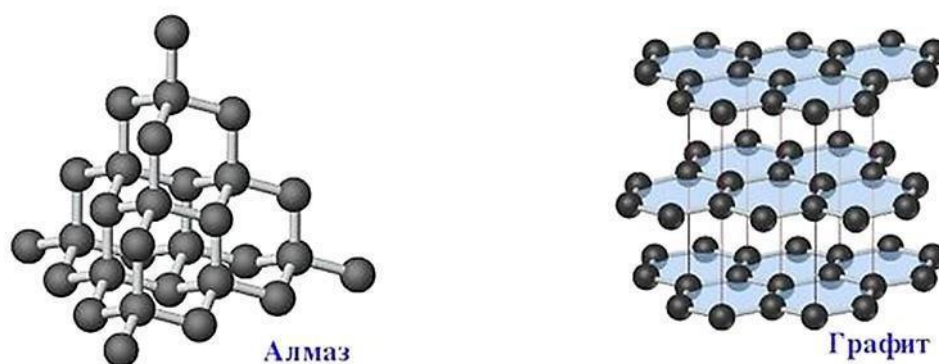


Рис. 7. Атомные кристаллические решетки алмаза и графита

Сточки зрения квантовой механики электроны не имеют определённой орбиты. Возникновение обменного взаимодействия и как следствие сильной энергетической связи объясняется перекрыванием атомных орбиталей, которое приводит к образованию общей молекулярной орбитали.

Ковалентные связи обладают ярко выраженным направленным характером, поэтому атомы в таких соединениях отдают предпочтение различному координационному числу (обычно оно не велико). Энергия ковалентной связи составляет 170 ккал/моль, что говорит о ее высокой прочности. Так, соединения с ковалентной связью обладают прочностью, высокой температурой плавления, малой летучестью и растворимостью.

Характерные свойства ковалентной связи – направленность, насыщаемость, полярность, поляризуемость – определяют химические и физические свойства соединений. *Направленность* связи обусловлена молекулярным строением вещества и геометрической формой их молекулы. Углы между двумя связями называют *валентными*. *Насы-*

щаемость – способность атомов образовывать ограниченное число ковалентных связей. Количество связей, образуемых атомом, ограничено числом его внешних атомных орбиталей. *Полярность связи* обусловлена неравномерным распределением электронной плотности вследствие различий в электроотрицательностях атомов.

Поэтому признаку ковалентные связи подразделяются на неполярные и полярные. *Неполярная* ковалентная связь возникает в молекуле, состоящие из двух одинаковых атомов (H_2 , Cl_2 , N_2). При этом электронные облака каждого атома распределяются симметрично относительно этих атомов. Двухатомные молекулы, которые состоят из атомов разных химических элементов, образованы *полярной* ковалентной связью. Общее электронное облако смещается в сторону одного из атомов, образуя, тем самым, асимметрию распределения электрического заряда в молекуле, порождая дипольный момент молекулы. Поляризуемость связи выражается в смещении электронов связи под влиянием внешнего электрического поля, в том числе и другой реагирующей частицы. Поляризуемость определяется подвижностью электронов.

Полярность и поляризуемость ковалентных связей определяет реакционную способность молекул по отношению к полярным реагентам. В ковалентной связи обобществленные электроны обычно заполняют внешнюю валентную оболочку каждого атома. В алмазе, например, каждый атом углерода тетраэдрически окружен четырьмя ближайшими соседними атомами. Четыре валентных электрона каждого атома углерода с конфигурацией $2s^2 2p^2$ обобществлены с электронами четырех ближайших атомов углерода, по одному электрону от каждого атома на одну связь. Такое обобществление приводит к заполнению валентной оболочки каждого атома, так как в образовании связи участвуют все восемь электронов. Все четыре связи равноценны, объясняется это смешиванием $2s$ - и $2p$ -орбиталей. Спаренные электроны, осуществляющие связь, имеют противоположно направленные спины: один обладает спином, направленным «вверх», а другой – спином, направленным «вниз».

Ковалентная связь очень прочна; об этом говорят высокая твердость и высокие температуры плавления таких веществ, как, например, алмаз. Внутримолекулярные связи в простых органических молекулах

также прочные. Низкие температуры плавления и низкую механическую прочность подобных веществ можно рассматривать как следствие слабых межмолекулярных сил, которые не являются ковалентными.

Кроме чисто ионных и чисто ковалентных связей, имеются также связи, которые по своему характеру занимают промежуточное положение. Шкала электроотрицательностей Полинга позволяет полуэмпирически оценить степень ионности или ковалентности связи в зависимости от электроотрицательностей двух атомов или, другими словами, в зависимости от их относительной способности присоединять дополнительный электрон.

МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Металлическая связь – это особый вид химической связи между атомами в металлическом кристалле, возникающий за счёт обобществления их валентных электронов.

В узлах кристаллической решётки расположены положительные ионы металла. Между ними беспорядочно, подобно молекулам газа, движутся электроны проводимости, возникающие из атомов металлов при образовании ионов (рис. 8). Эти электроны играют роль «цемента», удерживая вместе положительные ионы; в противном случае решётка распалась бы под действием сил отталкивания между ионами. Вместе с тем и электроны удерживаются ионами в пределах кристаллической решётки и не могут её покинуть. Силы связи не локализованы и не направлены.

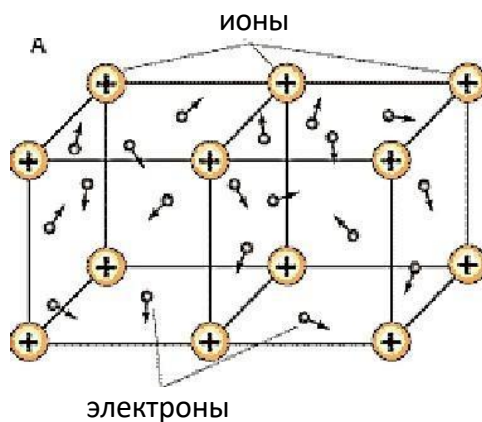


Рис. 8. Металлическая кристаллическая решетка

Приведенные выше простые модели для ионной и ковалентной связей хорошо описывают, по крайней мере, качественно, многие особенности связей в твердых телах, в то время как попытки описать простыми методами металлическую связь оказались куда менее успешными. Связь в металле следует рассматривать с учетом всех атомов твердого тела как целого, считая, что валентные электроны всех атомов принадлежат всему кристаллу. Многие свойства металлов можно объяснить с помощью теории «свободного электрона» Друдэ, согласно которой положительно заряженные ионы металла образуют кристаллическую решетку, и эта решетка погружена в «электронный газ», заполняющий весь кристалл. Устойчивость же системы обусловлена электростатическим взаимодействием между ионами и электронами. Металлическую связь можно считать до некоторой степени подобной ковалентной связи. В натрии, например, каждый атом отдает только один валентный электрон, и структура кристалла такова, что каждый атом окружен восемью соседними. Ковалентная связь может быть образована с любым из них обобществлением валентных электронов от двух атомов, но при этом заполняется только одна четвертая часть внешней валентной оболочки. Однако, если рассматривать связь каждой пары рассматривал, только частично насыщенной с «обобществлением во времени» данного валентного электрона с электронами каждого из восьми возможных «ковалентно» связанных соседних атомов, такую модель можно считать качественной моделью металла. Важно заметить, что в металлах, в отличие от веществ с ионной и ковалентной связями, валентные электроны *делокализованы*.

Возможность свободного перемещения валентных электронов в металле обуславливает его высокую электропроводность. Кроме того, энергия связи в щелочных металлах, таких, как натрий, значительно меньше, чем в ионных кристаллах, например NaCl, частично из-за большего межатомного расстояния, и такие металлы легко деформируются. В то же время переходные металлы, в частности железо и вольфрам, имеют более высокие температуры плавления и обладают очень высокой прочностью; в этих металлах частично заполненные внутренние электронные оболочки также дают существенный вклад в образование связи.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КРИСТАЛЛЫ. КРИСТАЛЛЫ С ВОДОРОДНОЙ СВЯЗЬЮ

В некоторых твердых веществах основу их кристаллической структуры составляют не атомы или ионы, а молекулы, соединяющиеся друг с другом посредством межмолекулярного взаимодействия (рис. 9). Поскольку в этом случае, силы притяжения между всеми частицами весьма слабы, то и связь в молекулярных кристаллах слабая. По этой причине *молекулярные кристаллы* характеризуются невысокой прочностью, малой твердостью, низкой температурой плавления, при растворении в растворах являются слабыми электролитами.

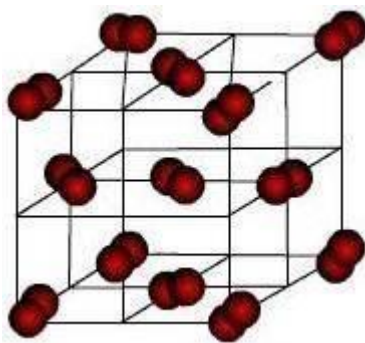


Рис. 9. Молекулярная кристаллическая решетка, в узлах которой располагаются двухатомные молекулы

В молекулярных кристаллах выделяют два типа сил: внутримолекулярные силы и силы между молекулами. Последними силами как раз являются *остаточные связи* (связи Ван-дер-Ваальса). Как правило, эти силы намного слабее, чем внутримолекулярные, но в то же время именно ими определяются многие важные физические свойства таких кристаллов (температура плавления, твердость, тепловое расширение и др.). Низкие температуры плавления молекулярных кристаллов, их малая твердость и значительное тепловое расширение свидетельствуют о чрезвычайной слабости ван-дер-ваальсовых сил по сравнению с силами других типов связи. Так при *сублимации*, т.е. при переходе вещества из твердого состояния сразу в газообразное, минуя стадию плавления (перехода в жидкое состояние), изменяется удельный объем вещества и поглощается энергия (*теплота сублимации*), затрачиваемая на преодоление сил межмолекулярного взаимодействия. По теплоте сублимации молекулярного кристалла и энергии диссоциации

соответствующих молекул можно судить о сравнительной величине остаточной связи по сравнению с внутримолекулярной. Теплота сублимации молекулярных кристаллов обычно в 10 – 20 раз меньше, чем ионных.

Среди простых (одноатомных) кристаллических веществ остаточная связь обнаружена только у инертных газов в твердой (кристаллической) фазе. Число же кристаллических структур с остаточной связью у молекулярных соединений чрезвычайно велико. В частности, кристаллами с такой связью являются H_2 , O_2 , N_2 и молекулярные кристаллы большинства органических соединений. Именно остаточная связь, действующая между молекулами, обеспечивает кристаллическую структуру таких соединений. Все инертные газы и многие молекулярные вещества с простыми симметричными молекулами кристаллизуются в структуры с плотнейшими упаковками. Этот факт указывает, что остаточные связи ненасыщаемы и ненаправленны. Поэтому к таким кристаллам применима теория плотнейших упаковок. Эта теория применима также (но с некоторыми усложнениями) и к молекулярным кристаллам из более сложных и несимметричных молекул (подробнее тема рассмотрена в гл. 5.).

Следует, однако, отметить, что внутримолекулярные силы обычно исследуются у вещества в жидкой или газообразной фазе, но это мало влияет на оценочный результат. Так, у молекулярного водорода в твердой фазе теплота сублимации равна 0,5 ккал/моль, а энергия диссоциации молекулы водорода составляет около 100 ккал/моль, т.е. намного больше.

Водородная связь (H-связь) является же разновидностью межмолекулярного взаимодействия, причем в большинстве случаев она играет роль дополнительной связи, которая существует одновременно с молекулярным взаимодействием. Она возникает, как результат взаимодействия между поляризованными молекулами. Не смотря на то, что водородная связь слабая, накладываясь на основную связь, она приводит к упрочнению связи в целом.

Водородные связи образуются между донорной молекулой D – H и молекулой-акцептором A:



Можно понять доминирующее влияние *H*-связи, если обратиться к вопросу об энергии межмолекулярного взаимодействия. Теплота сублимации большинства органических кристаллов определяется ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями с энергией порядка нескольких сотен калорий на один атом углерода. При возникновении *H*-связи стабильность молекулярного кристалла может возрасти на несколько ккал/моль просто в результате такой ориентации молекул, при которой происходит сближение групп, образующих *H*-связь. Поскольку этот выигрыш достигается не за счет энергии сил Ван-дер-Ваальса, есть все основания считать, что природа предпочитает именно такое, энергетически выгодное расположение. В приложении приведена таблица с данными о теплоте сублимации и температурах плавления некоторых молекулярных кристаллов служат этому наглядной иллюстрацией.

Разумеется, сильные взаимодействия в кристаллах с *H*-связями сказываются и на других физических характеристиках, таких, как температура плавления, диэлектрические свойства, электропроводность и пьезоэлектрические свойства. Например, особенно широко известно влияние *H*-связи на температуру плавления из-за его важности в случае льда. Разница в температуре плавления H_2O (273K) и H_2S (190K) обусловлена повышенной прочностью решетки вследствие более сильных *H*-связей между молекулами воды.

Экспериментально водородные связи между донорной и акцепторной химическими группами обнаруживаются по сдвигу полос соответствующих групп в инфракрасных спектрах поглощения, спектрах комбинационного рассеяния, в спектрах ЯМР. Образование водородных связей между молекулами того же самого вещества проявляется в изменении температуры плавления или кипения соответствующей чистой жидкости.

ПРОМЕЖУТОЧНЫЙ ТИП СВЯЗИ. ОБЩИЙ ВЗГЛЯД НА ПРИРОДУ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В КРИСТАЛЛАХ

Выше были рассмотрены основные типы химической связи, однако в реальных веществах они редко встречаются в чистом виде. Как правило, у большинства химических соединений тип связи носит *промежуточный* (переходный) характер и только в большей или меньшей

степени приближается к одному из идеальных типов. Знание преобладающего типа связи позволяют оценить энергию связи кристалла (табл. 2).

Таблица 2. Энергия связи в кристаллах

Тип связи	Пример соединений	Энергия связи ($E_{св}$), кДж/моль
Ионная	NaCl	750
	LiF	1000
Ковалентная	Алмаз	750
	SiC	1180
Металлическая	Na	110
	Fe	390
Молекулярная	Ar	7,5
	CH ₄	10
Водородная	HF	566

Большое разнообразие типов и разновидностей химических связей в кристаллах, является отчасти результатом недостаточно глубокой разработки этой области знания. На самом деле природа химической связи едина – это электростатическое взаимодействие электронов и ядер внутри и между атомами, сближенными на расстояние, когда возникает эффективное перекрывание электронных оболочек. На коротких межатомных расстояниях преобладает отталкивание, на больших – притяжение. Как известно остаточная связь примерно на два порядка слабее ионной, ковалентной и металлической и на порядок – водородной. Характер связи влияет не только на электрические (проводники с металлической связью, полупроводники и диэлектрики – с ковалентной и ионной связями), но и на упругие и пластические свойства твердых тел. Ковалентные кристаллы обычно бывают жесткими и хрупкими, так как направленный характер связей мешает перемещению одного атома вслед за другим при механическом воздействии. Ионные кристаллы гораздо более пластичны, если они чистые (введение примесей и других дефектов может привести к их хрупкости).

Электростатические силы в ионных кристаллах – ненаправленные, и поэтому ионы могут перемещаться с места на место, если этому не мешают относительные размеры ионов и пустот в структуре. Металлы оказываются наиболее пластичными, так как связи в них преимущественно ненаправленные, а энергия связи между остовами атомов и «электронным газом» зависит в основном от плотности упаковки, и такая система легко приспосабливается к небольшим локальным отклонениям от строгой регулярности в расположении атомов. В целом же рассмотренные выше черты сходства и различия химической связи в кристаллах создают необходимую основу для понимания законов построения кристаллической структуры из атомов химических элементов – тех законов, которые устанавливаются кристаллохимией.

КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКИЙ ПОДХОД В ОПИСАНИЕ ПРИРОДЫ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Ионная проводимость в твердых телах.

Электропроводность твердых тел осуществляется путем миграции на большие расстояния электронов или ионов. Обычно доминирует электропроводность, обеспечиваемая лишь одним из этих типов носителей заряда, однако встречаются твердые тела, где электронная и ионная проводимость проявляются одновременно.

Обычно электрическая проводимость зависит от температуры. Проводимость металлов максимальна при низких температурах, а некоторые металлы при температурах, близких к абсолютному нулю, обладают сверхпроводимостью.

В обычных условиях в большинстве твердых тел с ионной и ковалентной связью миграция ионов незначительна. Атомы обычно располагаются в определенных узлах решетки и передвижение их возможно только с участием дефектов кристаллов. Лишь при высоких температурах, когда концентрация дефектов становится велика – проводимость становится заметной. Однако существуют группы твердых тел, в которых ионы одной из подрешеток двигаются достаточно быстро, – *ионные проводники*.

Типичными представителями ионных проводников является галогениды щелочных металлов. Например, в NaCl, катионы более подвижны, чем анионы. На рис. 10 показано, как ион Na^+ сдвигается на

место примыкающей катионной вакансии, оставляя при этом свой собственный узел вакантным. Далее ион Na^+ не может мигрировать, поскольку вблизи нет других вакантных мест, а междоузельная миграция затруднена. В тоже время катионная вакансия может продолжать свое движение, таким образом в соединении NaCl возникает электропроводность, обусловленная в основном наличием в нем катионных вакансий. Анионные вакансии также присутствуют в NaCl , однако их подвижность мала.

Величина ионной проводимости NaCl зависит от числа имеющихся катионных вакансий, которые в свою очередь сильно зависят от химической чистоты и температуры. Увеличение числа вакансий можно достичь нагреванием кристалла. Однако результат зависит от количества примесей в твердом теле.

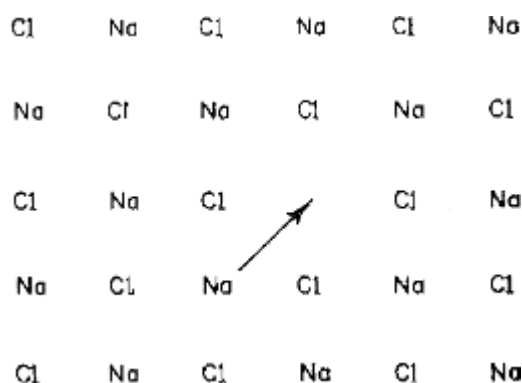


Рис. 10. Миграция катионных вакансий (ионов Na^+) в соединении NaCl

Электронные свойства твердых тел.

В основу классификации твердых тел могут быть положены различные признаки. По величине удельной электропроводности все твердые тела можно разделить на три большие группы: металлы, диэлектрики и полупроводники. Металлы являются прекрасными проводниками электрического тока. Их удельная электропроводность при комнатной температуре колеблется от 10^4 до $10^6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Диэлектрики, наоборот, практически не проводят ток и используются как изоляторы. Электропроводность (σ) этой группы веществ меньше, чем $10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Твердые тела, имеющие промежуточные значения σ , т.е. $10^4 \div 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, относятся к классу полупроводников.

Более того, одно и то же твердое тело в зависимости от содержания примесей или дефектов в нем может иметь различную проводимость.

Основы зонной теории твердого тела.

Зонная теория твердого тела позволяет с квантовомеханической точки зрения объяснить существование металлов, полупроводников и диэлектриков, их электрофизические свойства. В основе зонной теории лежит формирование и заполнение электронами разрешенных и запрещенных энергетических зон с учетом принципа Паули и элементов статистики. С квантовомеханической точки зрения объяснить существование металлов, полупроводников и диэлектриков, их электрофизические свойства позволяет *зонная теория твердого тела*. В основе данной теории лежит формирование и заполнение электронами *разрешенных и запрещенных энергетических зон* с учетом принципа Паули и элементов статистики.

В кристаллическом твердом теле вследствие упорядоченного расположения ионов (атомов) в узлах кристаллической решетки возникает электрическое поле, которое является периодической функцией (с периодом, равным периоду решетки кристалла). Это поле влияет на движение электронов и приводит к существенному изменению энергетических состояний электронов в твердом теле по сравнению с их состоянием в изолированных атомах.

Из теории строения атома известно, что электроны могут находиться только в таких состояниях, которым соответствуют вполне определенные значения энергии. В твердом теле энергетическое состояние электронов определяется не только взаимодействием с ядром своего атома, но и электрическим полем кристаллической решетки, т.е. взаимодействием с другими атомами. В результате взаимодействия с электрическим полем кристаллической решетки электрон получает небольшую положительную или отрицательную добавку к энергии, говорят, что энергетический уровень *расщепляется*. Вместо одного энергетического уровня, одинакового для всех изолированных атомов (N), в твердом теле возникают N близко расположенных уровней, которые образуют *разрешенную зону энергий*. Сильнее всего взаимодействие между атомами твердого тела сказывается на энергетических уровнях внешних электронов атома, которые менее связаны с ядром по сравнению с внутренними электронами и обладают наибольшей энергией.

Разрешенные зоны энергий в твердом теле также, как и в изолированном атоме, разделены *запрещенными зонами энергий*, имеющими такой же порядок ширины порядка нескольких электронвольт (рис. 11).

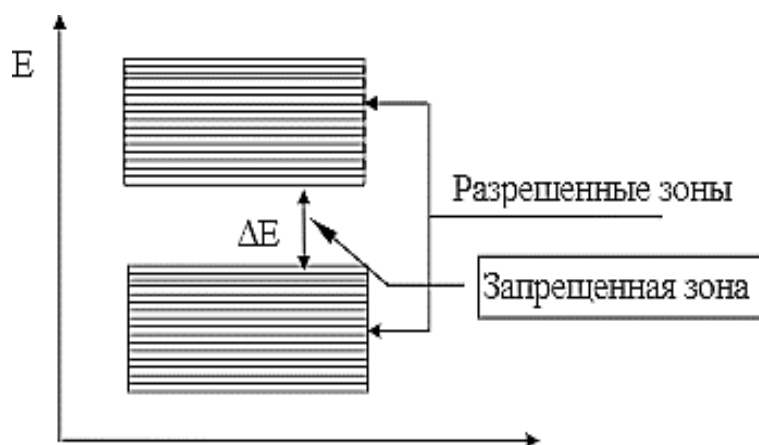


Рис. 11. Энергетических зон в твердом теле

Зона, соответствующая валентным электронам, называется *валентной*. Более высокие разрешенные зоны соответствуют возбужденным уровням атомов, поэтому они будут свободны от электронов.

В зависимости от степени заполнения валентной зоны электронами и ширины запрещенной зоны (ΔE) возможны три случая, изображенные на рис.12. В первом случае (рис.12,а) электроны заполняют валентную зону не полностью, поэтому достаточно сообщить электронам, находящимся на верхних уровнях, энергию $10^{-23} - 10^{-22}$ эВ для того, чтобы перевести их на более высокие энергетические уровни. Энергия теплового движения составляет при 1 К величину порядка 10^{-4} эВ (при комнатной температуре $\sim 0,025$ эВ). Следовательно, при $T > 0$ К часть электронов переводится на более высокие уровни. Дополнительная энергия, сообщаемая электрону электрическим полем, также оказывается достаточной для перевода электрона на более высокие уровни. Поэтому электроны могут ускоряться электрическим полем и приобретать дополнительную скорость в направлении, противоположном полю. Таким образом, кристалл с подобной схемой энергетических уровней будет проводить электрический ток, т.е. будет металлом.

Зоны, заполненные частично, называются *зонами проводимости*, так как только в них возможно создание направленного движения электронов, т.е. электрического тока. Образование частично заполненной зоны возможно также за счет перекрытия заполненной и пустой зон.

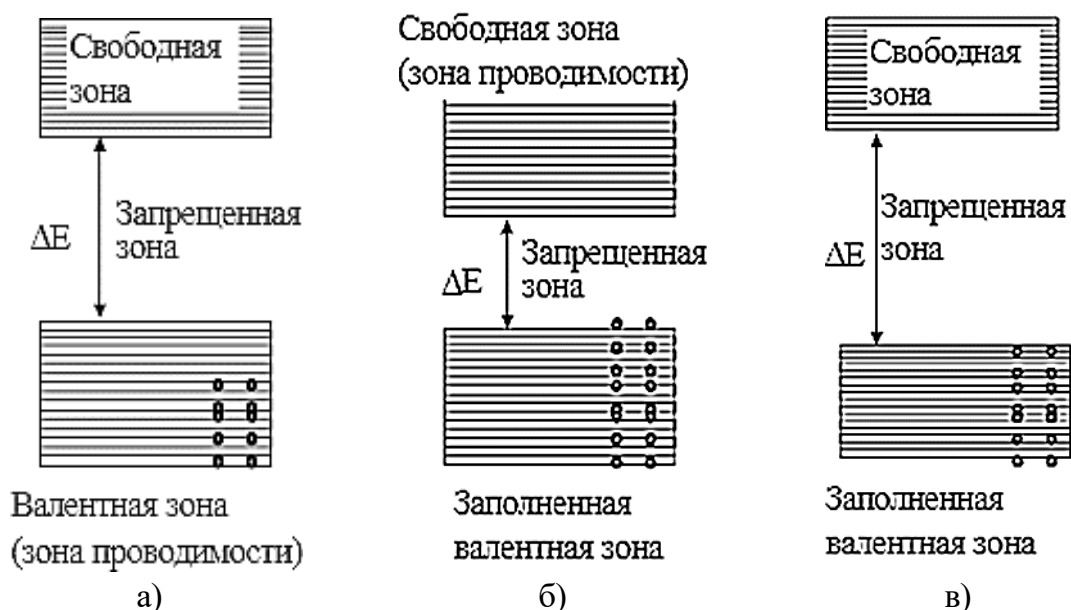


Рис.12. Схемы энергетических зон и заполнение их электронами:
а – металл; б – полупроводник; в – диэлектрик

В *полупроводниках* (рис.12,б) ширина запрещенной зоны ($\Delta E = 0,1 - 2,0$ эВ), т.е. существенно меньше, чем у диэлектриков. При 0 К все уровни валентной зоны полупроводника заняты электронами, а в расположенной выше зоне проводимости электронов нет. Поскольку ширина запрещенной зоны полупроводников ненамного превышает среднюю энергию теплового движения, то при $T > 0$ К часть электронов за счет энергии теплового движения переходит из валентной зоны в зону проводимости.

В зоне проводимости появляются электроны, называемые *электронами проводимости*, а в валентной зоне образуются вакантные уровни, на которые могут перейти электроны с более низко расположенных уровней. Освободившееся место на уровне называется *вакансией* или *дыркой*. *Дырка* – это атом кристаллической решетки, потерявший один валентный электрон и, поэтому, заряженный положительно. Очевидно, что в данном случае число дырок в валентной зоне равно числу электронов в зоне проводимости. Наряд с переходами электронов из валентной зоны в зону проводимости имеют место переходы электронов из зоны проводимости в валентную зону. При этом электрон отдает решетке энергию ΔE и одна вакансия заполняется, дырка исчезает. Подобный процесс называется *рекомбинацией* электронов проводимости и дырок. Переходы электронов из валентной зоны в зону

проводимости и обратно происходят в полупроводнике одновременно, так что имеет место *динамическое равновесие*. Равновесная концентрация электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне увеличивается с повышением температуры и зависит от ширины запрещенной зоны.

При наложении внешнего электрического поля электроны в обеих зонах начнут переходить на более высокие уровни энергии. Эта добавка энергии есть вклад кинетической энергии упорядоченного движения электронов под действием электрического поля. Наличие близкого свободного вышележащего уровня энергии позволяет электронам поглощать энергию электрического поля, приходя в упорядоченное движение в направлении, противоположном полю. Подобный процесс и представляет собой *электрический ток*.

Ионизированный атом решетки, потерявший электрон, может нейтрализоваться, захватив электрон у одного из соседних атомов. Таким образом, произойдет перемещение положительного заряда в кристаллической решетке, иначе говоря, перемещение положительной дырки. Она перемещается в то место, откуда ушел электрон. Такое движение дырок, образовавшихся в валентной зоне за счет ухода из нее электронов, происходит под действием электрического поля и в направлении поля, т.е. оно также образует электрический ток. Электропроводность полупроводника, обусловленную перемещением дырок в валентной зоне, называют *дырочной проводимостью*.

Итак, собственная проводимость полупроводника носит *смешанный* электронно-дырочный характер. Энергию, необходимую для перевода электронов из валентной зоны полупроводника в зону проводимости, можно сообщить, не только нагревая, но и освещая полупроводник. Электроны валентной зоны, поглощая фотоны, переходят на энергетические уровни свободной зоны и становятся электронами проводимости, а в валентной зоне появляется такое же количество дырок.

Вещества, у которых валентная зона заполнена электронами полностью, а ширина запрещенной зоны достаточно велика ($\Delta E > 4$ эВ), относятся к *диэлектрикам* (рис. 12,в).

Это связано с тем, что в образовании электрического тока участвуют только те электроны, которые могут под действием электрического поля переходить на более высокие энергетические уровни. На

длине свободного пробега электрическое поле может сообщить электрону энергию порядка $10^{-5} - 10^{-4}$ эВ, тогда как ширина запрещенной зоны больше 4 эВ. Следовательно, электрическое поле не в состоянии перевести электроны из полностью заполненной зоны на свободные уровни расположенной выше зоны. Поэтому в диэлектриках при наложении электрического поля не возникает направленного движения электронов – электрического тока.

В заключение, еще раз обратим внимание на то, что энергетическая зона – это не часть реального пространства, а всего лишь удобное графическое изображение значений энергии, которые может приобрести электрон. Соответственно, когда идет речь о движении электрона в какой-то зоне, то движется он в объеме реального полупроводника, преодолевая микроскопические расстояния и обладая при этом энергией, попадающей в интервал, ограниченный данной энергетической зоной.

СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

ОСНОВНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Под свойствами твердых тел понимается их специфическое поведение при воздействии определенных сил и полей. Их существует пять: механические, тепловые, электрические, магнитные и оптические.

- *Механические свойства.*

Механические свойства твердых тел обусловлены их молекулярной структурой. Внешнее механическое воздействие на тело (например, температура, давление, конкретная нагрузка, магнитное или электрическое поле) может приводить к изменению его формы и объема, т.е. к *деформации*. Каждое твердое тело имеет присущий ему *порог деформации*, после которой наступает разрушение. Свойство твёрдого тела сопротивляться разрушению характеризуется *прочностью*. При разрушении в твёрдом теле появляются и распространяются трещины, которые в конце концов приводят к разлому.

Предел упругости – максимальное напряжение в материале, при котором деформация еще является упругой. При дальнейшем увеличении деформации материал разрушается. Причем степень деформации зависит от направления приложенной нагрузки.

Предел прочности – максимальное напряжение, возникающее в теле до его разрушения (*твёрдость*). Существует множество различных классификаций твердых тел по их твердости, однако наиболее часто встречается *шкала Мооса* (табл. 3). Это десятибалльная шкала, созданная для ориентировочной оценки относительной твердости минералов методом царапания. Величина твердости по шкале Мооса – один из главных опознавательных признаков любого минерала. В шкале Мооса каждый последующий минерал своим острым концом царапает предыдущий.

Таблица 3. Шкала твердости Мооса

Твёрдость по Моосу	Эталонный минерал	Абсолютная твёрдость	Обрабатываемость	Другие минералы с аналогичной твёрдостью
1	Тальк ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)	1	царапается ногтем	графит
2	Гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	3	царапается ногтем	галит, хлорит, слюда
3	Кальцит (CaCO_3)	9	царапается медью	биотит, золото, серебро
4	Флюорит (CaF_2)	21	легко царапается ножом, оконным стеклом	доломит, сфалерит
5	Апатит ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{Cl}, \text{F})$)	48	с усилием царапается ножом, оконным стеклом	гематит, лазурит
6	Ортоклаз (KAlSi_3O_8)	72	царапает стекло; обрабатывается напильником	опал, рутил
7	Кварц (SiO_2)	100	поддаётся обработке алмазом; царапает стекло	гранат, турмалин

8	Топаз ($\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH},\text{F})_2$)	200	поддаётся обработке алмазом; царапает стекло	берилл (гелиодор, аквамарин, изумруд), шпинель,
9	Корунд (Al_2O_3)	400	поддаётся обработке алмазом; царапает стекло	разновидности корунда (сапфир и рубин)
10	Алмаз (C)	1600	режет стекло	природного аналога не существует

Наблюдения показали, что минералы по-разному реагируют на царапающие усилия. Одни из них не царапаются осколками того же вещества (пассивно-твердые минералы), а другие – царапаются (активно-твердые минералы). Отношение пассивной твердости и активной является показательной характеристикой многих минералов и часто служит хорошим диагностическим признаком.

Необходимо отметить относительность шкалы Мооса: если тальк имеет твердость 1, а гипс твердость 2, то это не означает, что гипс, в два раза тверже талька. То же самое можно сказать и о других минералах – эталонах. Твердость их условная и при определении другими методами получены иные значения.

Точное определение твердости получают с помощью специального прибора склерометра (твердомера). Твердость определяется по глубине вдавливания алмазной пирамидки квадратного сечения в минерал.

Большинству минералов свойственна *анизотропия твёрдости* (различная твердость по разным направлениям), однако обнаруживается это, как правило, лишь точными измерениями. Исключением является (дистен), имеющий твёрдость вдоль удлинения кристаллов 5,5, а поперек кристалла 6,5 – 7.

Иногда для определения твердости приходится пользоваться средствами, которые есть под рукой, хотя в некоторых случаях они бывают недостаточно точны (табл.4). При определении твердости всегда следует испытывать свежую поверхность минерала.

Для практических целей хорошо запомнить:

- ноготь оставляет царапину на гипсе и более мягких веществах;
- обычное оконное стекло немного мягче полевого шпата;

- стальное лезвие ножа немного тверже полевого шпата, приближаясь по твердости к кварцу, и легко царапает стекло.

Таблица 4. Бытовая шкала Мооса

Твёрдость по Моосу	Пример
1	Карандаш мягкий
2	Ноготь
3	Медная монета
5	Простое (оконное) стекло
6	Лезвие стального ножа
7	Напильник

Помимо шкалы Мооса есть и другие методы определения твёрдости, но различные шкалы твёрдости нельзя однозначно соотнести друг с другом.

Под твердостью понимают степень сопротивления минерала, какому-либо внешнему механическому воздействию, и зависит она от направления прилагаемой силы нагрузки. Твердость химически различных веществ с близким межатомным расстояниями и одинаковой валентностью будет больше тем, чем выше КЧ катионов, например в кристаллах NaCl и AgI межатомное расстояние 2,81 Å, но твердость NaCl с КЧ = 6 составляет 2,5, а твердость AgI с КЧ = 4 составляет 1,5.

Твердость, как и многие физические свойства кристаллов, зависит от их внутреннего строения и особенностей составляющих их химических элементов, а именно:

- а) чем меньше межплоскостные расстояния, тем больше твердость;
- б) для различных кристаллов с одинаковым типом структуры твердость возрастает с повышением валентности катионов (табл. 5);
- в) твердость возрастает с увеличением координационного числа катионов;
- г) чем меньше ионный радиус химических элементов, тем выше твердость.

Таблица 5. Влияние валентности на твердость минералов

Химический состав	NaF	MgO	ScN TiC	TiC
Валентность	1	2	3	4
Твердость	3,2	6,5	7,8	8,9

Спайность – это способность кристаллов раскалываться под действием механических сил по определенным плоскостям спайности.

Плоскостями спайности называются плоскости, по которым происходит раскалывание кристалла. Они всегда параллельны действительным граням кристалла. Различают спайность по направлению и спайность по степени совершенства. В случае если спайность наблюдается в одном из направлений, то говорят о пинакоидальном характере спайности, в двух направлениях – по призме, в трех – по кубу и т.д.

- *Тепловые свойства.*

К ним относят такие свойства, как теплоемкость и теплопроводность.

Теплоемкость. Тепловые свойства кристаллов обусловлены в основном колебаниями кристаллической решетки. При температуре равной 0К, согласно классической теории, атомы можно считать неподвижно «закрепленными» в узлах кристаллической решетки. При температуре больше 0К они совершают колебания относительно положений равновесия. С ростом температуры интенсивность теплового движения увеличивается. В 1918 году французские физики Дюлонг и Пти экспериментально установили закон, из которого следовало, что *теплоёмкость всех твердых тел при высоких температурах есть величина постоянная, независимая от температуры и составляющая 25Дж/(моль·К)*, т.е. при нагревании любого твердого тела на 1К каждый его атом поглощает одно и то же количество энергии. Закон Дюлонга и Пти, удовлетворяет большинство твердых тел при комнатной температуре. Однако при понижении температуры ($T \rightarrow 0K$) теплоемкость быстро уменьшается. Причина этого связана с квантовыми эффектами.

Теплопроводность. Если теплоемкость – это скалярное свойство, не зависящее от направления, то теплопроводность – свойство, изменяющееся по закону эллипсоида, – описывается тензором второго ранга. Теплопроводность – явление переноса тепла, зависящее от симметрии кристалла, легко иллюстрируется простым опытом, предложенным Г. Сенармоном. Если прикоснуться нагретой иглой к грани кристалла, предварительно покрытой тонким слоем воска, то форма образовавшейся фигуры плавления укажет на симметрию этой грани. Теплота во всех твердых телах передается колебаниями решетки. Каждый атом колеблется возле положения своего равновесия с амплитудой, определяемой температурой. С увеличением температуры увеличивается амплитуда его колебаний, следовательно, увеличивается периодическая сила, с которой он воздействует на соседние атомы. Если в кристалле создать разность температур, то возникнет перенос тепла от более нагретого конца к менее нагретому, обусловленный диффузией фононов.

Теплопроводность зависит также от степени совершенства кристаллов. Так, у более дефектных природных кристаллов она заметно ниже, чем у синтетических. Рекордной теплопроводностью, в пять-шесть раз превышающей теплопроводность меди, обладают кристаллы алмаза. Благодаря этому свойству кристаллы алмаза широко используются в приборостроении в качестве теплоотводов.

- *Электрические свойства.*

Электропроводность. Кристаллические вещества обладают способностью проводить или не проводить электрический ток. В зависимости от этого они делятся на *диэлектрики* (изоляторы) и *полупроводники*. Подробно о них будет рассмотрено в разделе 4. .

В электропроводящих кристаллах, помещенных в электрическое поле, возникает электрический ток – перенос электрического заряда. Кристаллы-диэлектрики, при обычных условиях не проводящие ток (ионные и ковалентные кристаллы), можно наэлектризовать путем различных воздействий на них: трением, давлением, облучением, нагреванием и т. д. С практической точки зрения наибольший интерес для кристаллографической диагностики и технического применения представляет электризация при изменении температуры и механических деформаций.

Пироэлектрический эффект. Изменение спонтанной поляризации с колебанием температуры приводит к специфическому для анизотропных кристаллов явлению – *пироэлектрическому эффекту* – возникновению разноименных зарядов на противоположных концах кристалла. По-разному наэлектризованные при трении о шелк частицы этих минералов притягиваются к различным концам кристалла турмалина (отвечающим концам оси 3-го порядка), подтверждая этим появление противоположных зарядов на концах нагретого кристалла. При охлаждении такого кристалла знаки зарядов меняются на противоположные. И поскольку скалярное воздействие на кристалл (нагрев, охлаждение) само по себе не обуславливает проявление векторного свойства, то симметрия полярного свойства должна быть заложена в самом кристалле. Поэтому пироэлектрический эффект, как векторное свойство, может возникнуть лишь в диэлектрических кристаллах с единственным полярным направлением – направлением, противоположные концы которого не могут быть совмещены ни одной операцией данной группы симметрии. Таким образом, пироэлектрический эффект может возникнуть в кристаллах, относящихся к одному из десяти полярных (гемиморфных) классов симметрии. Пироэлектрическим эффектом обладают кристаллы турмалина, обыкновенного сахара, винной кислоты, кристаллизующиеся в классе 2 моноклинной сингонии.

Пироэлектрические кристаллы широко используются для изготовления чувствительных приемников инфракрасного излучения, датчиков ударных волн, измерителей напряжения и изменений температуры с высокой точностью и др. Пироэлектрические свойства кристаллов тесно связаны с пьезоэлектрическими свойствами, так как проявление пироэффекта сопровождается увеличением объема кристаллов при нагревании, т.е. упругими деформациями.

Пьезоэлектрический эффект. Другое интересное явление связано с электризацией диэлектриков – возникновением электрической поляризации под действием механических напряжений. Любопытно также обратное явление – деформация кристалла под действием электрического поля. *Пьезоэлектрический эффект* – это совокупность явлений, прямо пропорционально связывающих механические напряжения (растяжения или сжатия) с электрическим полем (поляризацией). Величины возникших зарядов пропорциональны приложенной к кристаллу силе. Знак заряда при этом зависит от типа кристаллической

структуры. Пьезоэлектрический эффект возникает только в кристаллах, лишенных центра инверсии, т.е. имеющих полярные направления и принадлежащих к одному из 20 ацентричных (отсутствие центра инверсии) классов симметрии.

Ярким примером проявления пьезоэлектрического свойства являются кристаллы кварца SiO_2 . Структура кварца построена из кремнекислородных спиралей, закрученных вокруг осей 3-го порядка. Сжатие такой спирали вдоль одной из полярных осей 2-го порядка приводит к смещению атомов Si и O^{2-} с образованием электрических диполей и появлению разноименных зарядов на поверхностях, перпендикулярных направлению сжатия. Растяжение вдоль этого же направления приводит к смене знаков заряда. Если же кварцевую пластинку, вырезанную перпендикулярно оси 2-го порядка, поместить в переменное электрическое поле, то она начнет вибрировать – то сжиматься, то расширяться. Благодаря этому свойству кварцевые пластины нашли широкое применение в радиоэлектронике в качестве стабилизаторов частот в радиоаппаратуре, для генерации и приема ультразвуковых волн и т.д.

К настоящему времени изучены сотни веществ, кристаллы которых обладают пьезоэлектрическими свойствами. Кроме кварца и турмалина наиболее распространенными пьезоэлектриками являются кристаллы сегнетовой соли, тартрата калия, сульфата лития.

- *Магнитные свойства.*

Магнитные свойства кристаллов связаны с орбитальным движением электронов вокруг атомных ядер и вращением вокруг собственной оси. Основной характеристикой магнитных свойств кристалла является *магнитная восприимчивость (степень магнитности)*, т.е. физическая величина, характеризующая связь между магнитным моментом (*намагниченностью*) вещества и магнитным полем в этом веществе. В зависимости от проявления в той или иной мере магнитных свойств твердые тела делятся на: магниты, парамагнетики, диамагнетики и ферромагнетики.

Вещества с отрицательной магнитной восприимчивостью называют *диамагнетиками*. Их намагниченность по направлению противоположна приложенному магнитному полю. В отсутствие внешнего поля атом (молекула) чистого диамагнетика не обладает магнитным

моментом: магнитные моменты электронов в атомах (молекулах) диамагнетиков взаимно скомпенсированы. В частности, это имеет место в атомах и молекулах с целиком заполненными оболочками: в атомах инертных газов, в молекулах водорода, азота. В таких веществах при их внесении во внешнее магнитное поле в молекулах и атомах изменяется движение электронов так, что образуется ориентированный круговой ток. Диамагнитный эффект является результатом того, что создаваемая этим круговым током, дополнительная к внешнему полю, магнитная индукция направлена против внешнего поля. Диамагнитные вещества выталкиваются из неравномерного магнитного поля, а в равномерном магнитном поле вектор намагниченности диамагнетика стремится расположиться перпендикулярно к направлению поля. Диамагнетизм присущ всем без исключения веществам (независимо от того, имелся ли у атома собственный магнитный момент или нет, и как он был ориентирован) в твердом, жидком и газообразном состояниях, но проявляется слабо и часто подавляется другими эффектами.

Если вещество в отсутствие внешнего магнитного поля обладает собственным магнитным моментом (т.е. содержит постоянные магнитные диполи), его называют *парамагнетиком* и также относят к слабомагнитным веществам. Этот магнитный момент обусловлен как движением электронов в оболочке атома (орбитальный магнитный момент), так и наличием собственных магнитных моментов у электронов и ядер (спиновый магнитный момент). Этим свойством обладают, например, вещества, атомы или молекулы которых имеют неспаренные электроны (свободные атомы натрия, окись азота, жидкий кислород, свободные радикалы, атомы или ионы с частично заполненными внутренними электронными оболочками, как, например, у переходных металлов). Эти два класса магнитных веществ являются аналогами диэлектриков, имеющих постоянный дипольный момент.

Если магнитные моменты отдельных атомов антипараллельны и равны, то суммарный магнитный момент атомов равен нулю (с учетом температуры). Такие вещества называются *антиферромагнетиками*. К ним относятся оксиды переходных металлов – MnO , NiO , CoO , FeO , многие фториды, хлориды, сульфиды, селениды и др.

Ферромагнитные вещества характеризуются большим значением магнитной восприимчивости и относятся к сильномагнитным веще-

ствам (ферромагнитные – вещества, сильно притягивающиеся к магниту). *Ферромагнетики* – это вещества (как правило, в твёрдом кристаллическом или аморфном состоянии), которые ниже определённой критической температуры (точки Кюри) способны обладать намагниченностью в отсутствии внешнего магнитного поля. Ферромагнитные свойства у вещества могут возникать лишь при достаточно большом значении обменного взаимодействия. Необходимое значение обменного взаимодействия ферромагнетики имеют лишь в твёрдом состоянии. Этим объясняется отсутствие в природе жидких и газообразных ферромагнетиков. Ферромагнитными свойствами обладают железо, сталь, чугун, никель, кобальт, редкоземельный элемент гадолиний и некоторые сплавы.

Атомы ферромагнетиков так же, как и атомы парамагнетиков, обладают собственными магнитными моментами даже в отсутствие внешнего магнитного поля. На этом их сходство и заканчивается, а главное отличие состоит в степени магнитной упорядоченности магнитных диполей. В случае парамагнетика мы имеем дело с полностью разупорядоченной системой магнитных диполей (энергия диполь-дипольного взаимодействия мала по сравнению с энергией теплового движения). В отсутствие внешнего магнитного поля ферромагнитный образец разбит на микрообласти спонтанной однородной намагниченности (*домены*), в которых все магнитные моменты атомов выстроены в одном направлении, т.е. имеется полная магнитная упорядоченность атомов.

- *Оптические свойства.*

Оптические свойства твердых тел, а точнее говоря, физические процессы, протекающие в кристаллах при взаимодействии с электромагнитным излучением в оптическом диапазоне длин волн, весьма разнообразны. Взаимодействие света с твердым телом можно разделить на два типа: взаимодействие с сохранением энергии кванта света и взаимодействие с превращением энергии кванта.

К первому типу взаимодействия относят пропускание, отражение, рассеяние света, вращение плоскости поляризации и т.п. Сохранение энергии кванта (фотона) означает, что при взаимодействии с твердым телом отсутствует эффект передачи энергии.

Во взаимодействиях второго типа энергия фотона передается твердому телу, в результате чего могут образовываться различные квазичастицы. Эти взаимодействия условно можно разделить на неэлектрические и электрические.

Первую группу составляют явления, в которых в результате взаимодействия фотонов с твердым телом рождаются квазичастицы, не имеющие электрического заряда – фононы, экситоны и другие фотоны.

Во вторую группы входят явления, получившие название фотоэлектрических. В них энергия фотона поглощается твердым телом и при этом возникают свободные электроны, дырки или пары электрон–дырка, наблюдается фотоэлектронная эмиссия, возникают различные поверхностные и объемные явления с участием заряженных частиц и т.п.

К основным оптическим свойствам твердых тел относятся показатели преломления, двойное лучепреломление, поляризация, интерференция света и др. В оптически изотропных средах явление преломления характеризуется показателем преломления n , который определяется отношением скоростей прохождения света в среде.

Электромагнитные колебания естественного света происходят в плоскости, перпендикулярной направлению распространения луча. Поскольку скорость распространения света обратно пропорциональна плотности среды, то при переходе света из одной среды в другую происходит преломление лучей, т.е. их отклонение от первоначального направления. Это явление связано с различными скоростями световых лучей в различных средах и характеризуется величиной, называемой *показателем преломления*, показывающей, во сколько раз скорость света в одной среде отличается от скорости света в другой. Если одна из сред – вакуум, то такая величина называется *абсолютным показателем преломления*. Абсолютный показатель преломления всегда > 1 , поскольку скорость света в пустоте наибольшая. Показатели преломления большинства твердых тел лежат в пределах от 1,4 до 2. Например, для алмаза $n = 2,42$, для воздуха $n = 1,0003$.

Луч света, идущий перпендикулярно поверхности двух сред, не испытывает преломления. В том случае, если свет из среды с большим показателем преломления попадает в среду с меньшим показателем преломления под углом, превышающим предельный, то наблюдается

полное внутреннее отражение. На явлении полного внутреннего отражения основан целый ряд оптических приборов – рефрактометров (приборов для измерения показателей преломления), призм Николя. Сверкание – световая игра на гранях бриллианта – с одной стороны, обязано высокому показателю преломления алмаза, с другой – специальной огранке кристалла, способствующей неоднократному полному внутреннему отражению падающего на него луча, при котором бриллиант способен отражать практически все падающие на него лучи света. А поскольку показатели преломления для лучей разной длины в средах различны, то благодаря дисперсии наблюдается вся цветовая гамма.

Разложение луча при преломлении на два луча называется *двупреломлением*. Величину двупреломления определяют как разность между наибольшим и наименьшим показателями преломления.

Оптические свойства кристаллов находят широкое применение.

ОТЛИЧИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Твердые тела обладают целым рядом отличительных свойств: дальним порядком, определенной температурой кристаллизации, минимальной внутренней энергией, статичностью, однородностью, способностью самоограняться, анизотропией, полиморфизмом, изоморфизмом, симметричностью. Рассмотрим более подробно каждое из этих свойств.

- *Дальний порядок*

Принято считать, что все кристаллические вещества обладают дальним порядком расположением частиц т.е. для кристаллов характерна строгая повторяемость во всех направлениях одного и того же структурного элемента (рис. 13).

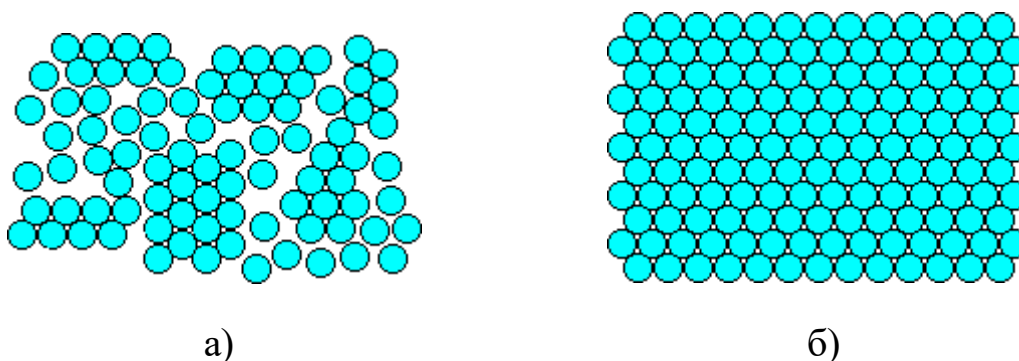


Рис. 13. Пример ближнего порядка молекул жидкости и дальнего порядка молекул кристаллического вещества: а – вода; б – лед

- *Определенная температура кристаллизации*

В отличие от аморфных соединений кристаллические вещества имеют четкую температуру кристаллизации, значение которой зависит от химических и физических свойств данного вещества (рис. 14).

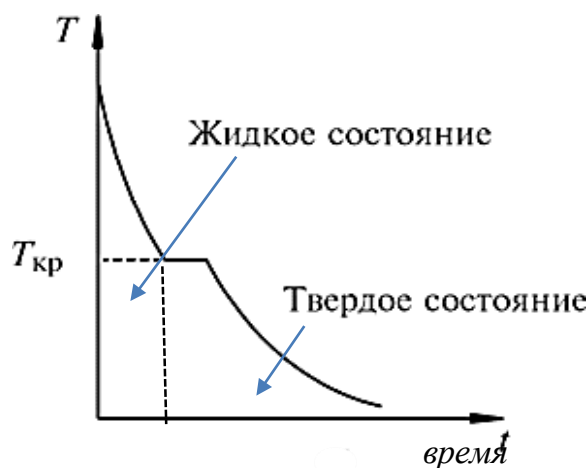


Рис. 14. Кривая охлаждения кристаллического вещества

На кривой охлаждения кристаллического вещества имеется горизонтальный участок с температурой $T_{кр}$, называемой *температурой кристаллизации*. Наличие этого участка говорит о том, что процесс сопровождается выделением скрытой теплоты кристаллизации. Длина горизонтального участка – это *время кристаллизации*.

Кристаллизация металла происходит постепенно. Она объединяет два процесса, протекающих, как правило, одновременно: возникновение центров кристаллизации и рост кристаллов. В процессе кристаллизации, когда растущий кристалл окружен жидкостью, он имеет

правильную геометрическую форму. При столкновении растущих кристаллов их правильная форма нарушается.

- *Минимальная внутренняя энергия*

Все кристаллические тела обладают минимальной внутренней энергией. Известно, что в последовательном ряду веществ: кристалл – твердое некристаллическое тело – жидкость – газ свобода перемещения элементарных частиц увеличивается слева направо. Также известно, что движение – это энергия. В кристаллах перемещение частиц (атомов, ионов, молекул) практически отсутствует. Объясняется это решетчатым строением кристаллов, которое обусловлено электростатическими силами равновесноустойчивого состояния вещества. Перемещения частиц невозможны, следовательно, внутренняя энергия оказывается минимальной.

- *Статичность*

Все кристаллы – статичные тела. Решетчатое строение кристаллов неразрывно связано с относительной устойчивостью положения частиц, строящих кристалл. В кристаллической решетке имеют место лишь колебательные движения частиц (вибрация). Но, несмотря на наличие колебательных движений частиц, кристаллические решетки являются статичными (инмобильными) системами в отношении неизменности положения их узлов. Статичность кристаллов является весьма характерной и важной их особенностью. Именно это свойство обуславливает многогранную устойчивую форму кристалла и геометрические свойства, выраженные законом постоянства углов, законом целых чисел, законом симметрии и др. *Статичность* – специфическая особенность кристаллов, она приводит к выводу, что все кристаллы в отличие от твердых аморфных тел являются истинно твердыми телами.

- *Однородность*

Кристалл представляет собой однородное тело. Однородным называется такое тело, которое во всех своих макрочастях (но не в элементарных точках) обладает одинаковыми свойствами. Проиллюстрируем это следующим образом. Возьмем кристалл горного хрусталя, измельчим его, перемешаем. Затем отберем несколько крупинок кристалла и для каждой определим химический состав. Во всех случаях

получим идентичный результат – SiO_2 . В этом суть химической однородности кристаллов. Вполне очевидно, что свойство подобной однородности сохраняется до определенных пределов дисперсности вещества.

Однородными называют тела, обладающие одинаковыми свойствами во всех своих точках, т.е. тело с равномерным распределением слагающих его частиц. Что же касается кристаллов, то следует придерживаться более строгих определений однородности: однородностью кристалла называется такое распределение его частиц, при котором все они расположены относительно одной из них так же, как и относительно любой другой; все параллельные равноотстоящие направления в кристалле называются однородными.

Вполне очевидно, что кристаллическая однородность – это специфическое свойство, и оно также является следствием решетчатого строения кристаллов. Понятие макроскопической однородности означает, что в любых участках кристаллического вещества все свойства его тождественны.

- *Способность самоограняться*

Все кристаллы – гранные тела. В процессе своего роста при равновесных условиях кристаллы приобретают естественную форму многогранников с плоскими гранями. Такие правильно ограненные поверхности возникают и в процессах, обратных росту, – при растворении или испарении кристаллов. Естественное самоогранение, очевидно, представляет собой проявление правильного внутреннего атомного строения кристаллического вещества. Так, например, если изменить форму кристалла соли NaCl и поместить его в перенасыщенный раствор, то через некоторое время данный кристалл примет форму куба.

- *Анизотропия*

Механические, тепловые, электрические и оптические свойства кристаллов по разным направлениям оказываются различными. Это свойство кристаллов называется *анизотропией*, способностью вещества по-разному проявлять свои свойства в разных направлениях. Данное свойство характерно как для физических свойств (механическая

прочность, тепло и электропроводность), так и химических. Это явление возникает из-за того, что силы взаимодействия между атомами в кристаллах по разным направлениям неодинаковы.

В кристаллической решетке различно число частиц, приходящихся на одинаковые по длине, но разные по направлению отрезки, т.е. плотность расположения частиц кристаллической решетки по разным направлениям не одинакова, что и приводит к различию свойств кристалла вдоль этих направлений.

Например, в кубических решетках (рис. 15) по направлениям вдоль ребер насчитывается меньше атомов, чем вдоль диагоналей куба в ОЦК-решетке или диагоналей граней в ГЦК-решетке. На плоскостях, проходящих через грани ОЦК- и ГЦК-решеток, находится меньше атомов, чем на диагональных плоскостях.



Рис. 15. Кубические кристаллические решетки металлов:
а – объемно-центрированная; б – гранецентрированная

Простейший пример анизотропии кристаллов – неодинаковая механическая прочность по разным направлениям. Кристаллы легче всего раскалываются с образованием кусков, ограниченных плоскими гранями, пересекающимися под определенными углами. Кристаллы также обладают явлением *спайности*, т.е. способностью раскалываться на ровные, гладкие плоскости, так называемым *плоскостям спайности*. Спайность – это проявление анизотропии прочности кристаллов: силы сцепления между атомами в некоторых симметрично расположенных плоскостях очень малы, и кристаллы раскалываются по этим плоскостям. Слюда представляет собой типичный пример ярко выраженной спайности. Слюда очень легко разделить на тонкие пластины.

Теплопроводность некоторых кристаллов по различным направлениям также не одинакова. У графита теплопроводность вдоль слоев в четыре раза больше, чем по нормали к слоям: тепло легче передается в тех плоскостях и направлениях, где атомы плотно упакованы.

Анизотропия проявляется только в пределах одного монокристалла или зерна-кристаллита. Большинство окружающих нас кристаллических тел, например металлы, являются *поликристаллическими*, т.е. они состоят из очень большого числа сросшихся друг с другом мелких кристаллических зерен (внутри которых сохраняются неизменными направления кристаллографических осей), различно ориентированных. В поликристаллических телах анизотропия не наблюдается из-за усреднения свойств по каждому направлению для огромного количества произвольно ориентированных друг относительно друга зерен. Поэтому реальные металлы являются квазиизотропными телами, т.е. псевдоизотропными.

- *Полиморфизм (аллотропия)*

Некоторые вещества в твердом состоянии имеют только одно определенное кристаллическое строение. При нагревании они плавятся, превращаясь в жидкость. Другие же, как например углерод, кремнезем, глинозем, могут существовать в виде двух или нескольких кристаллических разновидностей. Явление, когда вещество одного и того же химического состава существует в различных кристаллических структурах, называемых *полиморфными модификациями* (их принято обозначать греческими буквами α , β , γ и т. д.) получило название *полиморфизм*. Полиморфизм объясняется тем, что одни и те же атомы вещества могут образовывать различные устойчивые кристаллические решётки, соответствующие минимумам на поверхности энергии Гиббса.

Стабильной модификации отвечает глобальный минимум, метастабильным – локальные минимумы. При повышении температуры более прочная кристаллическая решётка низкотемпературной модификации может характеризоваться меньшей энтропией за счёт того, что она менее восприимчива к возбуждению тепловых колебаний, поэтому другая модификация, характеризующаяся более крутой зависимостью энергии Гиббса от температуры, становится более выгодной. Переход

одной полиморфной модификации в другую называется *полиморфными превращениями*. Эти переходы происходят при изменении температуры или давления и сопровождаются скачкообразным изменением свойств.

Процесс перехода одной модификации в другую может быть обратимым или необратимым. Типичный пример полиморфных форм – модификации углерода (алмаз, графит, карбины и фуллерены), которые резко различаются по свойствам. Наиболее стабильной формой существования углерода является графит, однако и другие его модификации при обычных условиях могут сохраняться сколь угодно долго. При высоких температурах они переходят в графит. В случае алмаза это происходит при нагревании выше 1000°C в отсутствие кислорода. Обратный переход осуществить гораздо труднее. Необходима не только высокая температура ($1200 - 1600^{\circ}\text{C}$), но и гигантское давление – до 100 тысяч атмосфер. Превращение графита в алмаз проходит легче в присутствии расплавленных металлов (железа, кобальта, хрома и других).

Полиморфные превращения могут проходить и без существенного изменения структуры. Так, магнитное превращение не связано с перестройкой кристаллической решетки, не сопровождается перекристаллизацией и изменением механических свойств. Например, при переходе $\alpha\text{-Fe}$ в $\beta\text{-Fe}$ при 768°C , структура железа не меняется, однако исчезают его ферромагнитные свойства (рис. 16).

Железо при охлаждении из жидкого состояния до комнатной температуры претерпевает три превращения кристаллической решетки $\delta \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$, сопровождающиеся перекристаллизацией и выделением теплоты (площадки на кривой охлаждения).

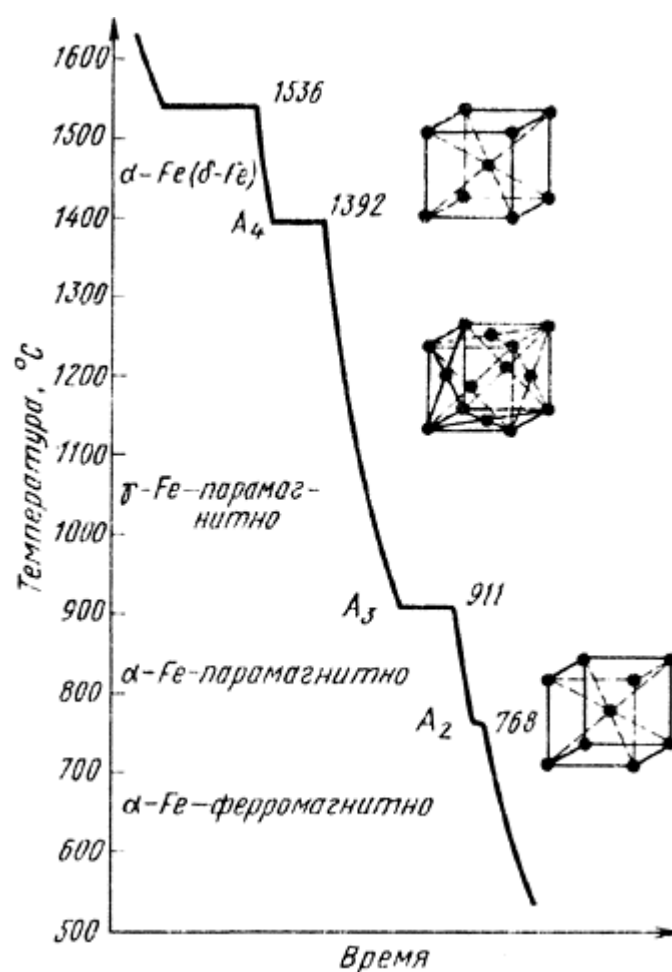


Рис.16. Полиморфные превращения в железе

В процессе дальнейшего охлаждения при температуре Кюри ($T_{кр}Fe = 768^{\circ}C$) происходит *магнитное превращение*, при котором изменяется взаимодействие внешних и внутренних электронных оболочек атомов, что приводит к образованию, так называемой *домённой* структуры. Выше температуры Кюри железо проявляет *парамагнитные* свойства (практически не притягивается к магниту), а ниже — становится *ферромагнитным* (сильно притягивается к магниту).

Причем γ -форма железа обладает более высокими характеристиками, так как совершается «закалка стали». Данное явление происходит при нагреве металлического железа до температуры $910^{\circ}C$, затем его быстро охлаждают до низких температур, чтобы сохранить заданные свойства. При работе с железом, находящимся в α -форме, происходит ухудшение качества самого металла, что носит название «усталостью металла».

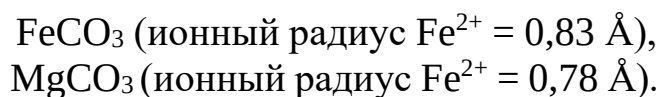
- *Изоморфизм*

Изменение химического состава твердого тела при сохранении его кристаллической структуры называется *изоморфизмом*, т.е. это явление замены в кристаллической решетке минерала одних химических элементов другими химически и геометрически близкими. Химически близкими считаются атомы с одинаковыми валентностями, типом связи, поляризацией, геометрически близкими – атомы с равными радиусами или объемами (с отклонением не более 5 – 7%). Близкие, но не тождественные по составу вещества кристаллизуются в одинаковых формах.

Способностью к изоморфизму обладают как сложные, так и простые химические вещества. Примером изоморфизма может служить случай изоморфизма магнезита MgCO_3 и сидерита FeCO_3 . Эти минералы имеют кристаллы одинаковой формы. При изоморфной замене одного атома другим существенного изменения кристаллической решетки не происходит.

Однако для образования изоморфных веществ необходимо выполнение которых условий.

1. Образование смешанных кристаллов возможно, когда замещающие частицы обладают близкими размерами ионных радиусов, например



2. Замещающие друг друга химические элементы должны быть близки по химическим свойствам.

3. Важным фактором является и тип связи кристаллической решетки. Исходя из геометрических соображений, MgO и ZnO должны образовывать смешанные кристаллы, так как их эффективные радиусы весьма близки они. Но в оксиде магния преобладает ионная связь, а в оксиде цинка – ковалентная. Таким образом, смешанных кристаллов они не образуют.

4. Электронейтральность кристаллической структуры минерала не должна изменяться. Поэтому для образования смешанных кристаллов необходимо учитывать заряд частиц. Знаки зарядов замещающих друг друга частиц должны обязательно совпадать.

В паре магнезит – сидерит радиусы Mg^{2+} (0,078 нм) и Fe^{2+} (0,082 нм), близки, химические свойства также сходны, оба двухвалентны, т.е. нейтральность кристаллической решетки сохраняется. Важно заметить, что химически подобные вещества, обладающие одинаковой структурой, называются *изоморфными*, а вещества различающихся по химическому составу, не обладающие одинаковой структурой – *изоструктурными*.

Типы изоморфизма различаются между собой по характеру сохранения электронейтральности кристаллической решетки (по типу компенсации валентностей), по числу атомов, участвующих в изоморфном обмене, по структурному положению изоморфных примесей, по степени совершенства.

По характеру компенсации валентности различают изовалентный и гетеровалентный изоморфизм.

1. При *изовалентном* (например, магнезит ($MgCO_3$) – сидерит ($FeCO_3$)) происходит замена одного элемента другим элементом такой же валентности, например, $Mg^{2+} \rightarrow Fe^{2+}$.

2. В *гетеровалентном* изоморфизме участвуют ионы разной валентности. Существует три разновидности гетеровалентного изоморфизма.

2.1. Появление *дырочных вакансий*. Например, сфалерит ZnS с примесью индия (In^{3+}). В трех узлах кристаллической решетки ионы Zn^{2+} уступают место двум ионам индия In^{3+} и одной вакансии. Структура минерала становится дефектной. Появляется дырочная вакансия. В физической химии вещества с такими изоморфными примесями называются твердыми растворами вычитания.

2.2. *Гетеровалентный изоморфизм* с внедрением дополнительного атома в межузельное пространство. Примером может служить кварц. Например, в аметисте присутствует ничтожная примесь (0,01%) железа и щелочей. Считается, что железо в кристаллической решетке кварца занимает позиции кремния. Для компенсации валентности в межузельное пространство кристаллической решетки кварца внедряются катионы щелочных металлов.

2.3. *Гетеровалентный изоморфизм* замещения. Например, плагиоклазы. Плагиоклазы – это кальциево-натриевые полевые шпаты переменного состава. Установлены все промежуточные разновидности

между минералами состава $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ и $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$. При этом количество атомов остается неизменным и электронейтральность кристаллической решетки сохраняется. Атомы натрия и кальция располагаются в одних и тех же узлах решетки, заменяя друг друга, то же относится к кремнию и алюминию. Этот тип среди гетеровалентного изоморфизма считается основным.

- *Симметричность*

Все кристаллы – симметричные тела. Понятие о симметрии – одно из наиболее обобщающих фундаментальных понятий физики и естествознания в целом – пронизывает всю кристаллографию и лежит в ее основе. Более подробно симметрия кристаллов будет рассмотрена в главе 6.

Глава 4

КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИЭДРЫ В СТРУКТУРАХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ

Кристаллическое вещество имеет четкую внутреннюю структуру, обусловленную правильным расположением всех частиц в строго определенном и повторяющемся порядке (рис.17). В реальных кристаллах закономерное чередование частиц всегда немного нарушено из-за их теплового движения, возбуждения и ряда других причин.

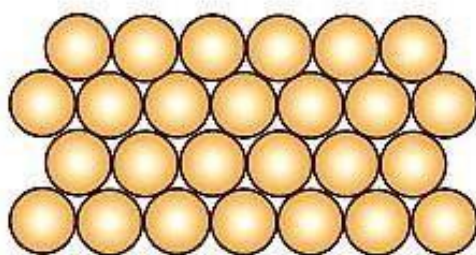


Рис.17. Кристаллическое состояние вещества

Кристаллы бывают двух видов (рис.18):

1) *Монокристаллы*. Это кристаллические вещества, в которых регулярность расположения частиц распространяется на весь объем твердого тела без отклонений, причем внешняя геометрическая форма монокристалла полностью соответствует его внутренней структуре.

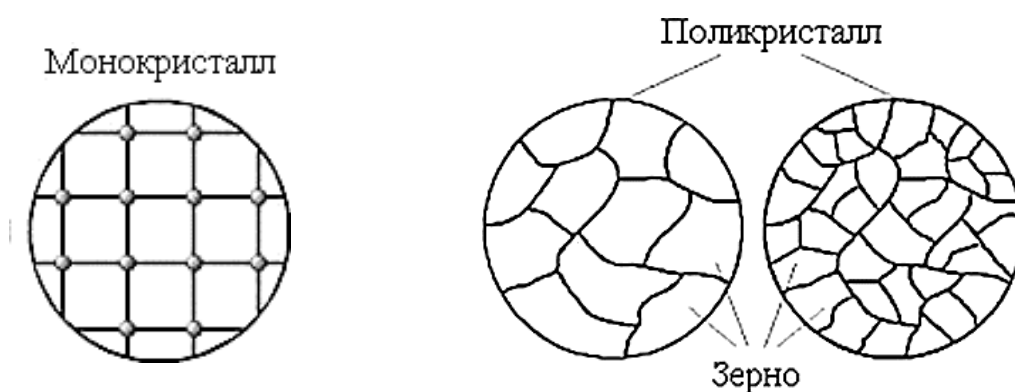


Рис. 18. Сравнение структуры
монокристаллического и поликристаллического веществ

2) *Поликристаллы*. Вещества, представляющие собой совокупность достаточно больших по размеру с межатомными расстояниями, областей абсолютно регулярной структуры. Поликристаллы бывают в виде порошкообразных кристаллов или виде монолитов. Порошкообразные кристаллы представляют собой механическую смесь одинаковых или разных кристаллов, например, песок. Монолиты же состоят из различных по составу и строению кристаллов, соединенных между собой прослойками, например, минералы и сплавы.

СПОСОБЫ ОПИСАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Кристаллические структуры могут быть описаны различными способами, но ни один из них не может быть применен ко всем типам структур, так как они имеют свои ограничения. В настоящее время наиболее популярны три способа описания структуры кристаллов:

- 1) Метод кристаллической решетки
- 2) Метод плотнейших упаковок
- 3) Метод пространственных полиэдров

Задача любого метода, описать структуру кристалла, выявить закономерность в расположении частиц кристаллического вещества, однако не один из этих методов не является универсальным.

МЕТОД КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

Это самый простой и старый метод описания кристаллической решетки. В основе данного метода лежит определение типа кристаллической решетки, который определяет регулярность расположения частиц в трехмерном пространстве. *Кристаллической решеткой* называется сетка из регулярно повторяющихся в пространстве и параллельно расположенных узлов, в которых располагаются частицы кристаллического вещества (молекулы, атомы, ионы). Узлы пространственной решетки ассоциируются с центрами тяжести структурных единиц кристалла и отражают их пространственное расположение в кристалле. Повторяющиеся единицы объема кристаллической решетки, точно отражающие его химический состав и все особенности внутренней струк-

туры, называются *элементарной ячейкой*. Таким образом, элементарная ячейка – это параллелепипед наименьшего объема, многократным повторением которого можно построить кристалл.

Размеры ячейки определяют размеры кристаллической решетки. Пользуясь ячейкой, можно построить кристаллические решетки тремя способами:

1. Способ: трансляция ребер ячейки по всем направлениям задаваемой ячейкой.

2. Способ: поворот элементарной ячейки вокруг оси симметрии на определенный угол.

3. Способ: отражение ячейки в плоскости симметрии.

Например, на рис. 19 показаны два типа кристаллических решеток: кубическая гранецентрированная упаковка (NaCl) и кубическая объемно-центрированная упаковка (CsCl).

Особенность метода кристаллической решетки заключается в рассмотрении структуры на микроуровне, т.е. на уровне межатомных расстояний. В настоящее время известно 14 типов кристаллических решеток. В более детальных подробностях они будут рассмотрены далее.

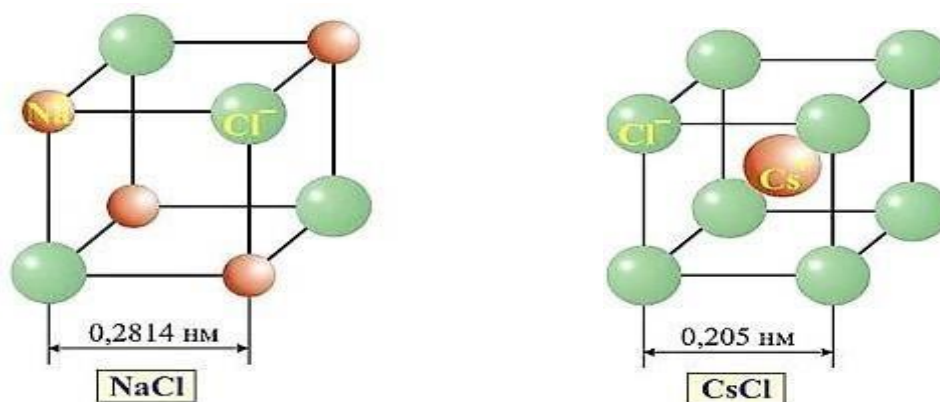


Рис. 19. Пространственное строение кристаллических решеток кристаллов:
а – NaCl; б – CsCl

МЕТОД ПЛОТНЕЙШИХ УПАКОВОК

Многие металлические, ионные, ковалентные и молекулярные кристаллические структуры могут быть описаны с использованием

концепции плотной упаковки. Основной идеей данного метода является то, что рассматриваются «конструкции», имеющие максимальную плотность.

Для устойчивости кристаллической структуры требуется условие минимума его потенциальной энергии.

Одним из факторов, уменьшающих потенциальную энергию, является плотнейшая упаковка. Тенденция к осуществлению плотнейшей упаковки свойственна всем типам кристаллических структур, но сильнее всего она выражена в металлических и ионных структурах, где связи ненаправлены.

Структуры рассматриваются на больших расстояниях (в пределах слоев и трехмерной структуры). Метод основан на представлении плотнейших упаковок частиц, т.е. на том уровне, при котором достигается его максимальная плотность. Частицы вещества независимо от реальных размеров и формы рассматриваются в виде шаров одинакового радиуса. Поэтому этот данный метод используется в основном для описания структуры металлических, включая сплавы, молекулярных и некоторых ионных кристаллов.

Использование метода плотнейших упаковок предполагает следующий механизм образования трехмерной структуры вещества:

1. образование плотноупакованных слоев частиц вещества;
2. наложение плотноупакованных слоев друг на друга с образованием трехмерной структуры.

- *Образование плотноупакованных слоев.*

Первая стадия характеризуется максимальным контактом между всеми частицами этого слоя. Обязательным является достижение максимального значения координационного числа каждой частицей этого слоя. *Координационным числом (КЧ)* называют число ближайших равноудаленных одинаковых частиц (ионов или атомов) в кристаллической решётке. Прямые линии, соединяющие центры ближайших атомов или ионов в кристалле, образуют *координационный многогранник (координационный полиэдр)*, в центре которого находится данный атом.

Число ближайших соседей отражает плотность упаковки вещества. Чем больше координационное число, тем больше плотность. Так, в решетках Бравэ для всех узлов КЧ одинаково.

Рассмотрим особенности упаковки частиц в двух и трех измерениях.

Наиболее эффективный способ упаковки частиц в двух измерениях показан на рис. 20.

Существует два способа расположения шаровых рядов на плоскости: плотным и плотнейшим образом. При *плотной* упаковке шары касаются друг друга так, что у каждого шара в слое будет 4 соседа. Плотный слой называют также *тетрагональным*. В случае *плотнейшей* упаковки ряды шаров сдвинуты друг относительно друга, при этом каждая частица *A* окружена или находится в контакте с шестью другими, т.е. каждая частица имеет шесть ближайших соседей, а ее координационное число равно шести. Координационное число шесть – максимально возможное для плоского расположения контактирующих частиц одинакового размера.

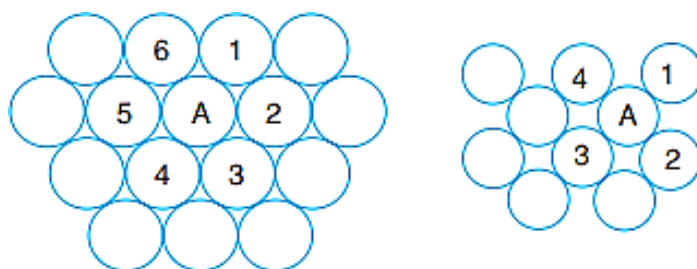


Рис. 20. Два вида упаковок: а – плотнейшая, КЧ равно 6;
б – неплотная, КЧ равно 4

Самый эффективный способ упаковать частицы в трех измерениях – это наложить слои друг на друга. Существует всего два способа, в результате которых получают гексагональные плотноупакованные и кубические плотноупакованные структуры.

- *Образование трехмерной структуры.*

Вторая стадия, согласно данному методу, протекает с образованием плотноупакованной структуры вещества в результате наложения слоев друг на друга. При этом частицы каждого слоя должны попадать в промежутки (лунки) между шарами предыдущего слоя. Встраиваются частицы в лунки определенных типов. Образование трехмерной

структуры зависит от того в какую лунку какого типа будет попадать та или иная частица каждого следующего слоя.

К трехмерной плотнейшей шаровой упаковке в кристаллической структуре предъявляют ряд требований:

1. наличие в кристаллической структуре параллельных равноотстоящих друг от друга атомных плоскостей, составленных из атомов одного сорта;
2. наличие для атомов этого сорта координационного числа, равного 12;
3. наличие осей симметрии третьего порядка либо винтовых осей симметрии шестого порядка, а также зеркальных плоскостей симметрии, которые ориентированы перпендикулярно слоям предполагаемой плотной шаровой упаковки.

Метод плотнейших упаковок рассматривает два вида простейших и наиболее распространенных способа наложения слоев:

- *гексогональная плотнейшая упаковка (ГПУ);*
- *кубическая плотнейшая упаковка (КПУ).*

Обозначим первые три слоя как *A*, *B*, *C* (рис. 21) и рассмотрим варианты их наложения друг на друга.

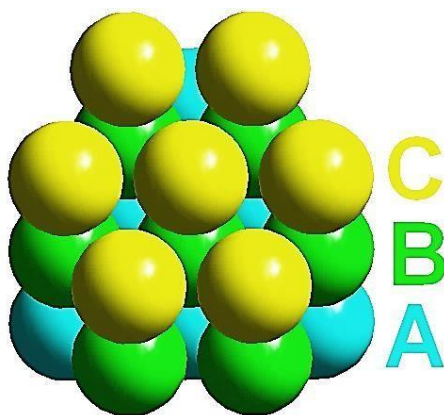


Рис. 21. Слои *A*, *B* и *C* при образовании трехмерной структуры

Если при наложении на слои *A* и *B* третьего слоя *A*, его частицы оказываются в точности над частицами первого слоя, то получается ГПУ, которую условно можно обозначить как: *АВАВАВ...* (рис. 22,а).

Если происходит наложение на *A* и *B* третьего слоя *C*, то частицы каждого слоя оказываются смещенными друг относительно друга и

только частицы четвертого слоя оказываются в точности над частицами первого слоя. В результате образуется КПУ, которую условно можно обозначить как: ABCABCABC... (рис. 22,б).

Такое название последовательности возникло в следствие того, что рассматриваемая упаковка обладает кубической симметрией, т.е. имеет четыре оси третьего порядка, направленные вдоль объемных диагоналей куба.

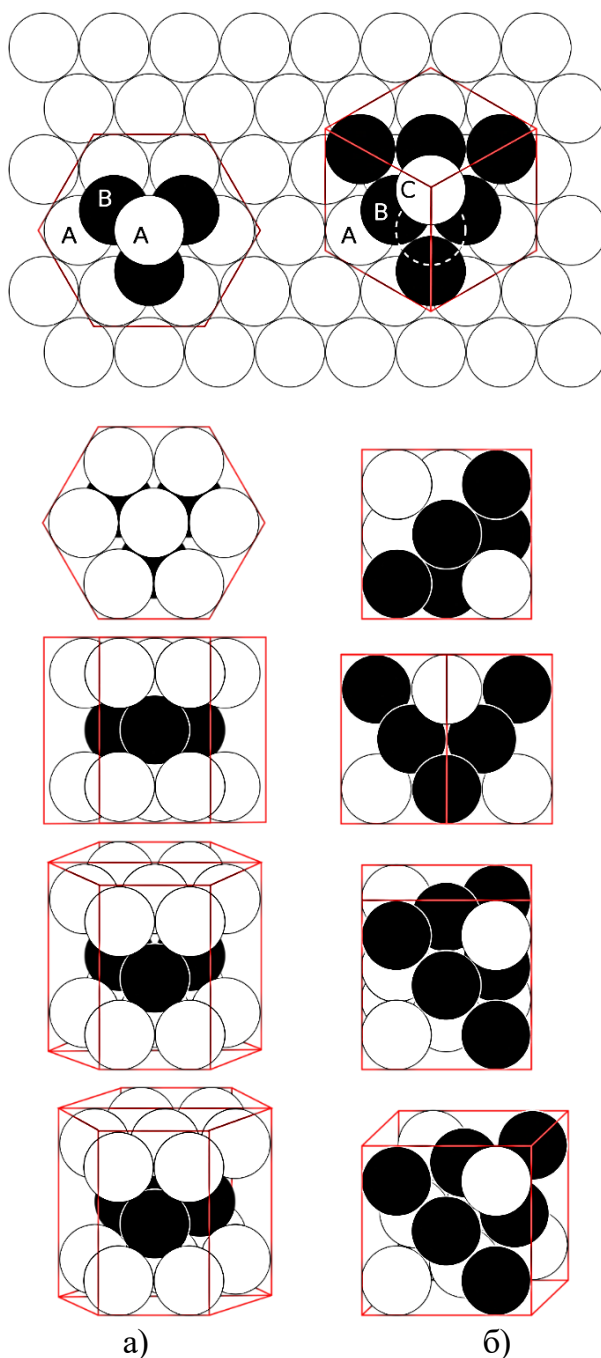


Рис. 22. Простейшие способы наложения слоев:
а – гексагональная плотнейшая упаковка,

б – кубическая плотнейшая упаковка

Поскольку атомы в КПУ размещаются по вершинам и центрам граней кубической элементарной ячейки, ее еще называют *гранецентрированной кубической* (ГЦК) упаковкой (рис. 23,а). Двенадцать ближайших соседей каждого атома располагаются в вершинах кубооктаэдра. Следует сказать, что в некоторых элементах и соединениях встречается еще одна разновидность кубической элементарной ячейки – *объемно-центрированная кубическая* упаковка (ОЦК). Основу ОЦК решетки составляет элементарная кубическая ячейка (рис. 23,б), в которой положительно заряженные ионы металла находятся в вершинах куба, и еще один атом в центре его объема, т.е. на пересечении его диагоналей. Но эта упаковка относится к менее плотным и имеет КЧ равное 8.

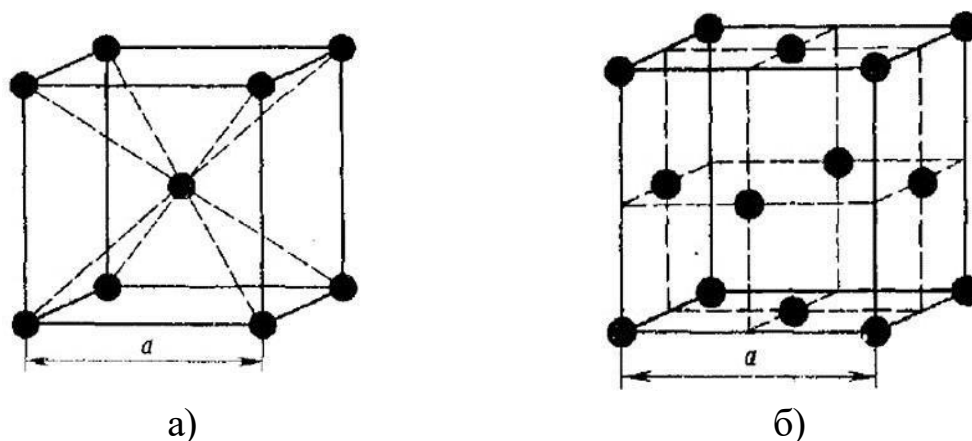


Рис. 23. Строение плотных кубических упаковок:
а – объемно-центрированная (структура вольфрама);
б – гранецентрированная (структура меди)

У обоих типов рассматриваемых упаковок (ГЦК и ОЦК) основу ячеек составляют восемь атомов, образующих куб и находящихся в его вершинах. Остальные атомы находятся или в центре куба (один атом на пересечении диагоналей в решетке ОЦК), или в центре каждой из его граней (шесть атомов в решетке ГЦК).

Компактность кристаллической решетки или *степень заполненности* ее объема атомами является важной характеристикой. Она определяется такими показателями как параметр решетки, число атомов в каждой элементарной ячейке, координационное число и плотность упаковки. *Параметром* (или *периодом*) кристаллической решетки счи-

тают межатомное расстояние по ребру элементарной ячейке. Параметры кубических решеток характеризуются длиной ребра куба и обозначаются буквой a . Для характеристики ГПУ принимают два параметра – сторону шестигранника a и высоту призмы c (рис. 24).

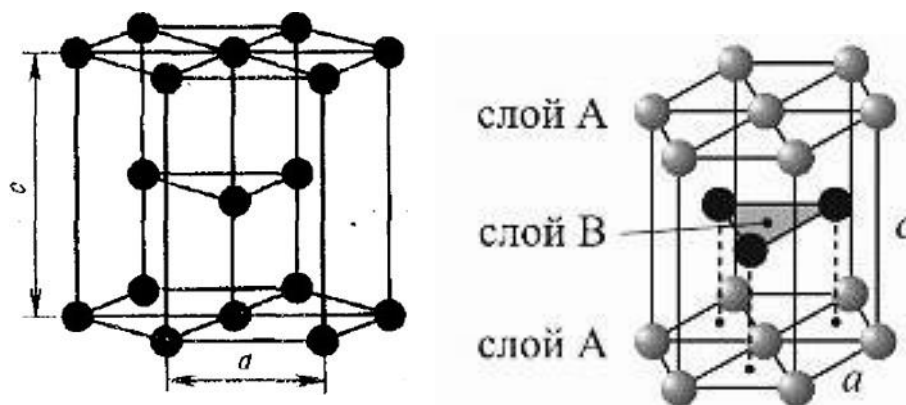


Рис. 24. Строение гексагональной плотной упаковки (структура магния)

При подсчете числа атомов в каждой элементарной ячейке следует иметь в виду, что каждый атом входит одновременно в несколько ячеек. Так, например в объемно-центрированной решетке 9 атомов (восемь – в вершинах куба и один – в центре). Каждый угловой атом входит в восемь соседних ячеек. Следовательно, на одну ячейку приходится $8 \cdot 1/8 + 1 = 2$ атома (рис. 25,а). Для ГЦК каждый атом, находящийся в вершине куба, принадлежит 8 ячейкам, а атом, центрирующий грань, двум. И лишь атом, находящийся в центре куба, полностью принадлежит данной ячейке (рис. 25,б). Элементарная ячейка гексагональной плотноупакованной решетки содержит 16 атомов. Верхние центральные атомы входят в две соседние ячейки; атомы, образующие вершины призмы, входят в шесть соседних ячеек; атомы, лежащие внутри призмы, целиком принадлежат данной ячейке. Следовательно, на одну ячейку приходится $2 \cdot 1/2 + 12 \cdot 1/6 + 3 = 6$ атомов (рис. 25,в).

Координационное число, как уже было сказано выше, определяет число ближайших соседей каждого атома.

В объемно-центрированной упаковке атом А находится на наиболее близком расстоянии от восьми атомов, расположенных в вершинах куба, т.е. число этой решетки равно 8 (25,а). В ГЦК упаковке (рис. 25,б) атом А (на грани куба) находится на наиболее близком равном расстоянии от четырех атомов 1, 2, 3, 4, расположенных в вершинах куба, от четырех атомов 5, 6, 7, 8, расположенных на гранях куба, и, кроме того,

от четырех атомов 9, 10, 11, 12, принадлежащих расположенной рядом кристаллической ячейке. Атомы 9, 10, 11, 12 симметричны атомам 5, 6, 7, 8. Следовательно, в ГЦК координационное число равно 12.

Таким образом, для ОЦК ячейки плотность упаковки составляет два атома, КЧ равно 8. Для ГЦК ячейки плотность упаковки – четыре атома, а КЧ – 12. Параметр решетки a для ячеек ОЦК и ГЦК одинаков по всем трем направлениям в пространстве.

Таким образом, ГЦК является более плотной, чем ОЦК.

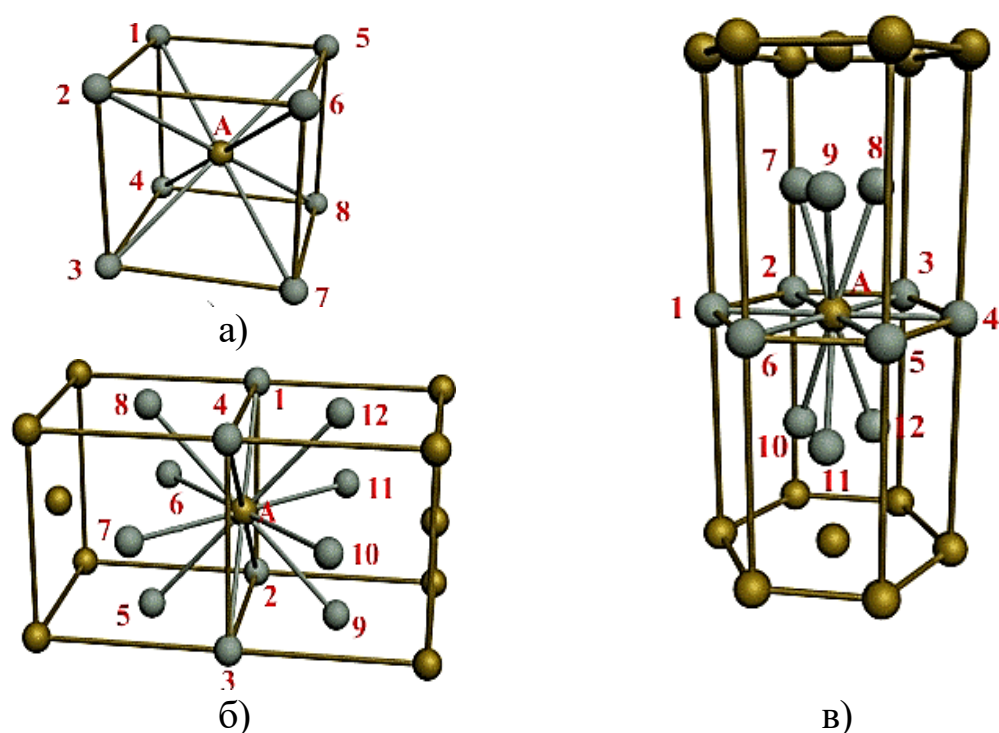


Рис. 25. Координационное число в различных кристаллических решетках для атома А: а – объемно-центрированная кубическая (КЧ = 8); б – гранецентрированная кубическая (КЧ = 12); в – гексагональная плотноупакованная (КЧ = 12)

Плотность упаковки представляет собой отношение суммарного объема, занимаемого собственно атомами в кристаллической решетке, к ее полному объему. Различные типы кристаллических решеток имеют разную плотность упаковки атомов. В ГЦК решетке атомы занимают 74% всего объема кристаллической решетки, а межатомные промежутки («поры») 26%. В ОЦК решетке атомы занимают 68% всего объема, а «поры» 32%. Компактность решетки зависит от особенностей электронной структуры металлов и характера связи между их атомами.

Таким образом, наиболее плотной из рассматриваемых упаковок является гексагональная плотнейшая упаковка (ГПУ), представляющая собой шестигранную призму с центрированными основаниями, между которыми на некотором расстоянии от центров трех граней расположены еще три атома. Так же как и у ГЦК координационное число равно 12, но плотность упаковки при этом достигает 6 (рис. 25,в).

Итак, слойность упаковки определяется числом плотнейших слоев в периоде, перпендикулярном плоскости слоя. В двухслойной упаковке (гексагональной плотнейшей упаковке) реализуется последовательность слоев АВБАВБ..., в трехслойной (кубической плотнейшей упаковке) – АВСАВСАВС....

Кроме этих двух последовательностей наложения слоев в реальности встречаются и другие варианты, например, АВБААВБА... или АВСАСВАБАСВ... Так, последовательность слоев АВАСАВАС... задает четырехслойную плотнейшую упаковку, которая реализуется в кристаллической структуре лантана, а последовательность АВАСАСВБАВАСАСВ... – девятислойную плотнейшую упаковку в структуре самария.

В структурах с плотной упаковкой каждый шар касается 12 других шаров. Это максимально возможное координационное число, которое достигается лишь для сфер одинакового диаметра.

Однако координационные полиэдры шара в гексагональных и кубических слоях будут разные (рис. 26). Шар в кубическом слое находится в центре кубооктаэдра – полуправильный многогранник, состоящий из 14 граней. В кубооктаэдре 12 одинаковых вершин, в которых сходятся два треугольника и два квадрата, а также 24 одинаковых ребра, каждое из которых разделяет треугольник и квадрат. Шары верхнего и нижнего слоев относительно центрального шара располагаются с поворотом друг относительно друга на 60° , таким образом, через центральный шар проходит поворотная ось третьего порядка и центр инверсии. Шар в гексагональном слое находится внутри скрученного кубооктаэдра или гексагонального кубооктаэдра – полиэдра, имеющего также 12 вершин и 14 граней. Однако гексагональный кубооктаэдр (антикубооктаэдр), отличается поворотом вокруг тройной оси на 60° верхней половины полиэдра относительно нижней (рис. 26,б). В гексагональных слоях шары верхнего и нижнего слоев над и под центральным

шаром располагаются строго друг под другом, поэтому через центральный шар, кроме поворотной оси третьего порядка, проходит плоскость зеркального отражения. Таким образом, в гексагональной плотнейшей упаковке координационные полиэдры будут только скрученные кубооктаэдры, а в кубической плотнейшей упаковке – только кубооктаэдры.

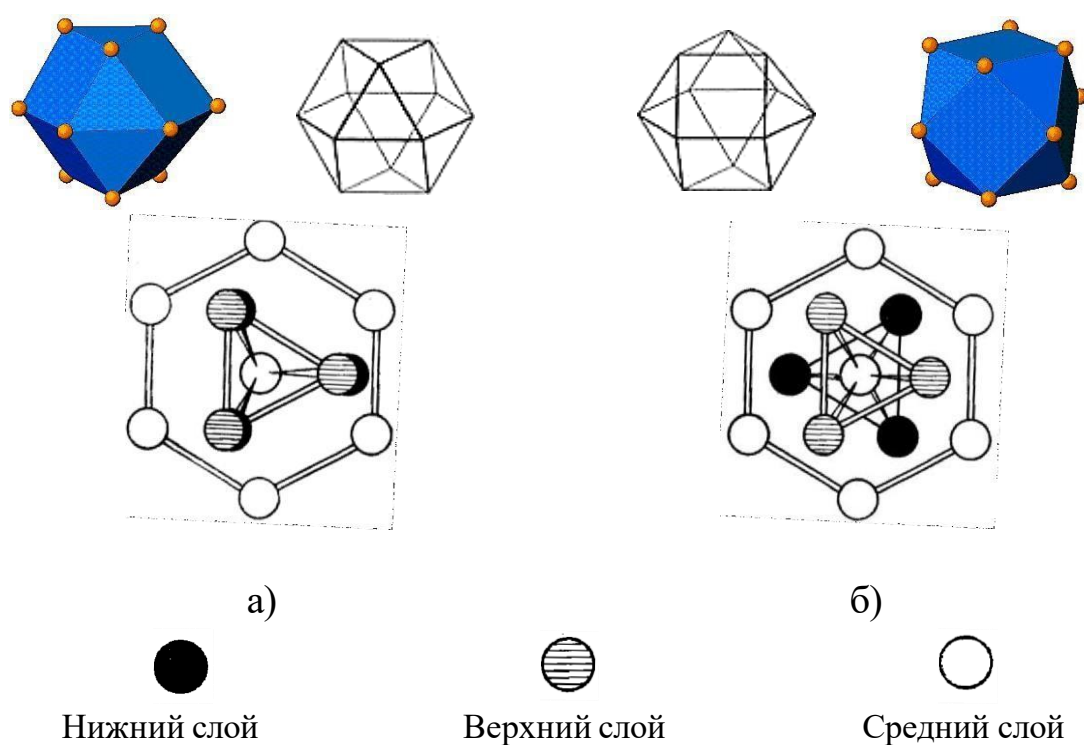
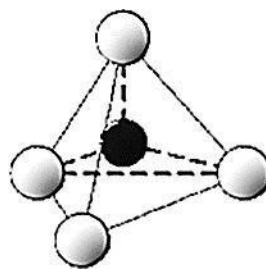
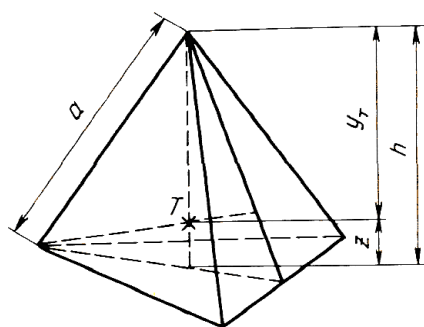


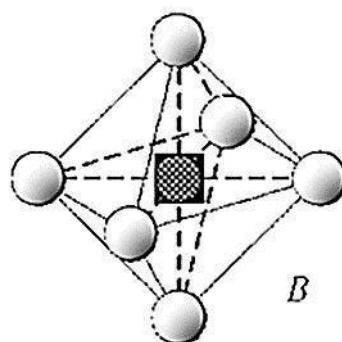
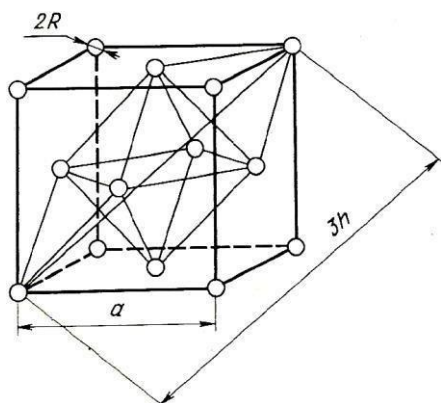
Рис. 26. Координационные полиэдры:
а – кубооктаэдр; б – гексагональный кубооктаэдр

В многослойных плотнейших упаковках есть и гексагональные и кубические слои, поэтому координационное окружение шаров будет разным, в зависимости от слоя, в котором шар находится.

Независимо от типа плотной упаковки (ГЦК или ГПУ) при помещении атома в лунку, образованную тремя атомами, расположенными в плоскостях предыдущего слоя, центры всех четырех атомов образуют тетраэдр. Центр тетраэдра является *межоузлем*, т.е. промежутком между атомами в элементарной ячейке. Междоузлия плотнейших упаковок бывают двух типов: *тетраэдрические*, *T* (рис. 27,а) и *октаэдрические*, *O* (рис. 27,б). Эти пустоты будут отличаться размерами и координационным числом.



а)



б)

Рис. 27. Междоузлия плотнейших упаковок:
а – тетраэдрические; б – октаэдрические

Тетраэдрические междоузлия окружены шестью соседними узлами, а октаэдрические – четырьмя. В первом из этих случаев многогранник, характеризующий междоузлие, является тетраэдром, а во втором – октаэдром.

Тетраэдрические междоузлия в ГЦК решетке расположены на пространственных диагоналях кубической ячейки посередине между ее центром и вершинами, а в ОЦК решетке — на гранях куба посередине между ближайшими октаэдрическими междоузлиями.

Таким образом, тетраэдрические междоузлия располагаются в центрах 8 кубов с ребром, равным $a/2$, т.е. объемом, равным $1/8$ объема ячейки, всего их имеется в элементарной ячейке:

$$8/1 = 8,$$

а это вдвое больше, чем позиций атомов.

Октаэдрические же междоузлия в ГЦК находятся в центрах кубических ячеек и в серединах ребер, а в ОЦК – в центрах граней и серединах ребер.

Всего октаэдрических междоузлия на одну элементарную ячейку приходится

$$12/4 + 1/1 = 4,$$

так как каждое междоузлие на ребре принадлежит четырем смежным элементарным ячейкам. Число их совпадает с числом атомов, приходящихся на элементарную ячейку:

$$8/8 + 6/2 = 4.$$

Так в вершинах куба 8 атомов, каждый из которых принадлежит 8 элементарным ячейкам, расположенные на шести гранях куба атомы принадлежат двум соседним ячейкам.

Число вариантов плотнейших упаковок одинаковых шаров бесконечно. При этом любом случае выполняются следующие условия:

- 1) КЧ 12 (3-6-3): кубооктаэдр или гексагональный кубооктаэдр;
- 2) Жёсткие шары заполняют 74,05% объёма;
- 3) Между шарами есть октаэдрические пустоты, их число равно числу шаров, и тетраэдрические, которых вдвое больше;
- 4) Все упаковки имеют ось 3, $\bar{3}$, 6 или $\bar{6}$ и потому являются тригональными или гексагональными, и лишь трёхслойная упаковка имеет четыре оси $\bar{3}$ и является кубической. Это кубическая гранецентрированная решётка.
- 5) Координаты x и y в гексагональных осях: А (0, 0); В (1/3, 2/3); С (2/3, 1/3).
- 6) Рассуждения о слоях – это способ описания. Структуры реально не слоистые; в идеальных упаковках межъядерные расстояния внутри слоя и между слоями одинаковые. Отсюда следует:
- 7) межслоевое расстояние в идеале равно $\sqrt{2}/3 = 0,8165$ диаметра шара.

Любое нарушение в порядке наложения слоев приводит к уменьшению КЧ. Так, например, среди наиболее известных – примитивная тетрагональная упаковка (ПТУ) и объемно-центрированная тетрагональная упаковка (ОЦТУ). У примитивной тетрагональной упаковки

КЧ соответствует 11, а у объемно-центрированной тетрагональной упаковки – 10.

Ионные соединения.

Принцип плотнейшей упаковки остается справедливым и для ионных соединений. Как известно, ионные соединения состоят из частиц разного знака (катионов и анионов) и разного размера, причем анионы – частицы большего размера. Поэтому данный метод рассматривает структуру вещества образовавшегося из слоев с плотной упаковкой анионов, как частиц большего размера, между которыми располагаются катионы. Возникающую структуру можно рассматривать как результат баланса электрических сил отталкивания и притяжения. Кроме того, в реальной жизни соотношение между размерами таково, что катионы не помещаются между слоями и мешают плотной упаковке анионов. Катионы могут войти в структуру только при условии расширения анионной подрешетки. В следствие этого образуется структура, порядок расположения частиц которых, соответствует их плотной упаковке, но отсутствует контакт между ними – такие структуры называют *эвтактическими*.

Как уже упоминалось, в структурах с плотной упаковкой образуется два типа междоузлий (пустот) – тетраэдрические (T) и октаэдрические (O). В тетраэдрических междоузлиях три аниона, образующие основание тетраэдра, принадлежат одному слою с плотной упаковкой анионов, а анион, образующий вершину тетраэдра, относится к слою, примыкающему к слою основания сверху или снизу (рис 28,а и б). В зависимости от этого образуется два типа тетраэдров – $T(+)$ или $T(-)$, обращенных вершиной вверх или вниз. Так как центр тяжести тетраэдра находится ближе к его основанию, чем к вершине, то катионы в тетраэдрических междоузлиях располагаются не посередине между соседними анионными слоями, а ближе к одному из слоев. В то же время октаэдрические междоузлия образованы двумя тройками ионов, лежащих в соседних слоях (рис 28,в), и занимающие их катионы располагаются посередине между этими слоями. Чаще октаэдрические позиции рассматривают. Выделяя четыре иона (или атома), лежащие в одной плоскости, и два иона выше и ниже этой плоскости, образующие вершины октаэдра. На рис. рис 28,в в одной плоскости лежат ионы 1, 2, 4

и 6, а в вершинах октаэдра – ионы 3 и 5. Можно сказать, что в одной плоскости лежат ионы 2, 3, 4, 5 и 1, 3, 5, 6.

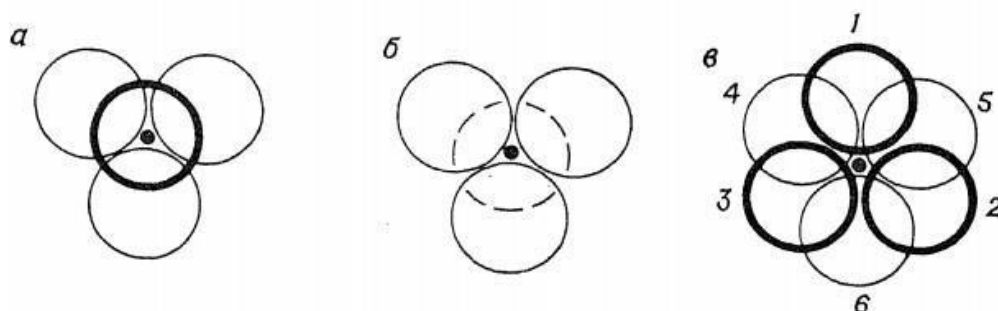


Рис. 28. Междоузлия в структурах с плотнейшей упаковкой. Жирные линии – шары, расположенные выше, штриховка – ниже плоскости рисунка.

а – $T(+)$ -позиции; б – $T(-)$ -позиции; в – октаэдрические позиции

Распределение междоузлий между соседними анионными слоями с плотной упаковкой приведено на рис. 29. Подсчет числа междоузлий каждого типа показывает, что на один анион приходится одно октаэдрическое и два тетраэдрических междоузлия, одно из которых $T(+)$, а другое – $T(-)$. Полное заполнение междоузлий всех типов в структурах с плотной упаковкой встречается крайне редко. Чаще наблюдается полностью или частично заполненные междоузлия одного типа, а позиции других типов остаются пустыми.

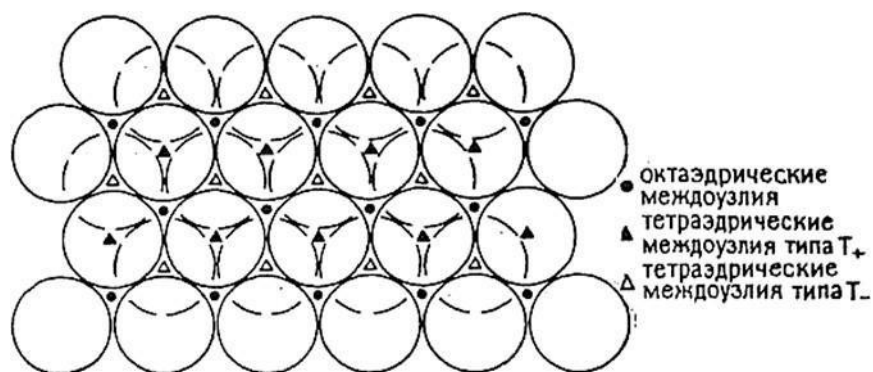


Рис. 29. Расположение междоузлий между двумя слоями с плотнейшей упаковкой. Штриховые линии – слой, лежащий ниже плоскости рисунка

Изменение последовательности упаковки анионных слоев (т.е. ГПУ или КПУ), а также типа и числа междоузлий, занимаемых катионами, могут привести к возникновению различных структурных типов.

При общем же подходе большое количество структур объединяется в одно семейство, что в свою очередь помогает выявить их общие черты и различия. Классификация ионных структур с плотной упаковкой по способу упаковки анионных слоев и степени заполнения междоузлий содержится в таблице 6.

Так хлорид натрия и арсенид никеля сходны в том, что катионы у них располагаются в октаэдрических междоузлиях. Различия этих структур состоит только в последовательности укладки анионных слоев.

Таблица 6. Ионные структуры с плотной упаковкой

Упаковка анионов	Тип междоузлия			примеры
	T(+)	T(–)	O	
КПУ	–	–	1	NaCl
	1	–	–	ZnS (сфалерит)
	–	–	1/2	CdCl ₂
	–	–	1/3	CrCl ₃
	1	1	–	K ₂ O (антифлюорит)
ГПУ	–	–	1	NiAs
	1	–	–	ZnS (вюртцит)
	–	–	1/2	TiO ₂
	–	–	2/3	Al ₂ O ₃

Некоторые немногочисленные структуры можно представить как образованные с плотной упаковкой катионов. Наиболее типичные представители таких структур, например, флюорит CaF₂, в котором ионы Ca²⁺ образуют КПУ, а все T(+) и T(–)-междоузлия заняты ионами F[–]. Структура антифлюорита, в который кристаллизуется, например, K₂O, в этом смысле действительно является обратной структуре флюорита.

Метод плотнейших упаковок распространяется и на такие структуры, в которых плотноупакованные слои содержат в своем составе крупные катионы и анионы, а междоузлия заполнены катионами меньшего размера. Например, перовскит, имеющий состав CaTiO₃. Слои с КПУ отвечают стехиометрии «CaO₃», а 1/4 октаэдрических междоуз-

лий между этими слоями заполнена ионами титана. Последние находятся только в тех октаэдрах, у которых все шесть вершин заняты ионами кислорода. Кроме того, в структуре перовскита есть еще октаэдры, две вершины которых образованы ионами Ca^{2+} .

Некоторые структуры можно представить как структуры с плотной упаковкой и дефицитом анионов. Другими словами, подрешетка анионов в них, будучи образована по принципу плотнейшей упаковки, имеет в некоторых местах пропуски. Так, β -глинозем, формально отвечающий формуле NaAl_3O_8 , имеет структуру, образованную плотноупакованными слоями кислорода, причем в каждом пятом слое отсутствуют $\frac{3}{4}$ ионов кислорода по сравнению с плотноупакованным слоем.

Молекулярные структуры.

В рамках представлений о плотной упаковке или эвтактических структурах можно описать также структуры веществ с *ковалентными связями*, характеризующимися большой прочностью и направленностью. При таком подходе выясняется, что многие ковалентные структуры тождественны структурам ионных соединений.

Например, алмаз можно представить себе в виде структуры сфалерита, в которой половина атомов углерода образует решетку с КПУ, а вторая половина занимает в этой решетке тетраэдрические междоузлия $T(+)$. В этом случае также оба типа атомов эквивалентны (рис. 30).

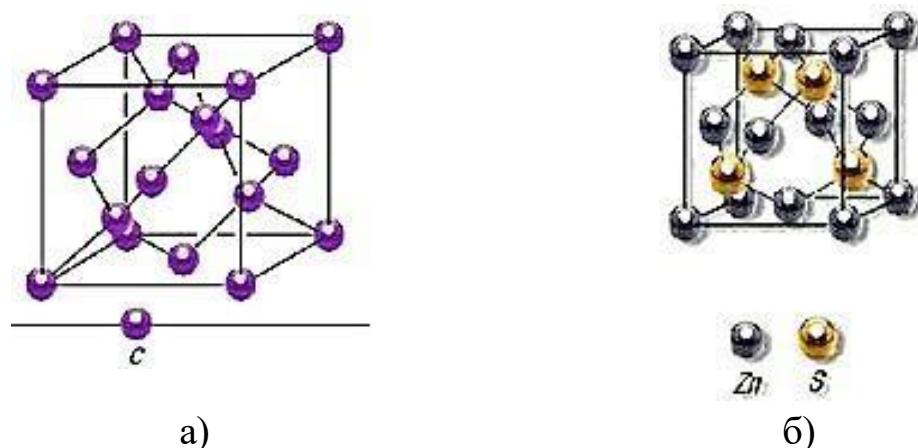


Рис. 30. Кристаллическая структура алмаза (а) и сфалерита (б)

Структуру алмаза правильнее классифицировать как эвтактическую, поскольку все атомы в ней имеют одинаковый размер, и разделять их на атомы, образующие упаковку и междоузельные атомы, не правильно.

По характеру связи многие соединения занимают промежуточное положение между ковалентными и ионными; таковы, например, ZnS и CrCl_3 . Преимущество описания структур таких соединений в рамках представлений о плотных упаковках состоит в том, что это можно сделать, не учитывая реального характера связи.

Структуры с ковалентными решетками.

Плотная упаковка реализуется при образовании структур не только из атомов или ионов: многие *молекулярные соединения* кристаллизуются, образуя структуры с плотной упаковкой несмотря на то, что между соседними молекулами в них действуют лишь слабые Ван-дер-Ваальсовы силы. Если молекулы имеют форму, близкую к сферической, или могут проявлять себя как сферические вследствие того, что способны вращаться или принимать различную пространственную ориентацию, то образуются простые структуры с КПУ или ГПУ (таковы, например, структуры H_2 , CH_4 и HCl). Несферические молекулы, в особенности молекулы, построенные из тетраэдрических и октаэдрических фрагментов, могут также образовывать структуры с мотивом плотной упаковки. Так, например, димерные молекулы Al_2Br_6 (рис. 31) состоящие из двух тетраэдров, в центре которых расположены атомы алюминия, ковалентно связанные с атомами брома. Тетраэдры соединены между собой общим ребром и при переходе в кристаллическое состояние образуют ГПУ.

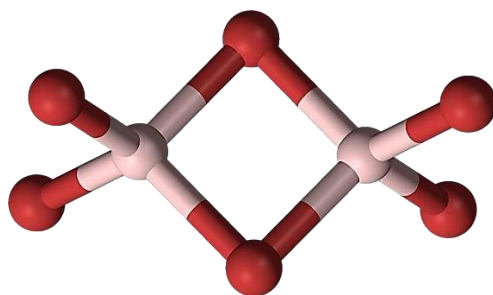


Рис. 31. Строение молекулы Al_2Br_6

Молекулы SnBr_4 имеют тетрагональную форму и при кристаллизации также образуют ГПУ-решетку атомов брома, тетраэдрические междоузлия которой в данном случае заполнены лишь на половину.

МЕТОД ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ПОЛИЭДРОВ

Рассмотрим другой подход к описанию кристаллов, который основан на описании структуры тел в виде *пространственных полиэдров*, соединенных друг с другом вершинами, ребрами или гранями (чаще всего это тетраэдры и октаэдры).

Так, например, в хлориде натрия каждый ион Na^+ имеет в ближайшем окружении шесть расположенных по октаэдрическому мотиву ионов Cl^- . Такая структура хорошо моделируется октаэдром, причем подразумевается, что в вершинах октаэдра расположены ионы Cl^- , а внутри его – ион Na^+ . Пространственное строение становится понятным из характера соединения полиэдров (рис. 32). Решетка NaCl образована октаэдрами, которые соединены ребрами (каждое ребро принадлежит одновременно двум октаэдрам). Однако соединение полиэдров при образовании решетки не приводит к полному заполнению имеющегося объема. В частности, в NaCl , между соединенными октаэдрами образуются тетраэдрические пустоты.

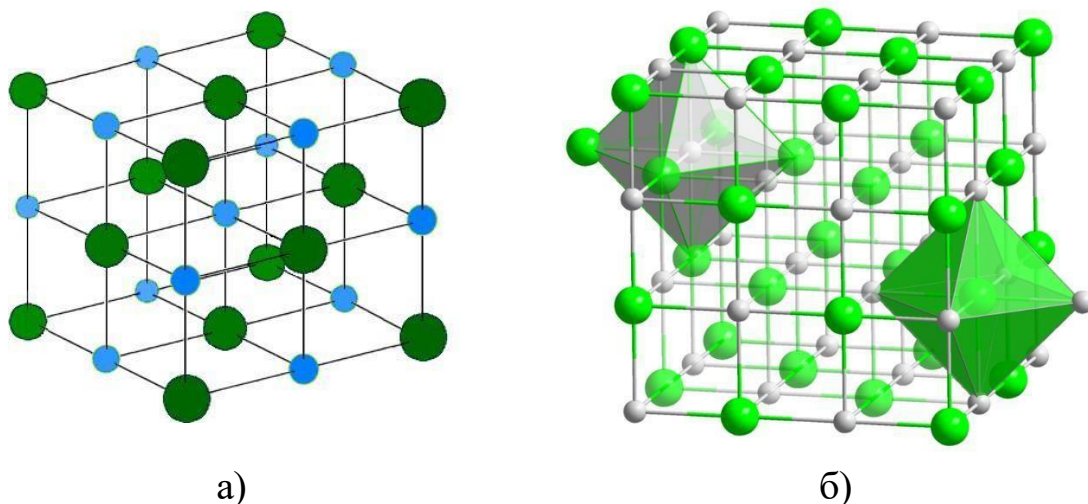


Рис. 32. Пространственное строение хлорида натрия
(голубой/серый цвет – Na^+ ; зелёный цвет – Cl^-):

а – кристаллическая решетка, б – октаэдрические модель расположения ионов

Например, силикатное стекло – это тетраэдры соединенные вершинами, а соединение Al_2Br_6 (бромид алюминия) – ребрами (рис. 33).

Необходимо отметить, что в отличие от модели плотнейшей упаковки модель пространственных полиэдров не дает возможности рассчитать коэффициент заполнения структуры. Причина этого заключается в том, что анионы, как правило, наиболее объемные частицы структуры, представляются как точечные вершины полиэдров. Но, несмотря на явное несоответствие действительности, модель пространственных полиэдров имеет преимущество в наглядности изображения топологии или порядка сочленения элементов решетки, а также положения незаполненных позиций.

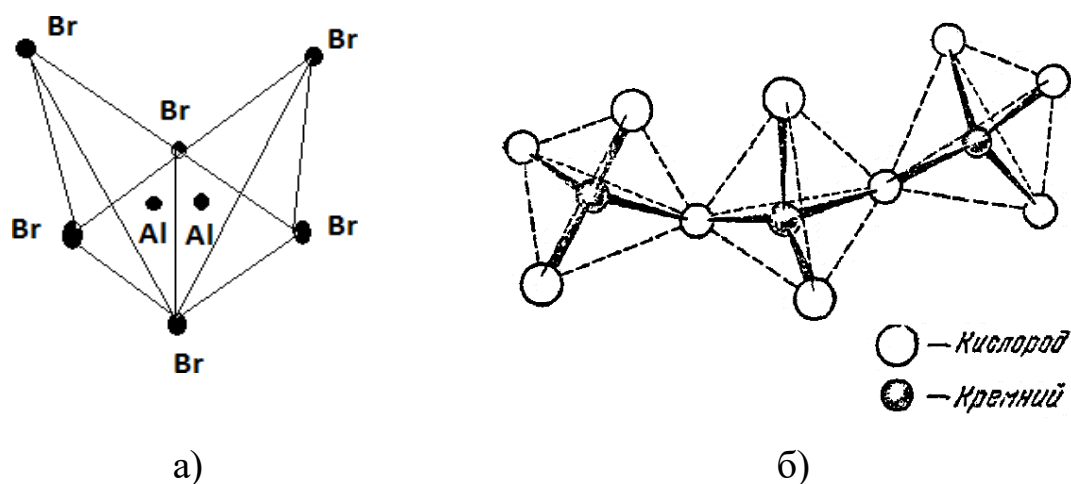


Рис. 33. Схематическое изображение структуры силикатных стекол:
а – пространственная структура бромида алюминия; б – тетраэдры SiO_4

Таким образом, метод пространственных полиэдров имеет как достоинства (наглядность структуры), так и недостатки (условность структуры для некоторых веществ).

Этот метод используется в основном для описания молекулярных структур и соединений со сложными анионами

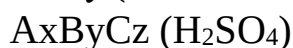
ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СТРУКТУРУ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Среди внутренних различают три главных фактора влияющих на структуру:

1. Стехиометрия соединения
2. Природа химической связи
3. Размеры частиц (атомов и ионов)

СТЕХИОМЕТРИЯ СОЕДИНЕНИЯ

Стехиометрические соединения определяются его стехиометрической формулой. т.е. общей формулой, определяющей относительные количества атомов в одной молекуле соединения без конкретизации того, какие это элементы. В общем виде стехиометрическая формула представляется в виде:



Имеется непосредственная связь координационных чисел с общей формулой, выражаемая следующим утверждением: координационные числа атомов А и В в соединении A_xB_y относятся как $y:x$ (при условии, что связи А–А или В–В в соединении отсутствуют). Это правило применимо к большинству ионных, полярных и ковалентных твердых веществ, но неприменимо к соединениям, содержащим цепочки гомоатомных связей, например к полимерам с С–С связями. Так, в соединениях AB_2 отношение координационных чисел А (окруженного атомами В) и В (окруженного атомами А) равно 2:1 (в SiO_2 это отношение равно 4:2, в TiO_2 – 6:3, в CaF_2 – 8 : 4) . Взаимосвязь координационных чисел с общей формулой соединения можно распространить и на более сложные структуры. Для соединения $A_xB_yC_z$ (А и В – катионы, окружение которых состоит только из анионов С) среднее КЧ катионов, вычисляется по формуле:

$$x(KЧ_A) + y(KЧ_B) = z(KЧ_C)$$

Различают относительные и абсолютные координационные числа. Все предыдущие обсуждения касались *относительных координационных чисел*; при этом валентности атомов не принимались во

внимание. В молекулярных структурах можно говорить только об *абсолютных координационных числах*, которые определяются, естественно, валентностью, поскольку молекулы удерживаются как единое целое ковалентными связями, осуществляемыми электронными парами. Если в молекуле нет связей, кратность которых отлична от 1, то КЧ данного атома равно числу образуемых этим атомом связей и, следовательно, его валентности.

В случае соединений немолекулярной природы валентность атомов или заряд ионов связаны с координационными числами и структурой не непосредственно; они определяют лишь общую формулу соединения. Так, состав соединений ряда LiF, MgO, ScN, TiC соответствует одной общей формуле АВ; все они кристаллизуются в структурном типе каменной соли, а координационные числа для каждого из них характеризуются отношением 6:6, несмотря на то, что валентности компонентов увеличиваются от единицы в LiF до четырех в TiC. Природа химической связи в ряду этих соединений меняется от преимущественно ионной в LiF до преимущественно ковалентной в TiC, однако структура, т. е. пространственное расположение атомов (или ионов), не зависит от валентностей компонентов кристалла.

ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Природа межатомной связи оказывает значительное влияние на координационные числа атомов и, следовательно, на структуру, в которой кристаллизуется данное вещество. Типы и природа химических связей в кристалле уже были подробно рассмотрены ранее.

Стоит отметить, что ионная связь в общем случае приводит к высокосимметричным структурам, в которых КЧ принимают максимально возможные значения, поскольку при этом силы электростатического притяжения, обеспечивающие существование кристалла как единого целого, достигают максимума. В то же время ковалентная связь обладает резко выраженной направленностью, благодаря чему атомы испытывают явное предпочтение к определенным типам координационного окружения вне зависимости от того, каковы другие атомы, входящие в структуру. В структурах с ковалентным типом связи КЧ атомов обычно невелики и, как правило, меньше, чем в соответствующих ионных структурах, если размеры составляющих их

ионов близки к размерам атомов рассматриваемой ковалентной структуры. Типы связи в химических соединениях хорошо коррелируют с электроотрицательностью составляющих атомов и их положением в периодической таблице. Щелочные и щелочноземельные элементы образуют структуры с доминирующим ионным типом связи (исключение составляют некоторые соединения бериллия), в особенности при соединении с наиболее электроотрицательными элементами небольшого радиуса (O_2 и F). Структуры с ковалентным типом связи наблюдаются преимущественно в соединениях небольших атомов, проявляющих высокую валентность, которые, находясь в высоких степенях окисления, обладают сильной поляризующей способностью (например, B^{+3} , Si^{+4} , P^{+5} , S^{+6} и т. Д.), а также (но реже) в соединениях больших атомов, которые, находясь в отрицательной степени окисления, легко поляризуются (например, I^{-1} , S^{-2}).

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ АТОМОВ И ИОНОВ НА СТРУКТУРУ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Влияние этого фактора проявляется по-разному у разных веществ и зависит от вида или типа кристаллической решетки.

1. Молекулярные решетки.

В узлах кристаллической решетки такого типа располагаются целые молекулы, связанные между собой слабыми силами межмолекулярного взаимодействия, и находятся на достаточно больших расстояниях друг от друга, поэтому изменение размеров атомов входящих в состав молекул оказывает очень незначительное влияние на строение твердых тел.

2. Атомные решетки.

В узлах решетки этого вида располагаются нейтральные атомы, связанные между собой ковалентной связью. Как известно длина ковалентной связи величина постоянная ($1,5 \text{ \AA}$), поэтому, несмотря на различие размеров, число атомов разных элементов будет определяться как половина длины ковалентной связи между двумя одинаковыми атомами. Это число так же будет величиной постоянной и не будет зависеть от реальных размеров этих атомов.

3. *Ионные соединения и ионные решетки.*

В узлах кристаллической решетки данного типа располагаются разноименно заряженные ионы, связанные между собой силами электростатического взаимодействия. Образование ионной связи можно представить, как результат поляризации связи ковалентной, при этом ион притягивает к себе электронную пару, увеличиваясь в размерах, а отдает – уменьшается в размерах. Это изменение в размерах можно рассчитать по формуле Сандерсона:

$$R_{\text{ион}} = R_{\text{ков.}} - B\mu,$$

где $R_{\text{ион}}$ – радиус иона, $R_{\text{ков.}}$ – радиус соответствующего атома, B – эмпирический коэффициент (табл. величина), μ – заряд иона.

Если $\mu < 0$ (анион), то $R_{\text{анион}} > R_{\text{ков.}}$;

Если $\mu > 0$ (катион), то $R_{\text{кат}} < R_{\text{ков.}}$;

В настоящее время существует две шкалы ионных радиусов и две точки зрения на природу иона: классическая – теория Полинга и современная – теория Шеннона.

- *Теория Полинга* предполагает, что ионы имеют постоянную величину. В 1927 году Полинг предположил, что в таких кристаллах, как Na^+ , F^- , K^+ , Cl^- , состоящих из изоэлектронных ионов, подобных одному и тому же инертному газу (Ne, Ar, Xe и Kr соответственно), радиусы катиона и аниона должны быть обратно пропорциональны эффективным зарядам ядра, действующим на внешние электронные оболочки. Этим путем Полинг определил «одновалентные» радиусы многих ионов, т.е. такие радиусы, которыми они обладали бы в структуре типа хлористого натрия, состоящей из одновалентных ионов. Затем он ввел поправку на сжатие в кристаллическом поле катиона или расширение аниона с зарядом z и вывел свою систему радиусов.

- По *теории Шеннона* ионы представляются в форме сферы, состоящие из двух частей: внутренней решетки сферы, в которой сосредоточен основной заряд, и внешней оболочки с низкой электронной плотностью. Причем внешняя сфера достаточно подвижна в отличие от внутренней сохраняющей неизменную форму и размер поэтому можно считать, что ионы достаточно эластичны, т.е. способны деформироваться и менять свои размеры в зависимости от ситуации.

Однако до сих пор обе теории имеют место быть и единой теории, отвечающей на вопрос «меняют ли ионы размер?», остается открытый.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ О ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ

Если кристаллическое вещество имеет две или более полиморфные модификации (например, алмаз и графит), то процесс превращения одной модификации в другую называется *фазовым переходом*.

Начнем рассмотрение теории фазовых переходов с классификации Бюргера (1961 г.), который первоначально выделил два типа фазовых превращений: реконструктивные превращения и деформационные превращения. Под *реконструктивным фазовым переходом* понимают общую реорганизацию кристаллической структуры, которая сопровождается разрывом большого количества химических связей и образованием новых связей. Так, фазовый переход графита в алмаз относится к реконструктивным, поскольку он связан с полным изменением кристаллической структуры: вместо гексагональных слоев, где атомы углерода имеют три ближайших соседа (графит), возникает трехмерный каркас, состоящий из атомов углерода, каждый из которых связан с четырьмя другими атомами углерода (алмаз).

Часто реконструктивный переход не происходит из-за кинетических затруднений. В таких случаях говорят, что фаза, не претерпевающая превращения, кинетически устойчива, хотя и термодинамически метастабильна. Классическим примером этой возможности является существование при нормальных температурах и давлении алмаза. При 25°C и 1 атм. устойчивой полиморфной модификацией углерода является графит. Однако в этих условиях из-за кинетических затруднений переход алмаз графит практически не идет. Поскольку при реконструктивном фазовом переходе происходит, как правило, заметное изменение кристаллической структуры вещества, то в этом случае симметрия и пространственные группы обеих полиморфных модификаций существенно отличаются между собой.

При *деформационных фазовых переходах* имеет место обычно не разрыв химических связей, а их искажение, которое сопровождается лишь небольшим изменением кристаллической структуры. В связи с этим деформационное фазовое превращение протекает относительно легко. Энергия активации такого процесса равна нулю или, во всяком

случае, невелика. В качестве примера рассмотрим три полиморфные модификации оксида кремния: кварц, тридимит и кристобалит. Превращения низкотемпературных модификаций этих соединений в высокотемпературные и обратно относятся к превращениям деформационного типа. В ходе фазовых превращений происходит искажение или поворот тетраэдров SiO_4 . При этом связи $\text{Si}-\text{O}$ практически не разрушаются.

Различие между реконструктивным и деформационным фазовыми переходами схематически показано на рис. 34. Превращение кристаллической структуры А в любую другую структуру неизбежно связано с разрывом химических связей между соседними атомами. Взаимные превращения В, С, D друг в друга происходят путем искажения кристаллической решетки.

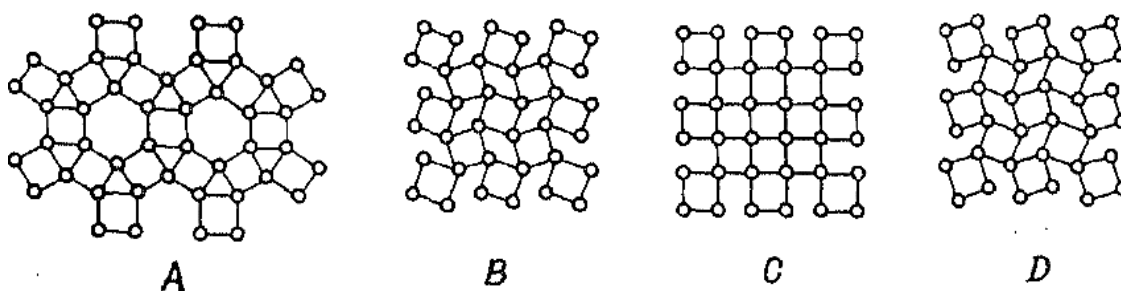


Рис. 34. Реконструктивные и деформационным фазовые переходы

Чтобы превратить кристаллическую решетку фазы А в решетку любой из фаз В, С или D, необходимо разрушить соответствующие химические связи. Этот переход будет реконструктивным. В то же время взаимные переходы фаз В, С и D друг в друга не требуют разрушения связей, а лишь слабого поворота. Такие переходы являются переходами деформационного типа.

Рассмотрим более подробную классификацию переходов по Бюргеру:

1. Переходы, затрагивающие первую координационную сферу:
 - а) реконструктивные (медленные);
 - б) за счет растяжения (быстрые);
- 2) Переходы, затрагивающие вторую координационную сферу:
 - а) реконструктивные (медленные);
 - б) деформационные (быстрые);
- 3) Переходы типа порядок–беспорядок:

- а) переходы типа замещения (медленные);
 - б) ориентационные (вращательные) (быстрые);
- 4) Превращение, связанное с характером химической связи (медленное).

Под термином *первая координационная сфера* отдельного атома понимают его ближайшее окружение (например, атомы кислорода О – это окружение атома кремния Si в тетраэдре SiO₄). Под *второй координационной сферой* подразумевают следующее после ближайшего окружение данного атома.

Превращения, затрагивающие первую координационную сферу, могут осуществляться по одному из двух механизмов:

- путем полного разрушения кристаллической решетки исходной полиморфной фазы (например, при переходе графита в алмаз);
- путем растяжения или сжатия (более легко). Пример перехода второго типа – превращение типа NaCl ↔ CsCl, которое имеет место в некоторых галогенидах щелочных металлов и аммония при высоких температурах и давлениях.

Превращения, затрагивающие вторую координационную сферу, протекают по реконструктивному механизму лишь в том случае, если при этом происходят разрыв и образование связей между атомами, находящимися в первой координационной сфере.

Переходы типа порядок – беспорядок, которые заключаются в обмене позициями атомов или ионов (т.е. переходы, идущие по механизму замещения), протекают обычно весьма медленно.

Четвертый тип фазовых переходов, согласно классификации Бюргера, охватывает переходы, при которых происходит изменение характера химической связи:

- превращение серое олово ↔ белое олово сопровождается изменением характера связи от полупроводникового типа в металлическую;
- в ходе превращений алмаз ↔ графит происходит переход диэлектрик полупроводник.

Глава 5

Типы твердых растворов, условия их образования.

Наука, занимающаяся изучением многообразия кристаллов, называется кристаллографией. Она позволяет выявить признаки единства, путем исследования свойств и строения одиночных кристаллов и кристаллических агрегатов, а также установить закономерности влияния структуры вещества на их физико-химические свойства. Кристаллография изучает протекающих в кристаллах явления, взаимодействия со средой, а также изменения, происходящие в кристалле под влиянием тех или иных факторов. Обычно кристаллографию (кристаллохимию) подразделяют на разделы:

- *геометрическая кристаллохимия*, в которой рассматриваются общие закономерности построения кристаллических веществ;
- *кристаллохимия*, изучающая внутреннее строение кристаллических веществ их структуру и зависимость строения от химического состава;
- *физическая кристаллохимия*, описывает физические свойства кристаллов: механические оптические тепловые электромагнитные в зависимости от их внутреннего строения.

ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ

Основу науки геометрической кристаллохимии составляет изучение симметрии кристаллических структур. Кристаллы это твердые тела, образованные в виде геометрически правильных многогранников, атомы которых расположены закономерно, образуя трехмерную периодическую пространственную укладку – кристаллическую решетку.

Кристаллическая решетка кристалла представляет собой сетку из регулярно повторяющихся в пространстве и параллельно размещенных узлов; в кристалле этим определяется регулярность расположения атомов. В периодической решетке перемещение всех атомов в определенном направлении приводит к точному повторению первоначальной структуры. В каждой пространственной решётке можно выделить некоторый повторяющийся элемент её структуры, или, иначе говоря, эле-

ментарную ячейку. Элементарная ячейка – фигура наименьшего размера, последовательным переносом которой можно построить весь кристалл. Пространственные, т.е. объёмные, а не плоские элементарные ячейки – это «кирпичики», прикладыванием которых друг к другу в пространстве строится кристалл. Поверхность многогранников ограничена плоскостями – *гранями*, пересекающимися по прямым линиям – *ребрам*. Точки пересечения ребер образуют *вершины*. Таким образом, для изучения кристаллов пользуются понятиями:

- *Элементарная ячейка* – элементарный параллелепипед, закономерная повторяемость которого образует пространственную решетку. Элементарная ячейка характеризуется следующими параметрами: углы (α , β , γ) между направлениями, принятыми за координатными оси (X , Y , Z) и отрезки (a , b , c) – промежутки ряда (рис. 35).

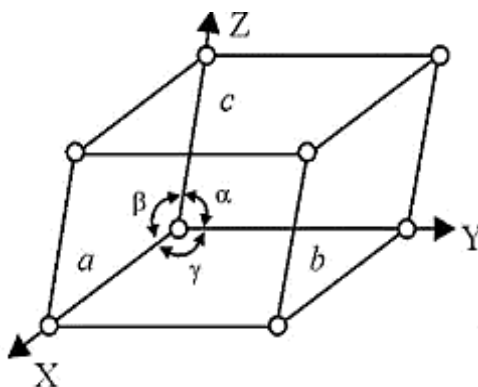


Рис. 35. Элементарная ячейка в кристалле

- *Ряд* – совокупность узлов, расположенных вдоль прямой и повторяющихся через равные промежутки. Ряды соответствуют ребрам кристаллов и отождествляются с линиями схождения двух плоских сеток (рис. 36).

- *Плоская сетка* – совокупность узлов, расположенных в одной плоскости и находящихся в вершинах параллелограммов. Данный элемент пространственной решетки соответствует граням кристаллов (рис. 36,б). Следует также отметить, что грани кристалла соответствуют таким плоским сеткам, которые имеют наибольшую ретикулярную плотность. Под ретикулярной плотностью понимается число узлов, приходящихся на единицу площади плоской сетки или единицу длины ряда пространственной решетки.

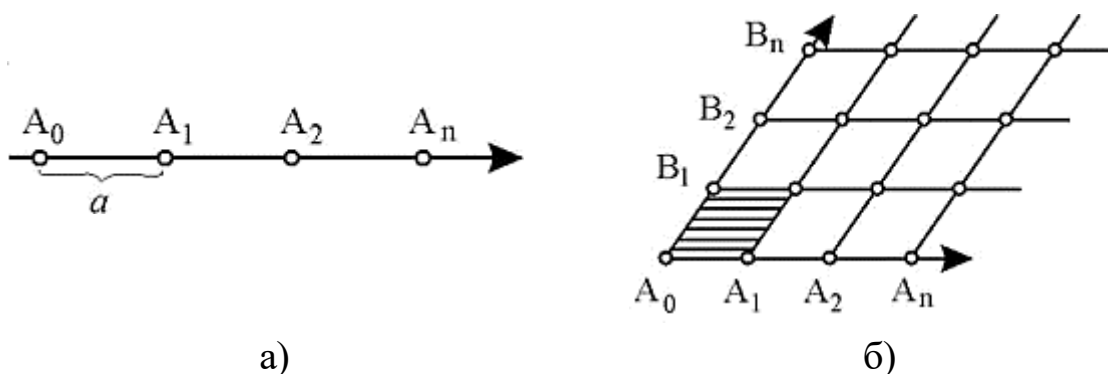


Рис. 36. Ряд пространственной решетки (узлы A_0 – A_n) в кристалле (а); плоская сетка кристалла (б)

- *Узлы* – материальные частицы, соответствующие вершинам многогранников, иными словами, это точки схождения нескольких рядов (рис. 36).
- *Пространственная решетка* представляет собой совокупность материальных частиц, расположенных в соответствующих точках бесконечного множества параллелепипедов, которые нацело заполняют пространство, будучи равными, параллельно ориентированными и смежными по целым граням (рис. 37).

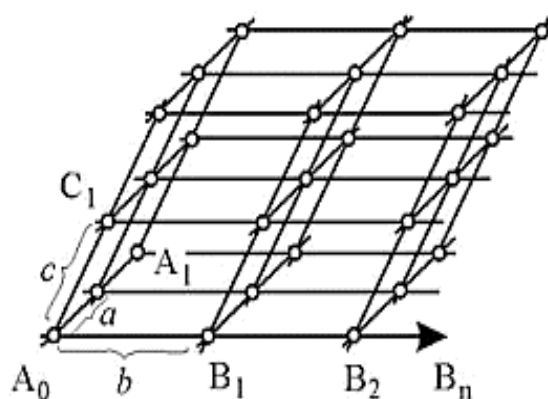


Рис. 37. Изображение пространственной решетки кристалла

Все кристаллы – симметричные тела. Понятие о симметрии – одно из наиболее обобщающих фундаментальных понятий физики и естествознания в целом – пронизывает всю кристаллографию и лежит в ее основе. Слово «симметрия» в переводе с греческого языка означает

соразмерность. Явление симметрии широко развито в царстве живой природы (лепестки и листья различных цветов и растений, крылья бабочек и птиц, наконец, человек) и в неживой природе – кристаллические многогранники. В отличие от симметричных тел живой природы, симметрия кристаллов обязана их внутренней структуре, в которой материальные частицы закономерно ориентированы. Внутренняя симметрия кристаллов, следовательно, проявляется на их внешней форме. Под *симметрией кристаллов* понимается закономерная повторяемость одинаковых граней, ребер и вершин относительно некоторых вспомогательных геометрических образов (прямая линия, плоскость, точка). Вспомогательные геометрические образы, с помощью которых обнаруживается симметрия кристалла, называются *элементами симметрии*.

ЭЛЕМЕНТЫ СИММЕТРИИ КРИСТАЛЛОВ

Атомы (ионы, молекулы), составляющие кристалл, расположены в пространстве упорядоченно; они занимают фиксированные положения в узлах трехмерной кристаллической решетки. Упорядоченность расположения атомов кристалла и означает его симметрию, которая определяет способность кристалла совмещаться самому с собой при пространственных преобразованиях системы координат. Такими преобразованиями могут быть:

- поступательное перемещение (*трансляция*);
- отражение в плоскости;
- поворот вокруг оси;
- отражение в точке (*инверсия*);
- сочетание (совместное действие) перечисленных выше преобразований.

Отражения и вращения, приводящие многогранник в совмещение с самим собой, называются *операциями симметрии*.

Элементы точечной симметрии кристаллов принято разделять на *элементы симметрии I рода*, связывающие конгруэнтно равные фигуры (греч. *congruens* – совмещающийся), т.е. фигуры, совмещающиеся при наложении (вложении) – правые с правыми, левые с левыми. К элементам симметрии I рода относятся плоскость симметрии, оси симметрии и центр симметрии. Также выделяют *элементы симметрии II*

рода, связывающие друг с другом энантиоморфные (греч. *enantios* – противоположный, *morphe* – форма), т.е. зеркально равные фигуры или их части – правые с левыми. Последние представляют собой или действующие совместно ось симметрии и перпендикулярную к этой оси плоскость симметрии (такое сочетание оси и плоскости называется *зеркально-поворотной осью симметрии*) или же действующие совместно ось симметрии и центр симметрии (это сочетание называется *инверсионной осью симметрии*). Рассмотрим более подробно точечные элементы симметрии I рода.

1) *Плоскость симметрии (P)* – это плоскость, которая делит кристалл на две зеркальные равные части (рис. 38).

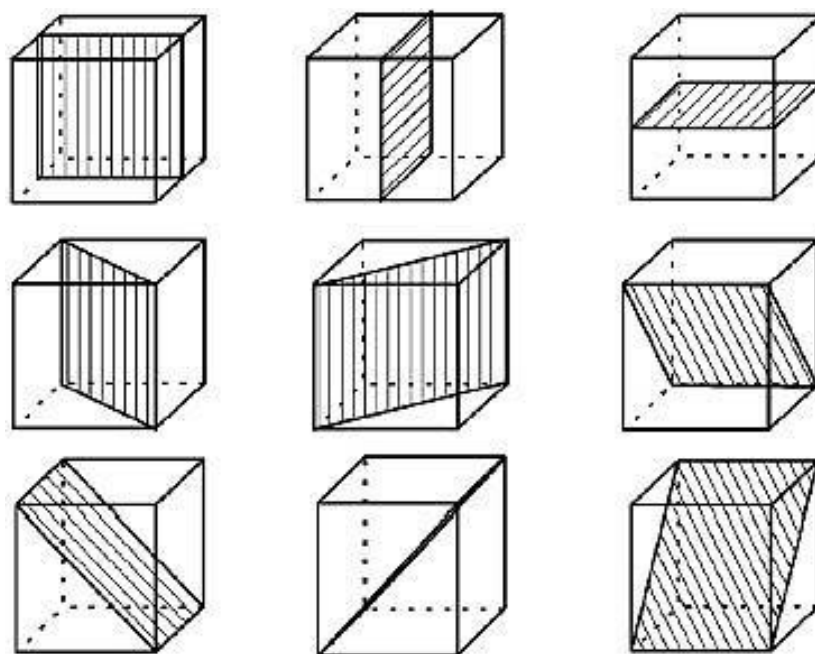


Рис. 38. Плоскости симметрии кристалла

2) *Ось симметрии (L_n)* – представляет собой воображаемую прямую, поворот относительно которой на некоторые углы кристалла как целого приводит к совмещению его самого с собой. Число совмещений, которые кристалл имеет при одном полном обороте, называется порядком оси симметрии (n) (рис. 39). Наименьший угол α , на который необходимо повернуть кристалл, чтобы он совпал с исходным положением, составляет $\alpha = 2\pi/n$. В кристаллах могут существовать

только оси симметрии порядков $n = 1; 2; 3; 4; 6$, т.е. не может быть осей симметрии пятого порядка и порядков выше шестого.

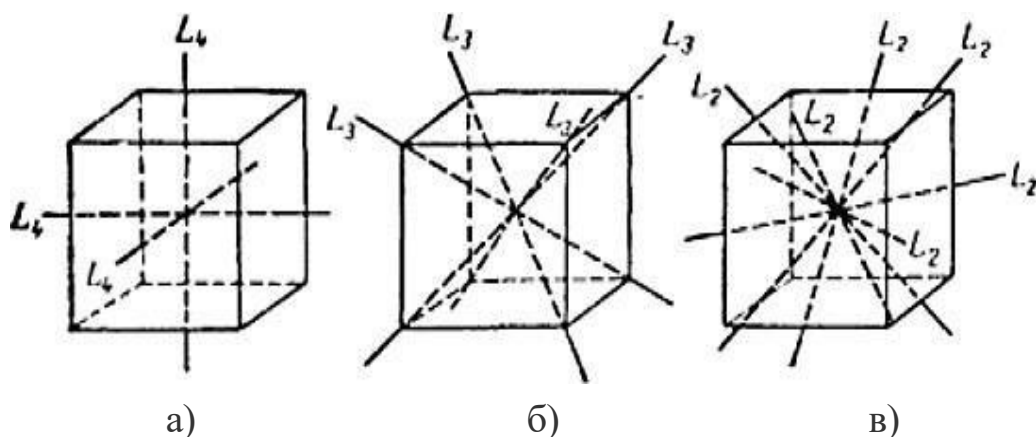


Рис. 39. Оси симметрии куба
а – три оси четвертого порядка ($3L_4$);
б – четыре оси третьего порядка ($4L_3$);
в – шесть осей второго порядка ($6L_2$)

– L_1 – ось первого порядка с элементарным углом 360° . Таким элементом симметрии обладают самые бесформенные тела, которые совмещаются при полном повороте на 360° ; это своеобразный ноль в кристаллографии, т.е. отсутствие симметрии.

– L_2 – ось второго порядка – совмещение достигается при повороте на 180° .

– L_3 – ось третьего порядка – совмещение достигается при повороте на 120° .

– L_4 – ось четвертого порядка – совмещение достигается при повороте на 90° .

– L_6 – ось шестого порядка – совмещение достигается при повороте через 60° .

Осей пятого порядка и выше шестого в кристаллах не существует.

3) *Центр симметрии (C)* – это особая точка внутри фигуры, характеризующаяся тем, что любая, проведенная через эту точку прямая по обе стороны от нее и на равных расстояниях встречаются одинаковые точки фигуры (рис. 40).

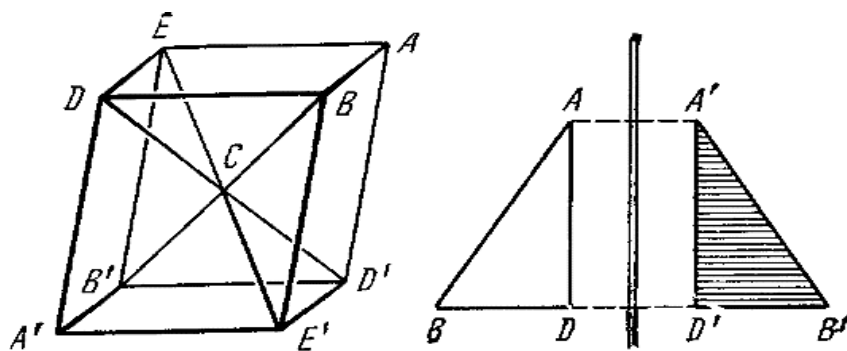


Рис.40. Фигура, обладающая центром симметрии

Рассмотренных элементов симметрии I рода оказывается недостаточно, чтобы различить все варианты симметрии кристаллов, так как по сравнению с геометрическими многогранниками симметрия кристаллов более разнообразна. Элементы симметрии II рода позволяют «различить» эти многогранники.

Инверсионной осью – это сложный элемент симметрии, позволяющий совмещать равные части фигуры путем двойной операции – поворота на определенный угол, задаваемый порядком оси, и отражения в точке на этой оси, как в центре симметрии. Обозначают инверсионную ось L_{in} . симметрии называется прямая линия, при повороте вокруг которой на некоторый определенный угол с последующим отражением в центральной точке фигуры, как в центре инверсии, фигура совмещается сама с собой (рис. 41).

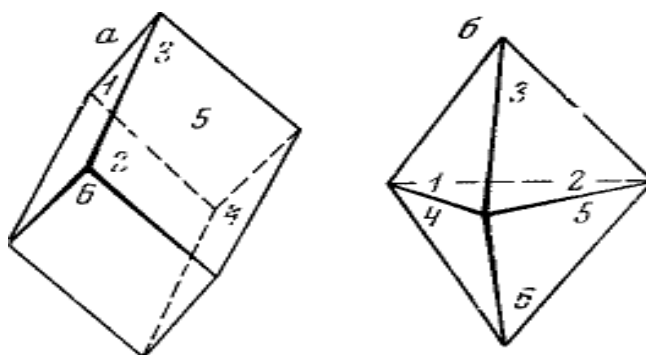


Рис. 41. Фигуры, обладающие осями симметрии:
а – шестерной зеркально-поворотной; б – шестерной инверсионной

Существуют инверсионные оси следующих порядков: первого L_{i1} , второго L_{i2} , третьего L_{i3} , четвертого L_{i4} и шестого L_{i6} . На практике

приходится иметь дело лишь с инверсионными осями четвертого и шестого порядков.

Зеркально-поворотные оси воспринимаются несколько легче инверсионных, их легче определить на моделях, поэтому при изучении внешней формы кристаллов ими часто пользуются. Инверсионными же осями удобно пользоваться при изучении атомной теории структуры кристаллов и базирующийся на ней кристаллохимии.

Перечисленные элементы симметрии (P , L_n , C) в кристаллических многогранниках наблюдаются либо в отдельных, либо в определенных комбинациях, которые строго ограничены и математически доказаны. Взаимное расположение элементов симметрии в кристаллах не может быть произвольным. На основании наличия у кристалла тех или иных элементов симметрии его относят к определенному классу (виду) симметрии, которые представлены 32 видами.

ПРАВИЛА СОЧЕТАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ СИММЕТРИИ

Существует ряд правил, позволяющих строго математически вывести все возможные сочетания элементов симметрии.

Правило 1. Ось симметрии L_6 может присутствовать в кристаллах только в единственном числе. Наличие второй L_6 невозможно, так как ее присутствие неизбежно повлечет за собой повторение ее шесть раз и как следствие будет семь осей. В результате в процессе вращения многих x осей L_6 образуется шар.

Правило 2. Если перпендикулярно плоскости симметрии проходит ось симметрии четного порядка, то точка пересечения оси и плоскости является центром симметрии (рис. 42).

Правило 3. Если в кристалле есть несколько осей L_3 , то их число должно быть равно 4.

Правило 4. Ось L_4 присутствует в кристалле в единственном числе, либо в числе трех взаимно перпендикулярных осей.

Правило 5. При наличии трех осей L_4 и четырех осей L_3 обязательно присутствие $6L_2$.

Правило 6. При наличии в кристалле $4L_3$ обязательно присутствует либо $3L_2$, либо $3L_4$, перпендикулярных граням куба.

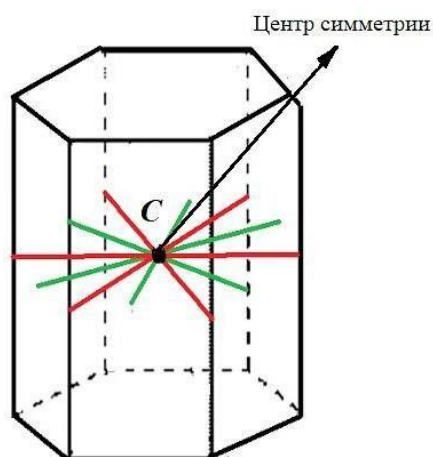


Рис. 42. Правильная призма L_66L_2

Правило 7. Если в кристалле есть только одна L и одна P , то они обязательно взаимно перпендикулярны.

Правило 8. При наличии в кристалле оси симметрии и проходящих через нее плоскостей симметрии, их число определяется порядком оси. При этом инверсионные оси симметрии могут также присутствовать в кристалле либо в единственном числе, либо в комбинации с осями L_2 , перпендикулярными к ним, и плоскостям симметрии, проходящих через инверсионную ось.

Правило 9. Плоскость симметрии и перпендикулярная ее ось симметрии четного ряда, обуславливает появление центра инверсии. Любое сочетание двух из указанных элементов симметрии вызывает обязательное появление третьего элемента симметрии, так сочетание P и C определяет четную L , ось четного порядка и C дают P , перпендикулярную данной оси.

Определим все элементы симметрии куба и составим общую формулу (рис. 43).

Итак, в кубе имеется

- центр инверсии C ;
- Три оси четвертого порядка – $3L_4$, проходящие через середины граней куба;
- четыре оси третьего порядка – $4L_3$, проходящие через вершины куба;

– шесть осей второго порядка – $6L_2$, проходящие через середины ребер куба;

– девять плоскостей симметрии – P .

Из всего вышесказанного можно вывести *формулу симметрии* для куба: $3L_4 4L_3 6L_2 9PC$.

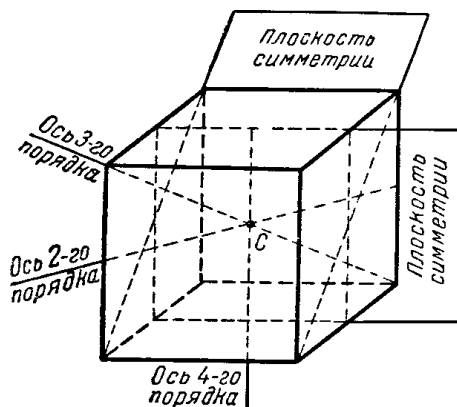


Рис. 43. Элементы симметрии куба

ЗАКОНЫ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

Существуют два основных закона геометрической кристаллографии: закон постоянства углов, открытый в 1669 году на кристаллах кварца (горного хрусталя) датчанином Н.Стеноном (и с этого открытия по существу началась история научной кристаллографии), и закон рациональных отношений параметров («закон целых чисел»), установленный великим французским кристаллографом Р.-Ж. Гаюи в 1784 году. Рассмотрим подробнее каждый из них.

Закон постоянства углов.

Когда кристалл растет, частицы выстраиваются в закономерные и симметричные ряды, сетки, решетки. Грани кристаллических многогранников соответствуют плоскостям, составленным из материальных частиц, ребра кристалла – линиям пересечения этих плоскостей, т.е. рядам материальных частиц. Центры тяжести частиц могут образовывать плоские сетки и ряды решетки. Очевидно, любой ряд в структуре соответствует возможному ребру кристалла, а любая плоскость – возможной грани кристалла. Кристалл растет так, что частицы вещества из

окружающей среды отлагаются на его гранях. Грани нарастают параллельно самим себе. Меняются площади граней, их форма. Какие-то грани могут вытесняться соседними и зарастать, но взаимный наклон граней остается неизменным. Поэтому углы между гранями тоже остаются постоянными. В этом заключается первый количественный закон кристаллографии, открытый Нильсом Стеноном, – закон **постоянства углов**: *во всех кристаллах данного вещества при одинаковых условиях углы между соответствующими гранями кристаллов постоянны.*

Реальные кристаллы природных минералов часто приобретают в процессе роста искаженную форму. Так, например, из-за различий в скорости роста граней однотипные грани могут иметь разную конфигурацию и величину. В связи с этим углам между гранями в кристаллографии придается более важное значение, чем форме и размерам граней.

Так, например, у различных кристаллов кварца, изображенных на рис. 44, величина углов между гранями a и b , b и c независимо от формы этих граней всегда сохраняет постоянное значение, поскольку грани кристалла представляют собой плоские сетки пространственной решетки кристалла. Так как углы наклона соответственных сеток относительно друг друга постоянны, то постоянны и углы между гранями кристалла ($\angle ab = 141^\circ 47'$, $\angle ac = 113^\circ 08'$, $\angle bc = 120^\circ$ и т.д.).

Закон постоянства двугранных углов применим только к одним и тем же полиморфным (аллотропным) модификациям вещества. Значения двугранных углов в кристаллах различных модификаций отличаются.

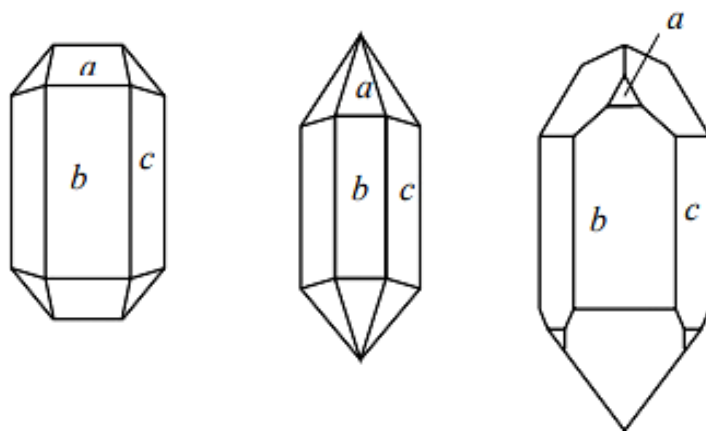


Рис. 44. Иллюстрация закона постоянства углов на примере различных по форме кристаллов кварца

Закон рациональных отношений параметров. Символы граней.

Второму закону подчиняется как симметричные, так и асимметричные кристаллы. Закон рациональности отношений параметров утверждает, что *все грани кристалла отсекают на кристаллографических осях отрезки, длины которых либо бесконечны (если грань параллельна оси), либо же относятся к длинам единичных отрезков (отсекаемых на тех же осях единичной гранью) как небольшие целые числа.* Учитывая данный закон, можно определить положение любой грани внутри кристалла в пространстве. С этой целью внутри кристалла необходимо провести кристаллографические оси, пересекающиеся в центре. При наличии элементов симметрии кристаллографические оси совпадают с направлением осей симметрии или нормальными к плоскостям симметрии. При их отсутствии кристаллографические оси совпадают с направлениями ребер кристалла. Таким образом, **закон рациональности отношений параметров** («закон целых чисел») может быть сформулирован так: *отношение отрезков (параметров), отсекаемых гранью кристалла на трех координатных осях, равно отношению целых и взаимно простых чисел, при условии, что эти параметры измерены особыми единицами для каждой из осей.* За единицы измерения должны быть взяты параметры некоторой другой грани кристалла. Грань, параметры которой приняты за единицы измерения параметров остальных граней, называется *единичной гранью*.

Для вывода закона рассмотрим дипирамиду, изображенную на рис. 45. Грань ABC сдвинута параллельно самой себе так, чтобы один из параметров совпал для обеих граней $Ob = OB$. Из сформулированного закона следует, что если измерить отрезок (параметр) OA параметром Oa , OB – параметром Ob и OC – параметром Oc и взять их отношения $OA/Oa:OB, Ob:OC/Oc$, то оно будет равно отношению простых целых:

$$\frac{OA}{Oa} : \frac{OB}{Ob} : \frac{OC}{Oc} = h : k : l$$

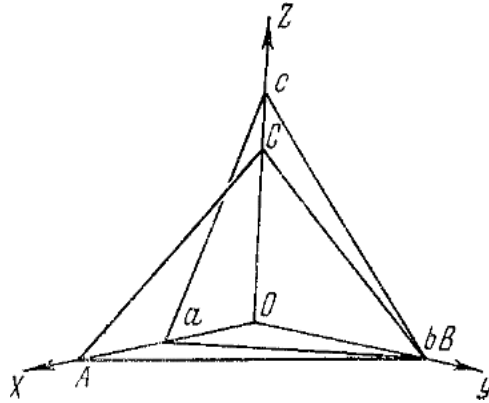


Рис. 45. Положение граней двух дипирамид относительно координатных осей

Числа h, k, l являются целыми числами и называются *индексами плоскости* или *индексами Миллера*. За единицу принят период кристаллической решетки. Эти индексы – величины, обратные длине отрезков, измеряемых в осевых единицах, т.е. величина, обратная длине отрезка, отсекаемого плоскостью по осям X, Y, Z .

h – символ, соответствующий оси X

k – символ, соответствующий оси Y

l – символ, соответствующий оси Z

Индексы, написанные подряд и заключенные в круглые скобки – (hkl) , называют *символом плоскости*. Символом (hkl) характеризуется вся совокупность параллельных плоскостей.

На рис. 46 приведены наиболее важные плоскости кубического кристалла и их индексы.

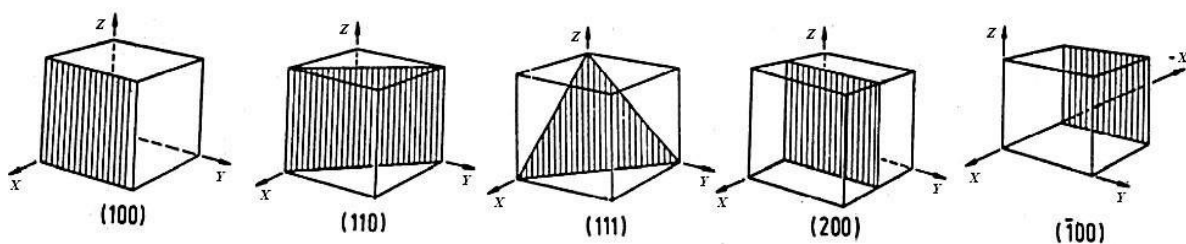


Рис. 46. Индексы плоскостей в кубическом кристалле

Если плоскость параллельна одной из осей, например, X или Y , то точка ее пересечения с осью находится в бесконечности. Тогда величина, обратная бесконечности, будет равно 0 и индекс, соответственно

равен 0. Если плоскость делит период решетки пополам, т.е. отсекает отрезок, равный $1/2$, то величина индекса будет равна 2. Для кристаллов с гексагональной сингонией используется систем из четырех координатных осей. В этом случае применяют расширенные индексы Миллера-Бравэ: h, k, i, l .

Рассмотрим пример (рис. 47). Пусть плоскость отсекает на осях координат отрезки $[400]$, $[010]$, $[020]$. Возьмем обратные величины этих отрезков – $1/4$, $1/1$, $1/2$ и умножим эти числа на 4, чтобы получить наименьшие целые значения (142). Это и будут индексы Миллера для этой системы плоскостей. Причем все плоскости параллельные этой плоскости и проходящие через узлы кристаллической решетки будут описываться этой тройкой индексов. Эти плоскости будут различаться только порядковым номером плоскости

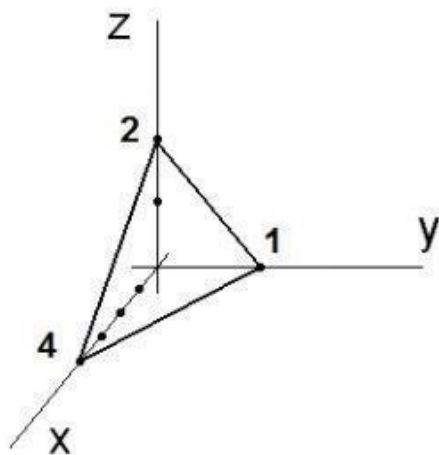


Рис. 47. Определение индексов Миллера

Совокупность индексов граней – это *символ грани*, в общем виде записывается как hkl .

В кристаллографии для определения положения грани в пространстве берется не прямое отношение целых чисел, например:

$$\frac{OA}{Oa} : \frac{OB}{Ob} : \frac{OC}{Oc} = 8:4:3$$

а обратное

$$\frac{1}{OA/Oa} : \frac{1}{OB/Ob} : \frac{1}{OC/Oc} = \frac{1}{8} : \frac{1}{4} : \frac{1}{3}$$

или в общем виде

$$\frac{1}{OA/Oa} : \frac{1}{OB/Ob} : \frac{1}{OC/Oc} = \bar{h} : \bar{k} : \bar{l}$$

Если грань отсекает отрицательные направления кристаллографических осей, то символ грани $(\bar{h} \bar{k} \bar{l})$ или например, $(h\bar{k}l)$, как показано на рис. 48.

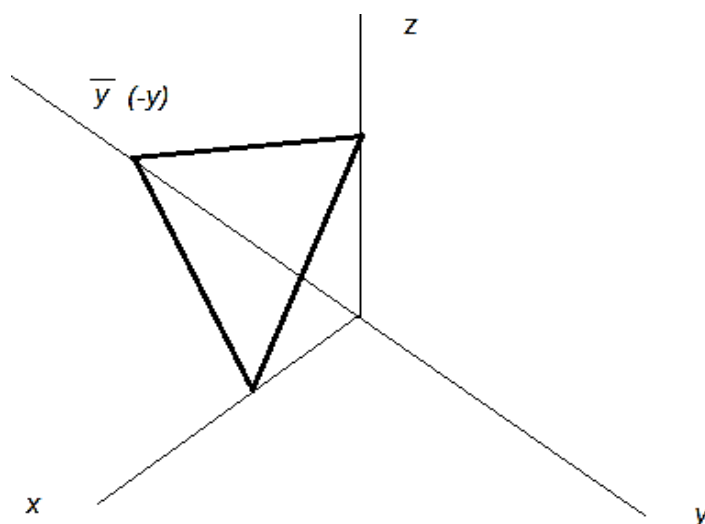


Рис. 48. Наличие отрицательной кристаллографической оси в кристалле, где $h = X$, $k = Y$, $l = Z$

Каждая из этих величин называется *индексом символа грани* по данной координатной оси, а совокупность трех индексов – *символом грани*. Он обозначается в круглых скобках без знаков между индексами, например (368). Если индекс двухзначное число, то он отделяется точками, например (10.2.3). Эта запись означает, что по оси X индекс равен 10, по оси Y индекс равен 2, а по Z – 3. Обратные величины в кристаллографической символике приняты вследствие того, что для граней, параллельным одной или двум координатным осям, индексами

символа будут нули, а не бесконечности, что гораздо удобнее при проведении математических операций.

Для нахождения символа той или иной грани кристалла, надо:

- выбрать координатные оси и единичную грань
- определить величины отрезков, отсекаемых на осях X , Y и Z исковой гранью;
- измерить эти отрезки соответствующими отрезками единичной грани;
- взять отношения, обратные найденным, и привести их к целым числам.

Полученные величины будут являться индексами символа данной грани.

Каждая грань простой формы получает свой символ, отличающийся от символа другой грани той же простой формы переменной индексов символа по осям и знаками. Числовые значения индексов символа для всей простой формы остаются одними и теми же.

Положение любой грани в пространстве можно определить тремя целыми числами, если за координатные оси принять направление трёх не параллельных рёбер кристалла и одну из граней в качестве единичной (масштабной). Тогда:

1. Единичная грань всегда имеет символ (111) , независимо от того равные или неравные отрезки она отсекает на координатных осях
2. В символе грани, параллельной одной из координатных осей, индекс, соответствующий этой оси равен 0.
3. Над символом грани, пересекающей отрицательное направление координатной оси, ставят знак минус.
4. Чем больший отрезок отсекает грань на координатной оси, тем меньший символ ей соответствует.

Так, на рис. 49 показаны куб и октаэдр с обозначением символов каждой грани, в нижней части рисунка даны их стереографические проекции.

Шесть граней куба имеют следующие символы: (100) , (010) , (001) , $(\bar{1}00)$, $(0\bar{1}0)$, $(00\bar{1})$. Если желательно символом показать всю простую форму, то символ ставится в фигурные скобки. Так, символ куба будет $\{100\}$. Под этим символом подразумеваются все шесть вышена-

писанных символов. Символом октаэдра будет $\{111\}$. Под этим символом подразумеваются все его восемь граней: (111) , $(1\bar{1}1)$, $(\bar{1}11)$, $(\bar{1}\bar{1}1)$, $(11\bar{1})$, $(\bar{1}1\bar{1})$, $(1\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$.

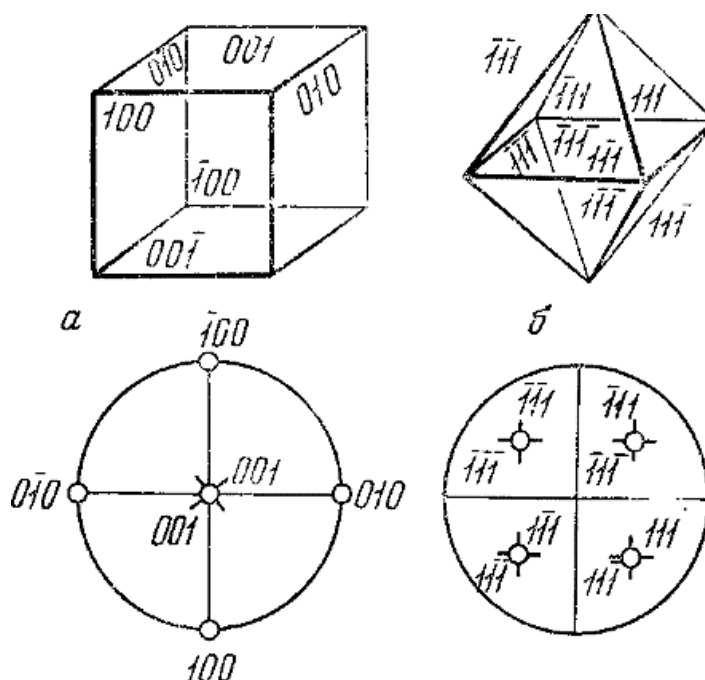


Рис. 49. Кристаллографические символы куба (а) и октаэдра (б)

КЛАССЫ И СИНГОНИИ КРИСТАЛЛОВ

Произведение, или взаимодействие, двух симметрических операций порождает третью — результирующую — операцию, а следовательно, элемент симметрии. Рассмотрев все взаимодействия элементов симметрии данного кристалла, можно получить полную совокупность симметрических операций — *группу симметрии* (или класс). Вывод групп симметрии впервые был осуществлен в 1826 г. немецким кристаллографом М. Л. Франкенгеймом, независимо от него в 1830 г. немецким минералогом И. Ф. Гесселем. Но лишь в 1867 г. петербургский академик А. В. Гадолин осуществил их строгий математический вывод и показал, что существует всего 32 класса симметрии, полностью описывающие все возможные для кристаллов комбинации элементов симметрии.

Иными словами, все кристаллы, обладающие одинаковым набором элементов системы, относятся к одному виду или *классу симметрии*. В результате сочетания элементов симметрии и получено 32 *класса*. В кристаллических многогранниках также присутствуют повторяющиеся направления, которые называются *единичными*. Повторяющиеся в кристалле направления, связанные элементами симметрии, называются *симметрично равными*. Присутствие единичных и симметрично равных направлений определяется совокупностью элементов симметрии. В кристаллах элементы симметрии находятся во взаимосвязи. Благодаря зависимости одних элементов симметрии от других, взаимные сочетания их ограничены. Поэтому установлено, что возможны только 32 комбинации различных элементов симметрии, или 32 кристаллографических класса, или вида симметрии. Виды симметрии, в которых имеются только главные оси, названы *примитивными*. Если в видах симметрии присутствует и центр симметрии, они называются *центральными*. При наличии плоскости говорят о *планальном* виде симметрии, если имеются только оси – *аксиальный* вид симметрии. Максимальное количество возможных осей и плоскостей дает наименование *планаксиального* вида симметрии. В случае присутствия инверсионных осей говорят об *инверсионно-примитивном* или *инверсионно-планальном* видах симметрии.

При определении кристаллов или их моделей следует иметь в виду, что найденная комбинация элементов симметрии должна соответствовать определенному виду симметрии или точечной группе симметрии, которых, как уже говорилось выше, 32 группы. Группы симметрии, операции которых оставляют хотя бы одну точку пространства на месте, называются *точечными группами симметрии*. Точечные группы, обладающие сходными элементами симметрии, составляют *сингонии*, которые по числу единичных направлений объединены в категории. Иными словами, *сингония* – это группа видов симметрии, обладающих одним или несколькими одинаковыми элементами симметрии и имеющих одинаковое расположение кристаллографических осей. В кристаллографии существует семь сингоний:

- | | |
|-----------------|-------------------|
| 1. Триклинная | |
| 2. Моноклинная | 5. Тетрагональная |
| 3. Ромбическая | 6. Гексагональная |
| 4. Тригональная | 7. Кубическая |

Сингонии в зависимости от числа единичных направлений делятся на три категории: низшая, средняя и высшая. Распределение сингоний по категориям отражено в табл. 7.

Таблица 7. Категории и сингонии

Категория	Сингонии
высшая	кубическая
средняя	гексагональная
	тетрагональная
	тригональная
низшая	ромбическая
	моноклинная
	триклинная

Вид симметрии зависит от внутреннего строения кристаллов, которое определяется формой элементарной ячейки и ее параметрами. Именно с этим связано название различных сингоний, например, триклинная сингония – три угла между ребрами этой элементарной ячейки косые, «клино» по-гречески наклонять.

Для обозначения операций и групп симметрии применяются две системы: алгебраическая и кристаллографическая. Алгебраическую систему Шенфлиса используют как правило в молекулярной физике, квантовой химии и спектроскопии. В кристаллографии, в теории дифракции и в физике твердого тела применяется международная система обозначений, или система Германа-Могена.

Символика точечных групп симметрии, предложенная немецким математиком А. Шенфлисом, позволяет одной буквой с соответствующим нижним индексом не только охарактеризовать весь набор элементов симметрии конкретной точечной группы, но и объединить родственные группы в отдельные семейства (рис. 50).

- 1) Циклические группы – группы с единственным особым направлением, представленным поворотной осью симметрии, – обозначаются буквой C , с нижним цифровым индексом n , соответствующим порядку этой оси (например, $C_4 = L_4$, $C_1 = L_1$).

- 2) Группы симметрии с побочными (горизонтальными) – перпендикулярными главному направлению – осями 2-го порядка обозначаются D_n , где нижний индекс n соответствует не только порядку главной поворотной оси, но и количеству побочных осей 2-го порядка (например $D_2 = 3L_2$).
- 3) Группы с единственной инверсионной осью симметрии сопровождаются нижним индексом i , например $C_{3i} = I_3$. Если же инверсионной оси предпочитают ее зеркальный эквивалент, то группа с такими осями обозначается S_n
- 4) Для обозначения зеркальных плоскостей симметрии Шенфлис ввел дополнительные подстрочные буквенные индексы:
 - v (от нем. vertical – вертикальный) – для плоскостей, расположенных вдоль единственной или главной оси симметрии, которая всегда мыслится вертикальной;
 - h (от нем. horizontal – горизонтальный) – для плоскости, перпендикулярной к главной оси симметрии;
 - d – для вертикальных плоскостей симметрии, делящих пополам угол между побочными осями 2-го порядка;
 - s (от нем. spiegel – зеркало) – для плоскости неопределенной ориентации, т.е. не фиксированной ввиду отсутствия в группе иных элементов симметрии.

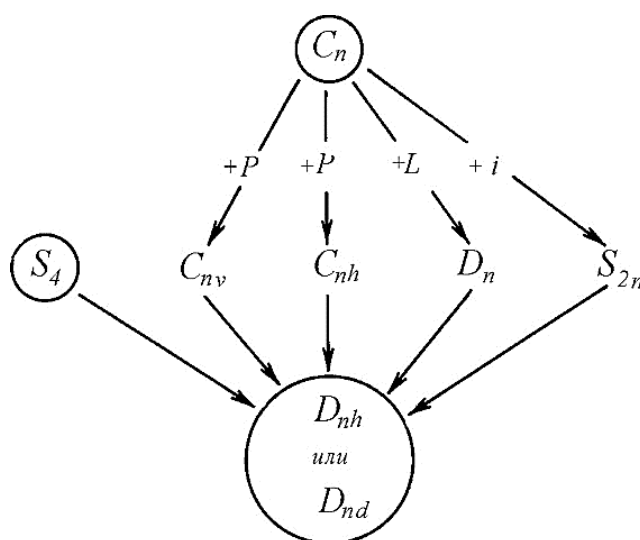


Рис. 50. Символика Шенфлиса

Обозначение операции симметрии по Шенфлису:

e – тождественное преобразование;

C_n – собственное вращение на угол $\varphi=360^\circ/n$ по часовой стрелке;

S_n – несобственное вращение на угол $\varphi=360^\circ/n$;

σ – отражение в плоскости ($\sigma = S_1$);

i – инверсия координат $(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z)$, или $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$ ($i = S_2$).

В кристаллографии вместо знака «минус» перед координатой обычно ставят черточку над соответствующим символом или числом. Тождественное преобразование иногда называют «поворотом на 360° » (такой поворот с самосовмещением вокруг произвольно выбранной оси возможен для любой фигуры) и обозначают $C_1 (= e)$.

В символике Шёнфлиса удобно записывать произведения операций симметрии.

Переход от учебной символики Бравэ к символам Шенфлиса предполагает владение правилами взаимодействия элементов симметрии. Важно, что единственную (или главную) ось Шенфлиса всегда мыслил вертикальной.

Формула симметрии, составленная из символов Шенфлиса, с одной стороны, содержит избыточную информацию об элементах симметрии, а с другой стороны в ней нет никаких указаний на взаимное расположение элементов симметрии. Поэтому в кристаллографии получили распространение так называемые международные обозначения или символы Германа-Могена. Международные обозначения содержат до трех символов, обозначающих основные (или так называемые порождающие элементы симметрии), порядок записи которых определяет их взаимное расположение. Не вошедшие в международное обозначение элементы симметрии легко могут быть найдены при помощи правил сочетания элементов симметрии. В качестве символов, записываемых в международные обозначения, используются символы, обозначающие как отдельные элементы симметрии, так и их сочетания, а именно:

n – ось симметрии ($n = 1, 2, 3, 4, 6$);

$\bar{n}$ – инверсионная ось симметрии ($\bar{n} = 3, 4, 6$);

m – плоскость симметрии;

nm – ось симметрии порядка n и плоскость симметрии m , направленная вдоль оси (продольная плоскость симметрии);

n/m – ось симметрии порядка n и плоскость симметрии m , направленная перпендикулярно оси (поперечная плоскость симметрии);

n_2 – ось симметрии порядка n и плоскость симметрии m , направленная перпендикулярно оси (поперечная плоскость симметрии);

$(n/m)m = n/mm$ – ось симметрии порядка n , плоскость симметрии m , направленная перпендикулярно оси (поперечная плоскость симметрии), а также n продольных плоскостей симметрии (направленных вдоль оси симметрии C_n).

Однако, стоит заметить, что смысл символов международных обозначений различен для различных кристаллографических сигнаний. В приложение выведена таблица с символами международных обозначений для различных сингоний кристаллов.

С помощью символов Германа-Могена можно передать и симметрию пространственной группы. Для этого элементы симметрии соответствующего класса точечной симметрии заменяются элементами симметрии пространственной группы, а также вводится буквенное обозначение соответствующей трансляционной группы (типа решетки Бравэ).

Обозначение пространственных групп, т.е. совокупности всех возможных элементов симметрии кристаллической структуры, с помощью символов Германа-Могена (символов международных обозначений) проводят в следующем порядке:

– первой буквой обозначается тип решетки: P, R, C, F, I ;

– далее следуют символы операций симметрии:

$1, 2, 3, 4, 6$ – поворотные оси;

$2_1, 3_1, 3_2, 4_1, 4_2, 4_3, 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$ – винтовые оси;

m – зеркальная плоскость симметрии;

a, b, c, n, d – плоскости скользящего отражения.

Важно отметить, что символ Германа-Могена может иметь различное написание в зависимости от ориентации системы координат. Поэтому в литературе очень часто рядом с символом Германа-Могена приводится символ Шенфлиса (табл. 8).

Таблица 8. Преобразование симметрии и обозначения

Обозначения		Преобразование
Шёнфлиса	Германа – Могена	
E	1	Тождественное преобразование объекта
C_n	n	Поворот на угол $2\pi/n$. Ось с максимальным значением n называют главной осью (порядка n)
C_2', U_2	2	Поворот на угол π вокруг оси второго порядка, перпендикулярной главной оси
σ_h	$1/m$	Зеркальное отражение относительно плоскости, перпендикулярной главной оси
σ_v	m	Зеркальное отражение относительно плоскости, содержащей главную ось
σ_d	m	Зеркальное отражение относительно плоскости, содержащей главную ось и делящей пополам угол между двумя осями, перпендикулярными или наклонными к главной оси
S_n	$n/m = \bar{n}$	Зеркальное отражение относительно плоскости, перпендикулярной оси вращения C_n
$I = S_2$	$\bar{2}$	Инверсия относительно начала координат (центр симметрии)

В данном учебном пособии для наглядности используется Символика Шёнфлиса.

Сингония высшей категории. В этой сингонии кристаллизуются наиболее симметричные кристаллы: алмаз, пирит, галенит, золото и др. (рис. 51). В кубической сингонии присутствует более одной оси симметрии выше второго порядка, т.е. L_3 или L_4 . Кристаллы кубической сингонии обязательно должны иметь четыре оси третьего порядка $4L_3$. Кроме того, могут быть три взаимно перпендикулярные оси (простые или инверсионные) четвертого порядка ($3L_4$) или три оси второго порядка ($3L_2$). При этом все три оси имеют равную длину и расположены перпендикулярно друг другу. Максимальное количество элементов симметрии в кубической сингонии может быть выражено формулой $3L_4 4L_3 6L_2 9PC$. Кристаллы, относящиеся к высшей сингонии равномерно развиты по всем направлениям, фигуру можно вписать в шар. Такая форма называется *изометричной*, т.е. развита примерно одинаково во всех направлениях, а кристаллы являются изотропными (в т. ч. оптически изотропными).

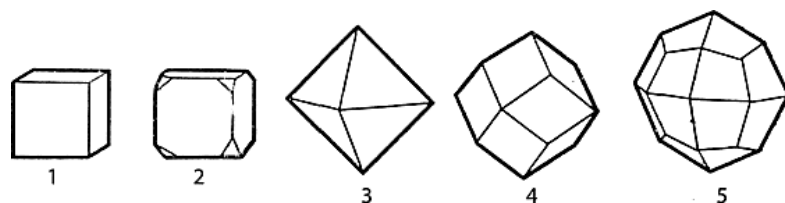


Рис. 51. Примеры кристаллов кубической сингонии:

1 – куб (пирит, торианит, галенит, флюорит); 2 – кубооктаэдр (галенит); 3 – октаэдр (золото, хромит, магнетит, шпинель); 4 – ромбододекаэдр (золото, гранат, магнетит); 5 – тетрагон-триоктаэдр (гранат, лейцит)

Сингонии средней категории. Данная группа объединяет кристаллы, обладающие только одной осью симметрии выше второго порядка (с осями L_6 , L_4 , L_3). Эта ось является особой, свойства кристалла вдоль и поперёк неё резко различаются. К средней категории относятся гексагональная, тетрагональная и тригональная сингонии. *Гексагональная* сингония характеризуется наличием одной оси симметрии шестого порядка L_6 . Максимальное количество элементов симметрии может быть следующим: L_6L_27PC . Кристаллы гексагональной сингонии образуют призмы, пирамиды, дипирамиды и др. (рис. 52). В гексагональной сингонии кристаллизуются апатит, нефелин, берилл и другие минералы. Такие кристаллы в сечении имеют шестиугольник.

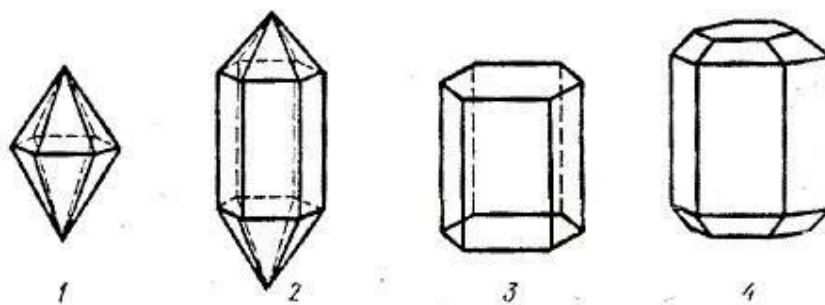


Рис. 52. Кристаллы средней гексагональной сингонии:

1 – гексагональная дипирамида (кварц, корунд); 2 – комбинация призмы и дипирамиды (кварц); 3 – гексагональная призма (берилл, апатит); 4 – комбинация призмы с дипирамидой и пинакоидом (apatит)

Обычно у кристаллов *тетрагональной* сингонии есть квадратное поперечное сечение и одно единичное направление, совпадающее с L_4 . *Единичным направлением* называют единственное, неповторяющееся какими-либо операциями симметрии данной группы направление в

кристалле. Максимальная симметрия для этой сингонии характеризуется формулой L_44L_25PC . К тетрагональной сингонии относятся касситерит (оловянный камень), халькопирит (медный колчедан), циркон и другие минералы (рис. 53).

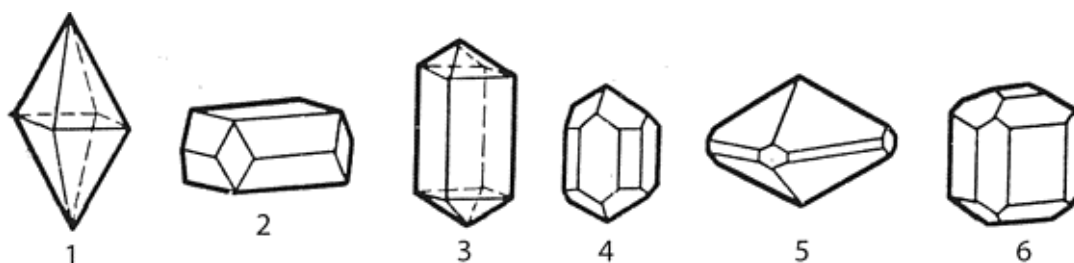


Рис. 53. Примеры кристаллов тетрагональной сингонии:

1 – тетрагональная дипирамида (циркон, ксенотим); 2 – анатаз; 3 – комбинация тетрагональной призмы с тетрагональной дипирамидой (циркон, брукит); 4 – комбинация дипирамиды и двух призм (ксенотим, рутил, циркон); 5 – комбинация двух призм с дипирамидой (везувиан, циркон); 6 – комбинация двух тетрагональных призм и дипирамиды с пинакоидом (везувиан).

Общим элементом симметрии для кристаллов *тригональной* сингонии является ось третьего порядка L_3 . Наибольшее количество элементов симметрии выражается формулой L_33L_23PC . В данной сингонии кристаллизуются кварц, кальцит, корунд и др. Кристаллы тригональной сингонии в сечении имеют треугольник.

Сингонии низшей категории.

Кристаллы, в которых совсем отсутствуют оси симметрии высшего наименования и могут присутствовать только оси второго порядка L_2 или их нет совсем, относятся к сингониям низшей категории. Кристаллы низшей категории наименее симметричны и обладают ярко выраженной анизотропией. Этой категории принадлежат ромбическая, моноклиновая и триклинная сингонии. Ромбическая сингония имеет несколько осей второго порядка L_2 или несколько плоскостей симметрии P . Общим элементом симметрии является $3L_2$ или $L_2, 2P$. Единичных направлений три. Кристаллы в ромбической сингонии в сечении имеют ромб.

В моноклиновой сингонии каждый элемент симметрии присутствует в кристалле в единственном числе. При этом единичных направлений много. Общим элементом симметрии является L_2 или P .

В триклинической сингонии из всех элементов симметрии может присутствовать только центр C . Все направления в кристалле единичные.

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ КООРДИНАТ. ПРАВИЛО КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ УСТАНОВКИ КРИСТАЛЛА

Процесс выбора кристаллографических осей единичной грани кристалла и его ориентации в пространстве по отношению кристаллографическим осям принято называть *установка кристалла*.

Классификация кристаллов по сингониям определяется выбором кристаллографической системы координат, или, иначе говоря, элементарной ячейки кристалла. Разделение кристаллов на категории и сингонии дано в приложении, а на рис. 54 приведены формы примитивных элементарных ячеек, соответствующих семи сингониям.

В кристаллографии пользоваться одной, наиболее распространенной в геометрии, декартовой системой неудобно, так как прямоугольная система координат с одинаковыми масштабами по осям не позволяет достаточно полно отразить симметрию кристалла. В кристаллографии используется такая система координат, в которой координатные оси совмещены с особыми направлениями в кристалле, т.е. осями симметрии и(или) нормальными к плоскостям симметрии. При отсутствии или недостаточном их количестве (т.е. меньше трех) координатные оси выбираются по действительным или возможным ребрам кристалла. Полная характеристика координатной системы предполагает не только знание угловых характеристик, но и знание степени эквивалентности тех особых направлений, вдоль которых выбраны координатные оси. Условно эквивалентность координатных направлений можно показать в виде единичных векторов – масштабов a , b , c – по соответствующим координатным осям X , Y , Z . В результате на основе степени эквивалентности координатных направлений все 32 класса симметрии можно разделить на три группы – три категории кристаллов.

Как упоминалось выше, сингонии делятся на высшую, среднюю и низшую категории. В высшей категории имеется одна сингония – кубическая. Это единственная сингония, симметрии которой отвечает

обычная декартова система координат: $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; элементарная ячейка – куб. У кристаллов кубической сингонии обязательно есть четыре оси третьего порядка, расположенные как пространственные диагонали куба.

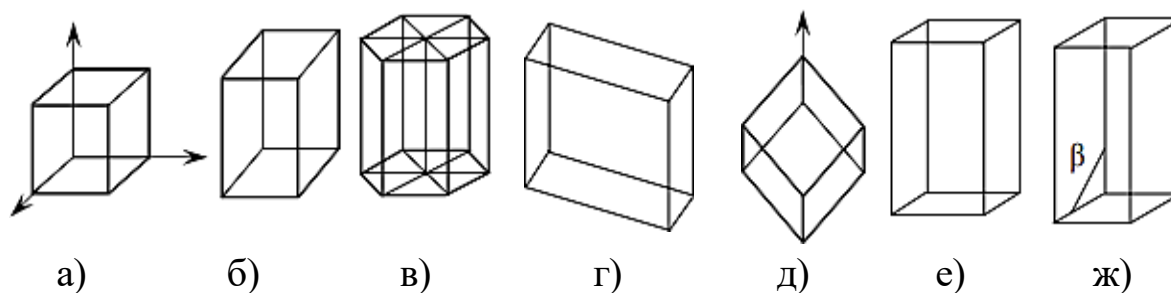


Рис. 54. Формы примитивных ячеек семи сингоний: а – кубическая, б – тетрагональная, в – гексагональная и тригональная (три примитивные ячейки вместе составляют шестигранную призму), г – триклинная, д – ромбоэдрическая, е – ромбическая, ж – моноклиная

Средняя категория сингоний.

1. Тригональная сингония имеет главную ось симметрии или третьего порядка (L_3) или инверсионную ось симметрии третьего порядка (L_3). В этом случае $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$.

2. Главная ось симметрии в тетрагональной сингонии или четвертого порядка (L_4) или инверсионная ось симметрии четвертого порядка (L_4 или L_{i4}). Три оси расположены перпендикулярно друг другу, две из них имеют одинаковую длины, а третья (главная ось) либо короче, либо длиннее, т.е. $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

3. В гексагональной сингонии главной осью симметрии является или шестого порядка (L_6) или инверсионная ось симметрии шестого порядка (L_6 или L_{i6}). Третья и четвертая оси расположены наклонно к плоскости, имеют равную длину и пересекаются под углом 120° . Четвертая ось, отличающаяся от все по размеру, расположена перпендикулярно. И оси и углы по расположению аналогичны тригональной сингонии, но элементы симметрии весьма разнообразны. Таким образом, $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$.

Таким образом, симметрия кристаллов средней категории описывается группами с единственной осью высшего порядка Главная ось

симметрии в этих трех сингониях всегда принимается за ось Z , ориентируя его вертикально. Две другие оси – X и Y – выбирают в плоскости, перпендикулярной главной оси, по осям второго порядка или нормальям к плоскостям. Так как X , Y здесь одинаковы ($a = b$), поэтому метрика кристаллов средней категории характеризуется отношением c/a , которое является *материальной константой вещества*. Если же горизонтальных особых направлений в кристалле нет, то координатные оси выбирают по ребрам. Угол γ между осями X и Y определяется порядком главной оси и равен 90° в случае присутствия оси четвертого порядка (L_4). Особое замечание нужно сделать о гексагональной и тригональной сингониях. Для них применяют одинаковую систему координат: единственная ось (L_3) или (L_3) (тригональная); (L_6) или (L_6) (гексагональная) принимается за ось Z , составляют между собой угол $\gamma = 120^\circ$. По симметрии удобно добавлять к ним четвертую координатную ось U , тоже расположенную в плоскости, перпендикулярной оси Z и под углом 120° к X и Y (рис. 55).

Низшая категория сингоний.

1. Ромбической (орторомбической) сингонии соответствует прямоугольная система координат, но осевые отрезки неодинаковы, причем обязательно условие $c < a < b$, следовательно, $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Элементарная ячейка – «кирпичик». Оси координат проходят вдоль осей второго порядка или перпендикулярны к плоскостям симметрии.

2. В моноклинной сингонии примитивная ячейка – параллелепипед с одним косым углом, т.е. $a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$. В кристаллах моноклинной сингонии имеется одно особое направление, вдоль которого выбирается одна из координатных осей. Две другие располагаются в плоскости, перпендикулярной особому направлению, и выбираются по возможным или действительным ребрам кристалла. Ось Y (особое направление) может быть расположена как вдоль оси второго порядка, так и быть перпендикулярной плоскости симметрии P . Оси X , Y расположены в плоскости, перпендикулярной оси Z , но их взаимное расположение и угол между ними не заданы симметрией кристалла. Они выбираются по ребрам кристалла.

В триклинной сингонии ($a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$) примитивная ячейка самая несимметричная, т. е. либо в кристалле вообще нет эле-

ментов симметрии, либо есть только центр инверсии – C . Все оси координат не заданы элементами симметрии, а выбираются по ребрам кристалла при обязательном условии $c < a < b$.

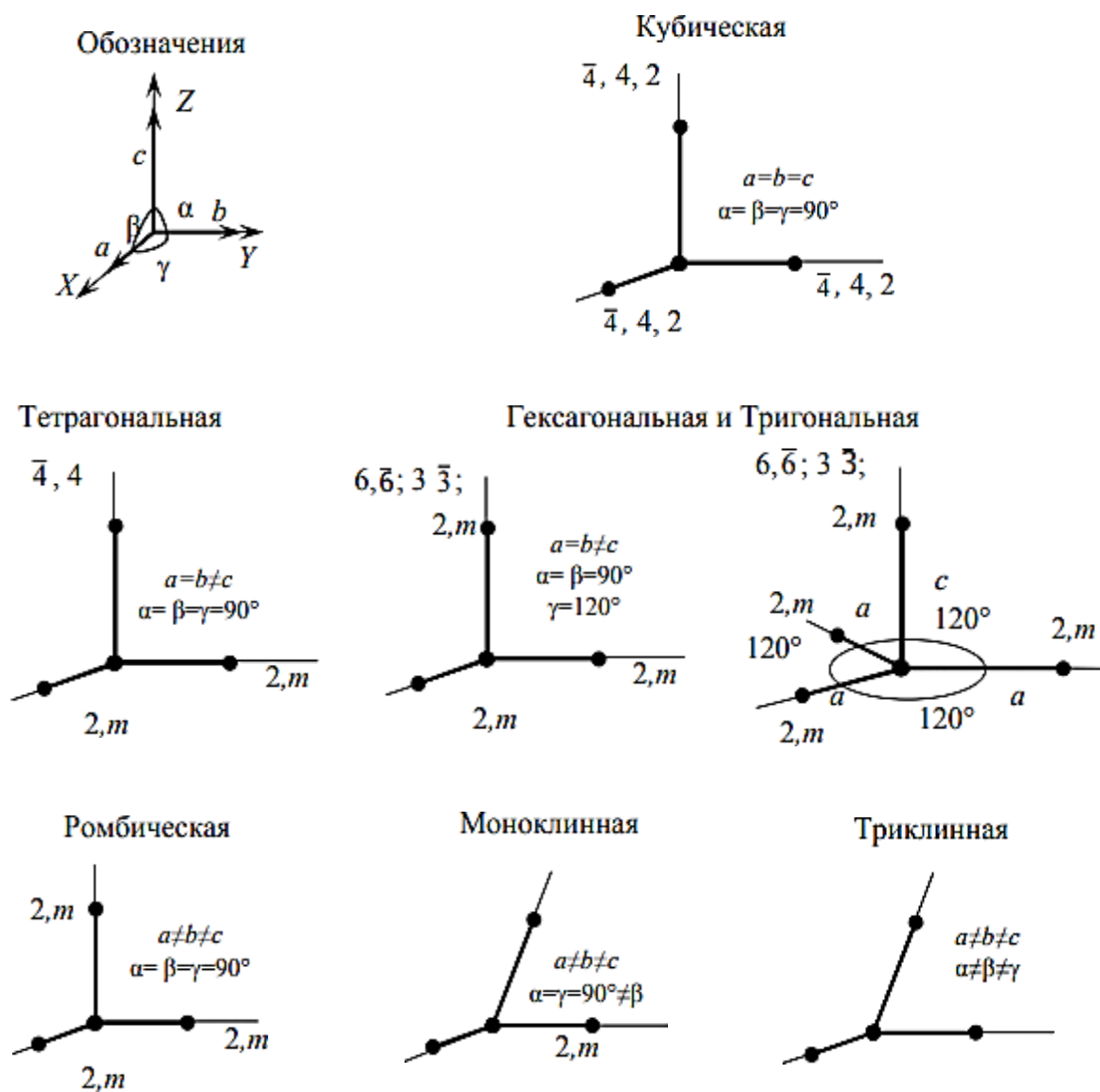


Рис.55. Кристаллографические системы координат и правила установки кристаллов

Для каждой сингонии надо знать установленный условный порядок расположения осей координат – так называемые правила кристаллографической установки, что от расположения осей зависят кристаллографические индексы. Если изменить установку, придется менять индексы всех плоскостей и направлений кристалла. Для того чтобы

разные исследователи могли описывать кристалл одинаковыми символами, введены *правила кристаллографической установки*.

Установка кристалла – это выбор координатных или кристаллографических осей. В отличие от кристаллофизической системы координат, которая является прямоугольной, кристаллографическая система в общем виде является косоугольной, а в тригональной и гексагональной сингонии принята даже четырехосная система.

Существует две *теоремы*.

1. Оси симметрии L_2 , L_3 , L_4 , L_6 , L_{i4} , L_{i6} совпадают с рядами пространственной решетки и, следовательно, являются действительными или возможными ребрами кристалла.

Следствие из первой теоремы: кристаллографические оси можно совмещать с осями симметрии, так как они являются действительными или возможными ребрами кристалла. *Ребро многогранника* – это ряд пространственной решетки.

2. Нормали к плоскостям симметрии совпадают с рядами пространственной решетки и, следовательно, являются действительными или возможными ребрами кристалла.

Следствие из второй теоремы: кристаллографические оси можно совмещать с нормальными к плоскостям симметрии, так как они являются действительными или возможными ребрами кристалла.

При установке кристаллов следует руководствоваться следующими условиями:

1) координатные оси можно совмещать с осями симметрии L_2 , L_3 , L_4 , L_6 , L_{i4} , L_{i6} ;

2) координатные оси можно совмещать, когда нет или мало осей симметрии, с нормальными к плоскостям симметрии;

3) координатные оси при отсутствии элементов симметрии или их недостаточном количестве, что характерно для триклинной и моноклинной сингоний, можно совмещать с осями наиболее развитых зон или, что то же самое, параллельно ребрам кристаллов.

Глава 6

Дефекты кристаллической структуры: точечные, линейные, двумерные.

Структурная кристаллография изучает строение кристаллов, при этом необходимо понимать, что внутреннее строение подчиняется всем законам симметрии. Рентгеноструктурный анализ доказал, что все кристаллы состоят из материальных частиц, которые геометрически правильно расположены в пространстве. Этим они и отличаются от аморфных тел, где степень упаковки очень мала.

Обратимся к истории. Для завершения геометрической картины строения кристалла оставалось сделать еще один очень важный шаг, и он был сделан в конце прошлого века в работах Е. С. Федорова, который в 1890 г. открыл строго математическим путем все возможные сочетания элементов симметрии в пространстве. Годом позже в Германии опубликовал свой вывод пространственных групп А. Шенфлис. Предшественником этих ученых был Л. Зонке, который в 1879 г. ввел понятие о правильных системах точек, которое прочно вошло в теоретическую кристаллографию. Под *правильной системой точек* понимают такие связанные операциями симметрии точки, каждая из которых одинаковым образом окружена в пространстве всеми остальными. Он нашел 65 пространственных групп симметрии для таких систем. Решение Зонке оказалось неполным, что и отметили Федоров и Шенфлис. Они приступили к выводу своих пространственных групп. Оба вывода привели к знаменитым *230 пространственным группам симметрии*, которые исчерпывают все варианты сочетания элементов симметрии в кристаллическом пространстве. При этом 32 вида симметрии конечных кристаллических фигур (кристаллических многогранников) есть не что иное, как подгруппа, состоящая из точечных групп симметрии. Их можно получить из пространственных групп исключением из набора элементов симметрии операций переноса, т.е. трансляций, винтовых осей и плоскостей скользящего отражения.

Для построения пространственной решетки достаточно задать в пространстве четыре точки O, A, B, C так, чтобы на одной прямой было не больше двух точек, а в одной плоскости – не больше трех. Другие

точки, или *узлы решетки*, получим из данных параллельными переносами их по направлениям OX , OY , OZ на расстояния OA , OB , OC (рис. 56). Следовательно, *решетка есть бесконечное, трехмерное периодическое образование*.

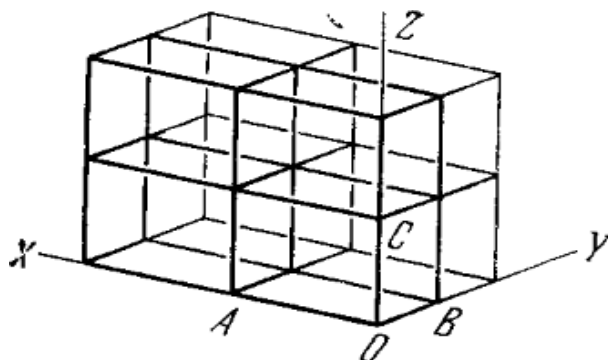


Рис. 56. Принцип построения пространственной решетки

Совокупность узлов, расположенных на прямой, определяемой двумя произвольными узлами решетки, называется *рядом*, расстояние между ближайшими точками ряда – *параметром ряда*. Плоскости, определяемые тремя произвольными узлами, не лежащими на одной прямой, называются *сетками*; а параллелограммы, построенные по узлам сетки, – *петлями*; параллелепипеды, вершины которых заняты узлами решетки, – *ячейками решетки*. Ячейка называется *примитивной*, или *простой*, если узлы решетки располагаются только в вершинах ячейки, и *сложной*, если узлы решетки содержатся также где-либо внутри или на поверхности ячейки. В одной и той же решетке можно выбрать различными способами бесконечное множество примитивных ячеек, отличающихся друг от друга по величине ребер и углам между ними. Объем примитивной ячейки, однако, не зависит от ее формы и является величиной постоянной для данной решетки, так как он представляет собой тот объем, который приходится на один узел решетки.

Пространственную решетку можно представлять себе либо как бесконечную систему узлов, либо как бесконечную систему параллелепипедов, целиком заполняющих пространство. Оба представления не вполне эквивалентны друг другу; в частности, симметрия системы параллелепипедов неправильно отражает истинную симметрию гексагональных кристаллов, чего нельзя сказать о системе

узлов. Вследствие строгой периодичности кристалла во всех трех измерениях одинаковые материальные частицы структурные элементы закономерно повторяются. Эта повторяемость схематически может быть описана при помощи *трансляций* – симметрических преобразований, характеризующих параллельный перенос всей структуры. Элементом симметрии, отвечающим новому симметрическому преобразованию, будет *ось трансляции*. Для точной характеристики периодичности кристалла необходимо указать направление трансляций и их величину. Совокупность всех трансляций в кристаллической структуре составляет *трансляционную группу*, называемую иначе *группой переносов*, или *кристаллической решеткой*.

Исходя из идеи о периодическом расположении центров масс сферических материальных частиц в кристаллическом веществе, О. Бравэ в 1848 г. показал, что все многообразие кристаллических структур можно описать с помощью 14 типов решеток, отличающихся формами элементарных ячеек и симметрией и подразделяющихся на 7 кристаллографических сингоний. Эти решетки были названы решетками Бравэ.

Каждая *решетка Бравэ* – это группа трансляций, характеризующих расположение материальных частиц в пространстве. Любую кристаллическую структуру можно представить с помощью одной из 14 решеток Бравэ.

Для выбора *ячейки Бравэ* используют три условия:

1) симметрия элементарной ячейки должна соответствовать симметрии кристалла, точнее, наиболее высокой симметрии (т.е. голоэдри) той сингонии, к которой относится кристалл. Ребра элементарной ячейки должны быть трансляциями решетки;

2) элементарная ячейка должна содержать максимально возможное число прямых углов или равных углов и равных ребер;

3) элементарная ячейка должна иметь минимальный объем.

Эти условия должны выполняться последовательно, т. е. при выборе ячейки первое условие важнее второго, а второе важнее третьего. Для примера рассмотрим, как выбирается плоская элементарная ячейка в плоской сетке, показанной на рис. 57.

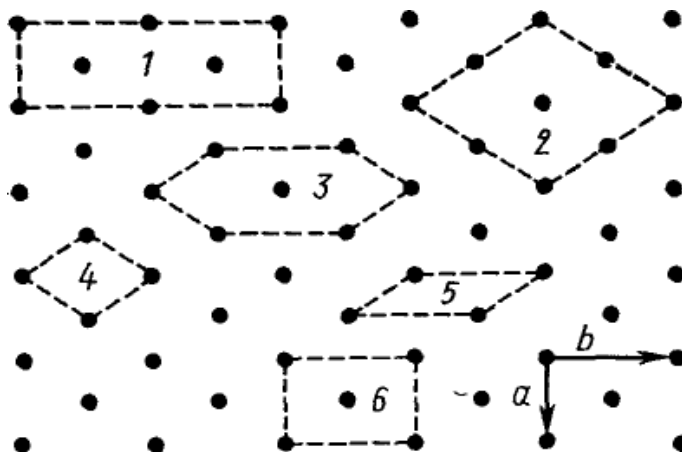


Рис. 57. Варианты плоских элементарных ячеек Бравэ в плоской сетке

Итак, ячейка 5 – наименьшая по площади, но она не соответствует симметрии сетки (нет ни одной плоскости симметрии) и у нее нет прямых углов. Ячейки 2, 3, 4 соответствуют симметрии сетки, но у них нет прямых углов (хотя это условие можно удовлетворить при другом выборе) и они не удовлетворяют условию минимума площади (кроме ячейки 4), поэтому их нельзя принять за элементарные. Ячейки 1 и 6 удовлетворяют симметрии сетки, имеют максимально возможное число прямых углов, однако ячейка 1 не удовлетворяет условию минимума площади. Таким образом, используя последовательно три условия выбора элементарной ячейки, выбираем для плоской сетки ячейку 6.

Таким образом, по характеру взаимного расположения основных трансляций или узлов все кристаллические решетки разбиваются по Бравэ на четыре типа:

1. примитивные;
2. базоцентрированные;
3. объемно–центрированные;
4. гранецентрированные.

Примитивные ячейки Бравэ – это те основные ячейки, по которым были характеризованы сингонии кристалла.

Например, в гексагональной сингонии за примитивную элементарную ячейку принимают призму. Для тригональной сингонии примитивной элементарной ячейкой, удовлетворяющей условиям Бравэ, является ромбоэдр (R), у которого $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

Координатные ребра ромбоэдра образуют одинаковые косые углы с главной осью симметрии. Поэтому тригональную систему называют также *ромбоэдрической*.

При определенных соотношениях между $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ выгоднее пользоваться не примитивными, а сложными решетками, так как они лучше отражают симметрию структуры.

Итак, если в элементарной ячейке решетки содержится только один атом, то решетка называется простой, в противном случае – сложной. Иными словами, кристаллическая решетка является простой, если ее элементарная ячейка может быть выбрана так, чтобы она содержала один атом.

Сложная двумерная кристаллическая решетка (квадратная сетка), состоящая из атомов двух типов – A и B , изображена на рис. 58, где атом A локализован в узле кристаллической решетки, а атом B смещен относительно первого на величину $\frac{1}{2}(a_1 + a_2)$.

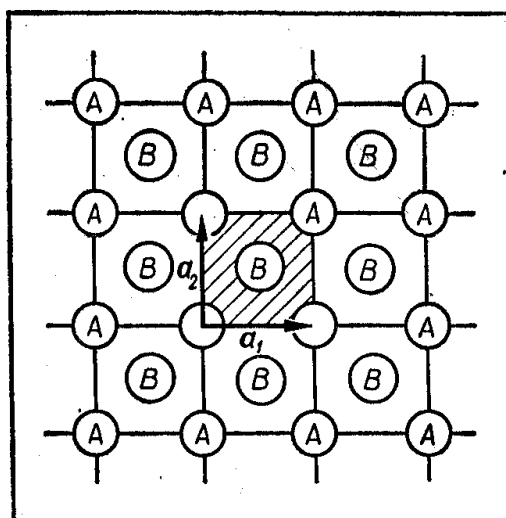


Рис. 58. Двухмерная сложная квадратная решетка

Положения атомов A и B внутри элементарной ячейки определяются векторами:

$$X_A = 0 \quad X_B = \frac{1}{2}(a_1 + a_2).$$

Задав тип атомов A и B и векторы, мы задали основу, т.е. *базис* сложной кристаллической решетки. В общем случае, когда в элементарной ячейке имеется несколько атомов, следует вместе с указанием их типов задать и соответствующее количество базисных

векторов. Базис вместе с векторами основных трансляций полностью определяет положение всех атомов кристалла.

В трехмерной кристаллической решетке пространственным расположением атомов, напоминающим рис. 58, обладает решетка поваренной соли NaCl (рис. 59).

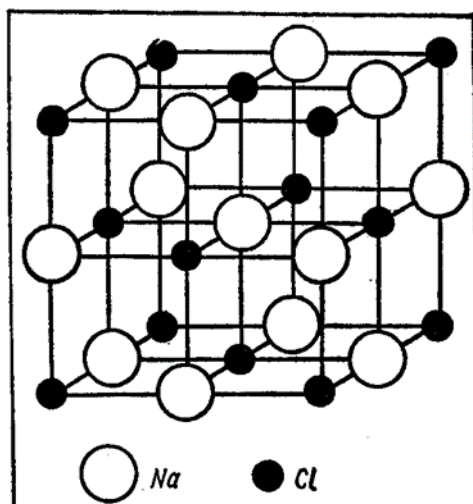


Рис. 59. Схема структуры кристалла NaCl

Разница между простой и сложной решетками, состоящими из атомов одного типа, наглядно может быть проиллюстрирована на следующем примере плоской решетки. Рассмотрим весьма симметричную плоскую решетку, атомы которой расположены в вершинах правильных шестиугольников (рис. 60,а), а также решетку, отличающуюся от первой тем, что в центрах шестиугольников также находятся атомы (рис. 60,б).



Рис. 60. Гексагональная двухмерная решетка и ее элементарная ячейка (заштрихована): а – сложная, б – простая

Легко убедиться, что первая решетка является сложной, а вторая – простой. Это становится ясным после рассмотрения элементарных ячеек обеих решеток.

Трехмерным примером обсуждаемой ситуации могут служить гексагональные решетки. Простая гексагональная кристаллическая решетка имеет структуру, получающуюся наложением изображенных на рис. 61,б атомных слоев так, что атомы «по вертикали» оказываются друг над другом. Полное представление о взаимном расположении атомов в такой решетке дает правильная шестигранная призма (рис. 61,а), каждая вершина и центры оснований которой заняты узлами кристаллической решетки.

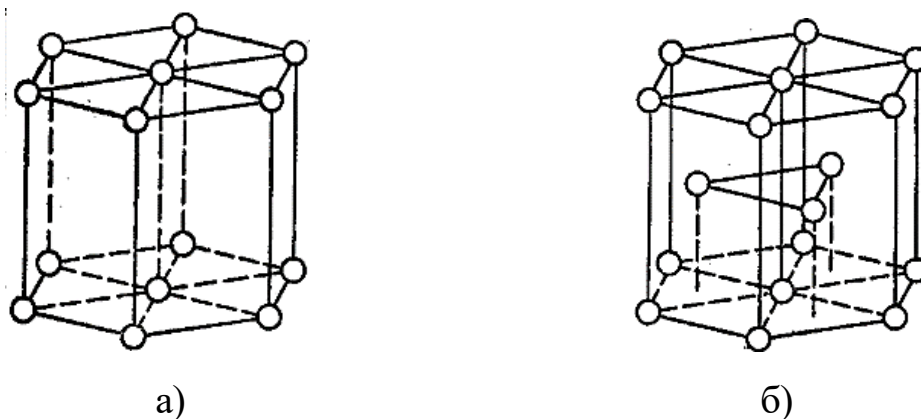


Рис. 61. Гексагональная трехмерная решетка:
а – простая; б – плотноупакованная

Плотнупакованная гексагональная решетка обладает структурой, представленной на рис. 61,б, и является сложной решеткой. Плотнупакованная гексагональная решетка тоже может быть скомпонована из атомных слоев типа изображенных на рис. 60,б. Однако соседние (по вертикали) слои смещены таким образом, что друг над другом располагаются атомы в первом, третьем, пятом и т. д. слоях, а атом второго, четвертого и т. д. слоев оказывается находящимся над центром правильного треугольника, образованного тройкой атомов первого слоя (рис. 62). Имеется определенное внешнее сходство между гексагональной сеткой на рис. 60, а и сеткой проекций на рис. 62.

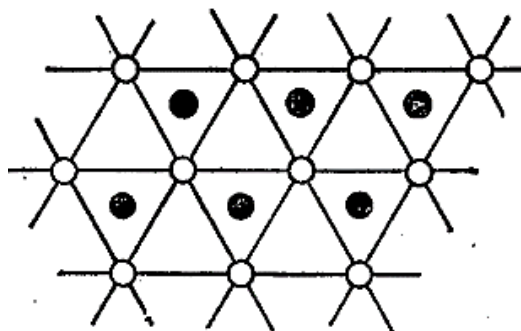


Рис. 62. Проекция атомов в чередующихся слоях на базисную плоскость гексагональной решетки

Кажущееся формальным различие между простой и сложной решетками влечет за собой отличие существенных физических свойств соответствующих кристаллов. Кристаллы с простой и сложной решетками по ряду свойств качественно отличаются. Так, например, колебания сложной решетки обладают некоторыми особенностями, принципиально отличающими их от колебаний простой решетки.

7.1. ФОРМЫ КРИСТАЛЛОВ

Для описания внешнего облика кристаллов пользуются понятием *простая форма*. Простой формой называется многогранник, который может быть получен из одной грани с помощью элементов симметрии. Простые формы могут быть *общими* и *частными* в зависимости от того, как расположена исходная грань по отношению к элементам симметрии. Если она расположена косо, т.е. в общем положении, то и простая форма, полученная из нее, будет общей. Если же исходная форма расположена параллельно или перпендикулярно к элементам симметрии, то получается простая форма (рис. 63).

Так, например, основание пирамиды является частной простой формой, так как эта грань перпендикулярна L_2 и обеим плоскостям симметрии, и вращение вокруг L_2 дает совмещение ее самой с собой. Эта частная простая форма состоит из одной грани и называется *монокристаллом*.

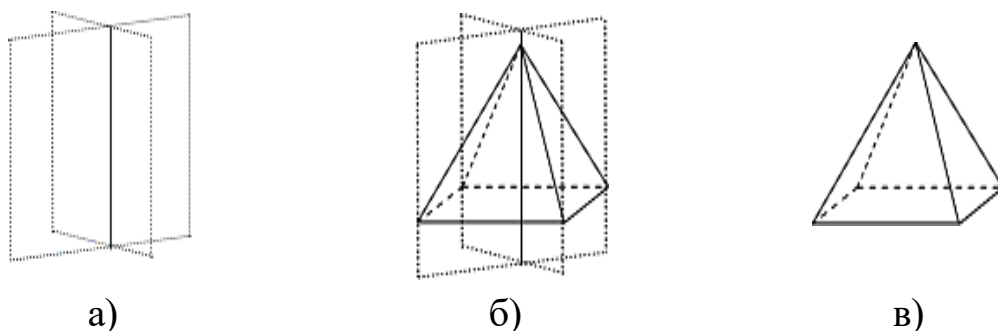


Рис. 63. Получение простой формы из одной грани с помощью элементов симметрии: а – элементы симметрии в пространстве, б – получение ромбической пирамиды, в – комбинация ромбической пирамиды с моноэдром

Название простых форм, как правило, происходит от греческих слов:

<i>гония</i>	– угол	1	– моно
<i>пинакое</i>	– доска	2	– ди
<i>эдра</i>	– грань	3	– три
<i>клинос</i>	– наклонный	4	– тетра
<i>скаленос</i>	– косой, неровный	5	– пента
<i>трапезос</i>	– четырехугольник	6	– гекса
<i>морфо</i>	– форма, образ, вид	7	– гепта
<i>геми</i>	– половина	8	– окта
		10	– дека
		12	– додека

Простые формы могут быть как замыкающими целиком пространство (*закрытые* формы), так и *открытыми*, не замыкающими пространство со всех сторон. Одна открытая простая форма замкнутого многогранника образовать не может. Кристалл в этих случаях огранен гранями нескольких простых форм, составляющих комбинацию простых форм. Но разнообразие простых форм не бесконечно, так как число сочетаний элементов симметрии это конечное число (существует лишь 32 вида симметрии), а расположение граней в кристалле относительно элементов симметрии также ограничено, то перебирая 32 вида симметрии и различные способы расположения граней, можно

выделить 47 простых кристаллографических форм. В низших сингониях существуют только 7 простых форм (рис. 64).

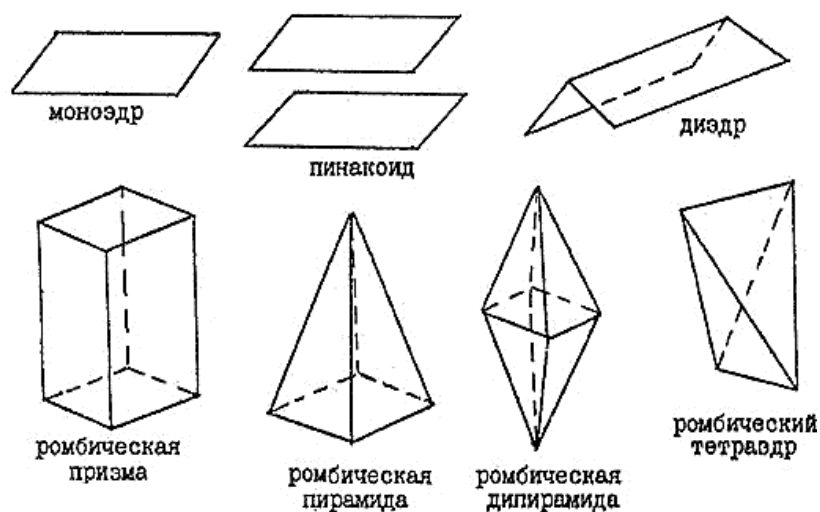


Рис. 64. Простые формы низшей категории кристаллов

В сингониях средней категории встречается многообразие простых форм (рис. 65):

- призмы разного рода, когда все грани простой формы располагаются параллельно друг относительно друга и относительно оси симметрии высшего порядка (рис. 65);
- пирамиды, когда все грани сходятся в одной точке – вершине, и дипирамиды (рис. 67);
- трапецоэдры, у которых грань простой формы представляют как четырехугольник, а не треугольник, как в дипирамидах; в трапецоэдрах пояс ребер граней не лежит на одной прямой, в отличие от дипирамид (рис. 68);
- два скаленоэдра (дитригональный и тетрагональный);
- ромбоэдр.

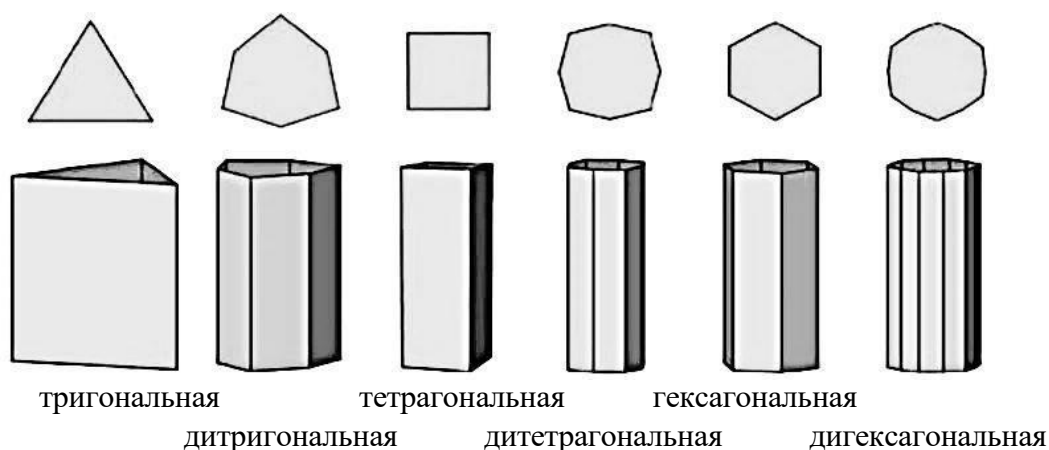


Рис. 65. Простые формы средней категории сингонии и их сечения

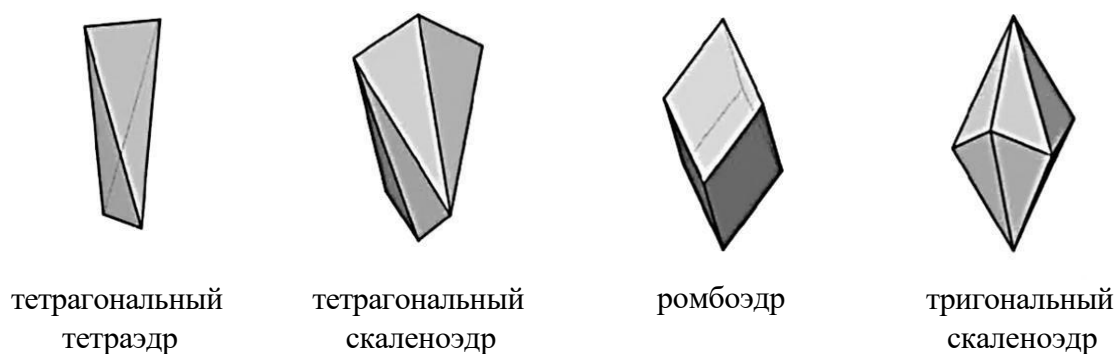


Рис. 66. Призмы средней категории сингонии

Так как призмы и пирамиды относятся к открытым простым формам, т.е. не замыкают пространство, они находятся в комбинации с пинакоидами и моноэдрами. Однако, необходимо помнить, что пинакоид и моноэдр являются характерными простыми формами низшей категории.

а)



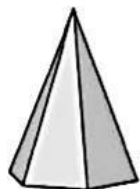
тригональная



тетрагональная



гексагональная



дитригональная

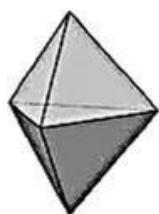


дитетрагональная



дигексагональная

б)



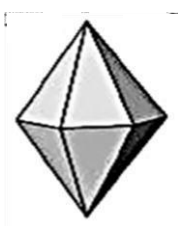
тригональная



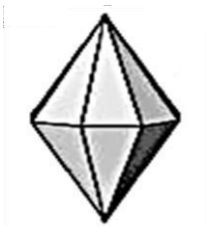
тетрагональная



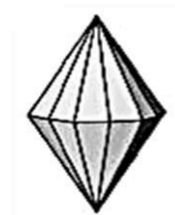
гексагональная



дитригональная



дитетрагональная



дигексагональная

Рис.67. Пирамиды (а) и дипирамиды (б) средней категории сингонии



тригональный



тетрагональный



гексагональный

Рис. 68. Трапедиоэдры средней категории сингонии

Кроме простой формы среди кристаллов приятно выделять и сложную форму. Как правило, *сложная форма* представляет собой комбинацию нескольких простых форм, состоящая из различных по величине и очертанию граней. Число различных граней определяет количество простых форм в комбинации, т.е. в комбинации участвуют столько простых форм, сколько разновидностей граней вы можете увидеть в многограннике.

В кубической сингонии могут быть только свои специфические простые формы (рис. 69). Ни одна из простых форм низшей или средней категории не встречается в кубических кристаллах. Точно так же ни одна простая форма кубической сингонии не встречается в кристаллах других сингоний. Тетраэдр кубической сингонии отличается от тетрагонального и ромбического тетраэдра тем, что его грани являются равносторонними треугольниками, тогда как у тетрагонального тетраэдра они являются равнобедренными, а у ромбического – произвольными треугольниками с тремя неравными ребрами.

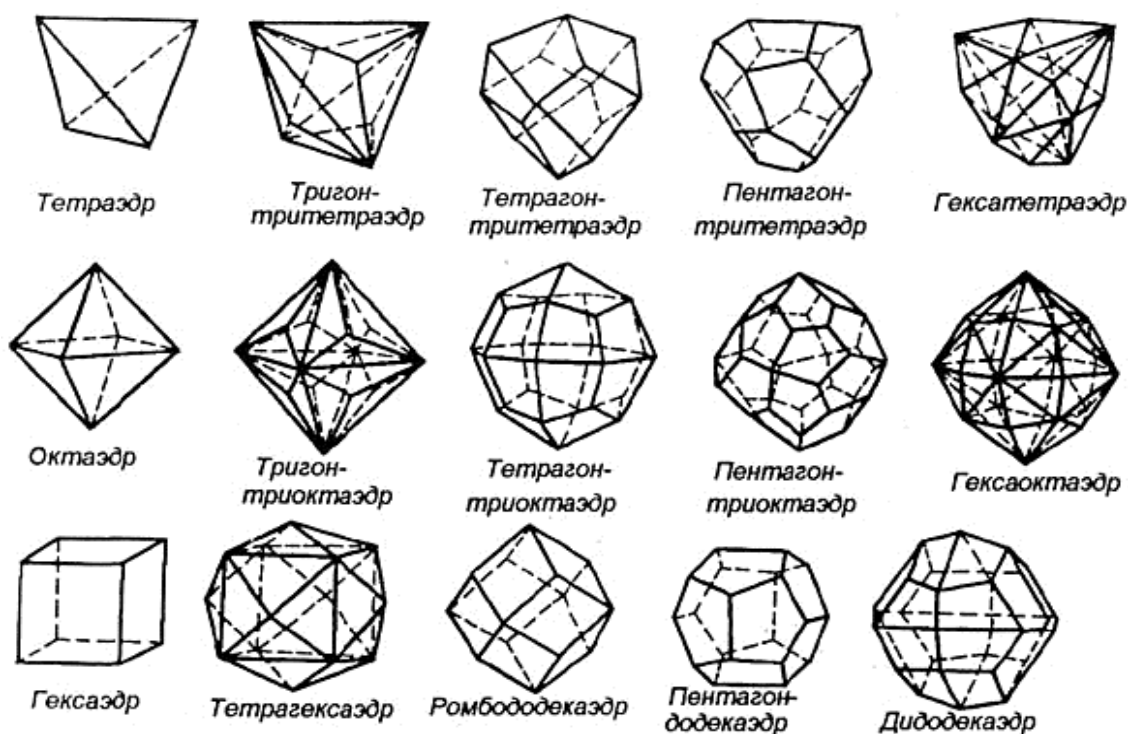


Рис. 69. Простые формы высшей категории кубической сингонии

При росте кристаллов чаще образуются не простые формы, а их сочетания, комбинации или по-другому *комбинированные формы* кристаллов. Комбинированной формой кристалла называют форму, состоящую из двух или более простых форм, соединенных в единый многогранник посредством элементов симметрии. Однако простые формы кристаллов не могут комбинироваться как угодно. На этот счет имеется жесткое правило: *комбинируются между собой простые формы, принадлежащие лишь одной и той же сингонии*. Исключением являются простые формы двух родственных сингоний – тригональной и гексагональной, которые могут образовывать совместные комбинации.

Чтобы разобраться в комбинациях необходимо:

1. Определить число простых форм, из которых состоит данная комбинация. Оно равно числу возможных граней фигуры. Для установления простой формы необходимо мысленно продолжить все грани исследуемой формы до взаимного пересечения.
2. Посчитать число граней простой формы.
3. Установить название простой формы, входящих в данную комбинацию (табл. 9).

Таблица 9. Определение простых форм высшей категории

Исходная простая форма	Производная простая форма	Число граней
Тетраэдр	Тригонритетраэдр	12
	Тетрагонритетраэдр	12
	Пентагонритетраэдр	12
	Тригонгексатетраэдр	24
Октаэдр	Тригонтриоктаэдр	24
	Тетрагонтриоктаэдр	24
	Пентагонтриоктаэдр	24
	Тригонгексаоктаэдр	48
Гексаэдр (куб)	Тетрагексаэдр	24
	Пентагондодекаэдр	12
	Дидодекаэдр	24
	Ромбододекаэдр	12

Разберем пример. На рис. 70 показаны различные проявления развития граней одних и тех же двух простых форм кубической сингонии. Правильность определения простых форм в комбинации зависит от соблюдения алгоритма определения.

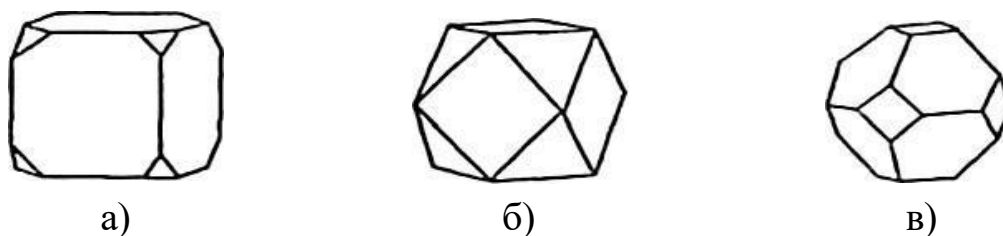


Рис. 70. Комбинация двух простых форм кубической сингонии: гексаэдра и октаэдра: а) развитые грани гексаэдра; в) преобладание развития граней октаэдра

1) Считаем число простых форм, участвующих в комбинации. Для этого определяем визуально, сколько различных видов граней есть в кристалле. Устанавливаем, что два.

2) Определив элементы симметрии для всего кристалла, устанавливаем сингонию, к которой относится искомая комбинация. В данном случае набор элементов симметрии будет следующим: $3L_44L_36L_29PC$. Такой набор характерен для кристаллов кубической сингонии, поэтому будем искать простые формы кубической сингонии.

3) Диагностируем простые формы по количеству одинаковых граней и их взаимному расположению относительно элементов симметрии кристалла. Один вид граней представлен в виде шести одинаковых граней, второй – в виде восьми. Обратите внимание, что расположение граней во всех случаях независимо от их развитости относительно элементов симметрии кристалла остается неизменным (рис. 70). При этом один вид граней располагается перпендикулярно кристаллографическим осям четвертого порядка L_4 , а второй – перпендикулярно осям третьего порядка L_3 .

Таким образом, первая простая форма по количеству граней и их взаимному расположению в пространстве относительно элементов симметрии кубической сингонии представляет гексаэдр, а вторая – октаэдр. В результате проделанной работы следует записать: Кристалл с набором элементов симметрии $3L_44L_36L_29PC$ представляет комбинацию двух простых форм кубической сингонии: гексаэдра и октаэдра.

Рассмотрим еще один пример определения комбинации простых форм.

Формула: L_44P

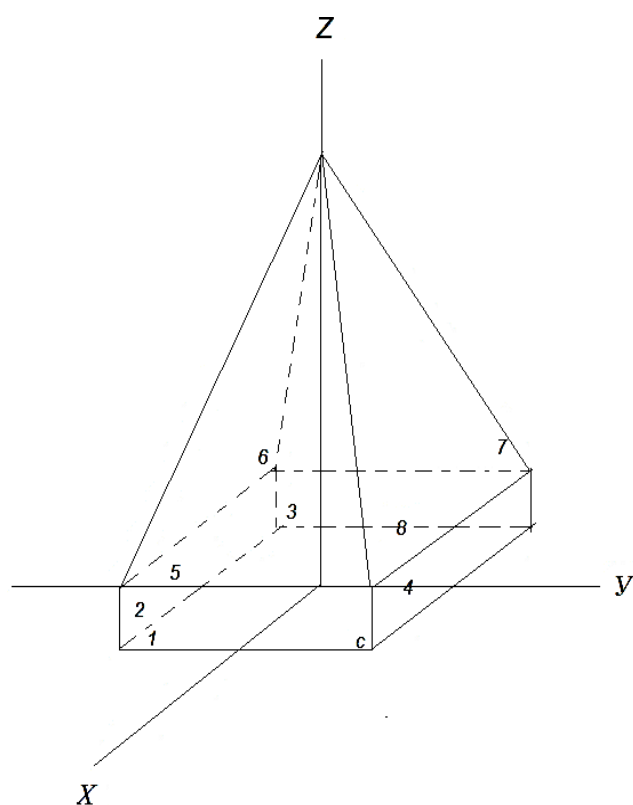
Категория: средняя

Тип сингонии: тетрагональная

Установка $a=b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Ось Z проходит по оси L_4

Оси X , Y – по нормальям к плоскостям



Символы грани:

(1) → (100)	(5) → (101)
(2) → (010)	(6) → (010)
(3) → ($\bar{1}00$)	(7) → ($\bar{1}01$)
(4) → (010)	(8) → (011)

Данная фигура представляет комбинацию тетрагональной призмы, тетрагональной пирамиды и моноэдра.

Глава 7

Термодинамические подходы в химии твердого тела.

8.1. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Кристаллизация – это процесс выделения твердых веществ из пересыщенных растворов или расплавов. Целью кристаллизации является получение веществ в кристаллическом виде или их очистка. Проведение процессов кристаллизации из пересыщенных растворов основано либо на использовании зависимости растворимости веществ от температуры (переохлаждение) – *изогидрическая* (или *политермическая*) кристаллизация, либо на удалении растворителя из раствора (выпаривание) – *изотермическая* кристаллизация. Чаще процесс охлаждения раствора сочетается с его выпариванием.

Растворимость большинства веществ уменьшается с понижением температуры. Поэтому при охлаждении горячих растворов возникает пересыщение, обуславливающее выделение кристаллов. Этот метод также получил название изогидрической кристаллизации, поскольку при его осуществлении количество растворителя (например, воды) остается постоянным.

Перевод исходного раствора, в пересыщенное состояние можно осуществить и за счет частичного удаления растворителя при выпаривании раствора. Такой метод получил название изотермической кристаллизации, так как выпаривание насыщенного раствора происходит при постоянной температуре его кипения. При выпаривании концентрация исходного ненасыщенного раствора изменяется. С повышением концентрации раствора соответственно возрастает и его температура кипения. Только после перехода раствора в насыщенное состояние температура уже больше не меняется.

Выбор метода кристаллизации зависит, в первую очередь, от характера изменения растворимости вещества при различной температуре. Для солей, растворимость которых резко уменьшается с понижением температуры, целесообразной является изогидрическая кристаллизация. В этом случае даже при сравнительно небольшом охлаждении раствора из него будет выделяться значительное количество кристаллов. Именно изогидрической кристаллизацией получают большинство

солей с резко выраженной прямой растворимостью. В тех случаях, когда растворимость соли почти не меняется при изменении температуры, кристаллизация охлаждением становится неэффективной и применяется изотермическая кристаллизация. Например, при охлаждении насыщенного раствора NaCl выпадает лишь очень небольшое количество соли, поэтому кристаллизация NaCl проводится всегда выпариванием. Изотермическая кристаллизация применяется также для солей с обратной растворимостью. На практике в ряде случаев комбинируют методы создания пересыщения. Так, при вакуум-кристаллизации раствор охлаждается за счет адиабатического испарения части растворителя. Этот метод кристаллизации особенно эффективен для солей, растворимость которых сравнительно плавно уменьшается с понижением температуры.

Так же процесс кристаллообразования может осуществляться с помощью высаливания или в результате химических реакций. В первом случае высаливающее вещество вводят в раствор в виде насыщенного раствора, так как при добавлении твердого высаливателя на нем может осаждаться кристаллизующаяся соль, что вызовет замедление или даже прекращение растворения осадителя. В некоторых случаях для выделения соли к раствору добавляют вещества, понижающие растворимость кристаллизующей соли. Во втором случае пересыщение создается за счет проведения химических реакций. Образующееся в результате вещество выделяется в виде кристаллической фазы из раствора. Такой химический метод кристаллизации используется, например, в аналитической практике.

Процесс кристаллизации можно рассматривать как обратный процессу растворения. Однако между ними имеются существенные различия:

- при растворении число растворяющихся частиц или не изменяется, или уменьшается, в то время как при кристаллизации число зародышей, на которых отлагается вещество, непрерывно возрастает;
- при растворении разрушение кристаллической решетки не лимитирует суммарную скорость процесса, а при кристаллизации внедрение микрочастиц в кристаллическую решетку (*кристаллохимическая реакция*) влияет на суммарную скорость процесса.

Кристаллическое вещество образовывается путем фазового перехода из любого неупорядоченного состояния: из паров, растворов, расплавов, из стеклообразного (аморфного) состояния или же путем перекристаллизации из другой кристаллической фазы. Переход в кристаллическое состояние – это качественный скачок, который начинается при строго определенной температуре кристаллизации.

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Как известно, при достаточно низких температурах кристаллическое состояние является равновесным для большинства веществ. Равновесным состоянием или состоянием *термодинамического равновесия* называется такое состояния термодинамической системы, в котором отсутствуют всякие потоки (энергии, вещества, импульса и т.д.), а макроскопические параметры системы являются установившимися и не изменяются во времени. Процесс кристаллизации относится к фазовым переходам первого рода. Этот процесс, сопровождается выделением энергии, поэтому кристаллизация должна сопровождаться уменьшением изобарно-изотермического потенциала на величину ΔG , независимо от того, происходит ли она из газообразного, жидкого или твердого состояния. Изобарно-изотермический потенциал процесса кристаллизации связан с тепловым эффектом фазового превращения ΔH выражением:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

где ΔH – теплота плавления, возгонки, перехода из аморфного состояния в кристаллическое или аллотропного превращения; ΔS – изменение энтропии системы в результате процесса кристаллизации.

Величина $T\Delta S$ характеризует ту часть энергии процесса ΔH , которая не может быть превращена в работу, т.е. неиспользуемую часть энергии. Для того, чтобы вызвать процесс кристаллизации, надо вывести систему из равновесия, создав переохлаждение:

$$\Delta T = T_0 - T$$

В состоянии равновесия $\Delta G = 0$, т.е. $G_{\text{распл}} = G_{\text{крис}}$. В этих условиях обе фазы могут сосуществовать сколь угодно долго. При $T > T_0$, $G_{\text{крис}} > G_{\text{распл}}$, $\Delta G > 0$ кристаллическая фаза становится неустойчивой и происходит плавление. Кристаллизация в этих условиях невозможна. Кристаллизация будет происходить при $T < T_0$, $G_{\text{крис}} < G_{\text{распл}}$, $\Delta G < 0$. Независимо от способа выращивания (из расплава, из раствора или из газовой фазы), для зарождения и роста кристаллов необходимо, чтобы исходная фаза (будь то расплав, раствор или пар) была переохлаждена по отношению к возникающей в ней зарождающейся кристаллической фазе.

ЗАРОЖДЕНИЕ И РОСТ КРИСТАЛЛОВ

Образование кристаллов является и химическим, и физическим процессом. Обычно физический процесс кристаллизации всегда осуществляется в два этапа независимо от того, идет ли кристаллизация в газовой, жидкой или твердой фазе. Первый этап – это возникновение субмикроскопического *зародыша* кристаллической фазы (*центра кристаллизации*), способного к дальнейшему росту. Второй этап – рост этого зародыша. При непрерывной кристаллизации эти две стадии протекают одновременно.

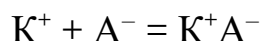
Условием для возникновения зародыша, способного к дальнейшему росту, является наличие переохлаждения или пересыщения. Формирование центра кристаллизации происходит вследствие образования в пересыщенном растворе мельчайших частичек осадка (зародышей), которые способны к самостоятельному росту. Рост кристалла заключается в осаждении ионов из раствора на поверхности твердых частиц, которые уже сформировались из зародышей. Как правило, число и размер частиц, составляющих осадок, определяются числом зародышей, образовавшихся на стадии появления центров кристаллизации. В свою очередь, число зародышей определяется, скорее всего, двумя факторами: степенью пересыщения в непосредственном окружении того места, где происходит образование центров кристаллизации, и числом и эффективностью мест, в которых могут образоваться зародыши кристаллов.

Различают два способа зарождения кристаллов. Способ самопроизвольного образования зародыша кристаллизации внутри метастабильной фазы относится к *гомогенному* зарождению. При *гетерогенном* зарождении зародыши образуются на частицах другой фазы – пылинках, частицах примеси или на стенках сосуда, на инородных предметах, в частности, на введенных в расплав или раствор кристалликах, от которых начинается рост нового кристалла. Такие инородные тела получили название *затравки*. В промышленных методах кристаллизации чаще используют именно гетерогенное зарождение, применяя затравки из выращенного вещества или из изоморфных ему веществ. Применяя затравки с определенной кристаллографической ориентацией или придавая им особую форму, можно выращивать кристаллы заданной ориентировки или профилированные, т.е. требуемой формы.

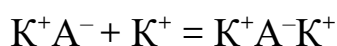
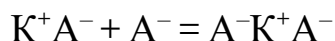
Рассмотрим некоторые химические и физические процессы, приводящие к получению кристаллических веществ. Многие из них совершаются и в природных условиях.

Превращение жидкой фазы в кристаллическую происходит с различной скоростью и не сразу во всем объеме.

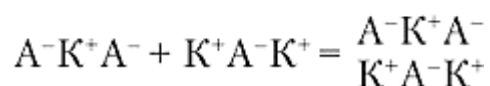
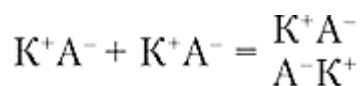
Один из возможных механизмов образования зародышей в растворе соли K^+A^- состоит в следующем. Образование зародыша происходит как флуктуационное явление в центре новой фазы в виде ионной пары:



Ионная пара имеет два пути своего развития – она может или распасться на исходные два иона, или же присоединить к себе еще один ион:



Далее образуются более сложные ассоциаты, например такого состава:



В ассоциатах возникают слабые химические связи, и энтропия системы снижается, что способствует термодинамической устойчивости ассоциата. Каждый из ионов в зародыше координирует вокруг себя

другие противоположно заряженные ионы. Можно предположить, что, например, в растворе NaCl ионы натрия координируют вокруг себя шесть хлорид-ионов, а хлорид-ионы – шесть ионов натрия: $[\text{NaCl}_6][\text{ClNa}_6]$.

В дальнейшем процесс кристаллизации может развиваться двумя путями в зависимости от соотношения скоростей образования зародышей и их роста. Если скорость образования зародышей велика, растворенное вещество преимущественно переходит в растущие зародыши и получается высокодисперсная кристаллическая фаза. Если скорость образования зародышей мала по сравнению со скоростью их роста, образуется грубодисперсная фаза, т.е. крупные кристаллы.

Образование зародышей часто идет по цепному механизму – возникшие зародыши катализируют размножение новых зародышей. Было предложено несколько объяснений этому явлению. Возможно, при быстром росте зародышей на их поверхности появляются усоподобные образования, которые, обламываясь, превращаются в центры кристаллизации.

Возможно, броуновское движение молекул раскалывает зародыши на части, которые становятся центрами кристаллизации. На скорость образования зародышей влияет наличие в растворе посторонних частиц (пылинок и т.п.), играющих роль центров кристаллизации.

Растущий кристалл принимает такую форму, при которой поверхностная энергия всех его граней будет наименьшей. Чем дальше система находится от равновесных условий (насыщенный раствор), тем сильнее неравновесные условия кристаллизации приводят к различным отклонениям в форме кристаллов.

При росте кристалла соблюдается следующая особенность: форма кристалла определяется скоростью роста той или иной его грани, и размер грани кристалла тем больше, чем меньше скорость ее роста.

Кажется удивительным, но быстрорастущие грани имеют наименьшие размеры, а медленно растущие – наибольшие. При росте кристалла его грани передвигаются параллельно самим себе, и быстро растущие грани постепенно сокращаются и исчезают, а медленно растущие увеличиваются.

Существование различных кристаллических форм у одного и того же вещества свидетельствует о неодинаковых скоростях роста

граней. Именно поэтому изменение температуры и концентрации раствора, т.е. степень его пересыщения, приводит к образованию кристаллов различного внешнего вида, но с постоянными для данного кристалла углами между гранями.

Стремление системы перейти в состояние с минимумом поверхностной энергии приводит к тому, что мелкокристаллическая фаза оказывается термодинамически менее выгодной по сравнению с крупнокристаллической. Для приближения к равновесию в системе происходит непрерывный перенос вещества из мелких кристаллов в крупные.

По мере понижения концентрации растворенного вещества система стремится к равновесному состоянию, и форма кристалла приближается к равновесной, отвечающей минимуму поверхностной энергии граней. Со временем в растворе, содержащем мелкие кристаллы, вырастает один большой кристалл с минимумом поверхностной энергии и равновесной формой.

Рассмотрим подробно способ самопроизвольного образования зародыша кристаллизации, т.е. гомогенное зарождение. Рассмотрим p – T -диаграмму, характеризующую связь между давлением p и термодинамической температурой T при постоянном объеме для случая существования неупорядоченной фазы I, например пара, и кристаллической фазы II (рис.71).

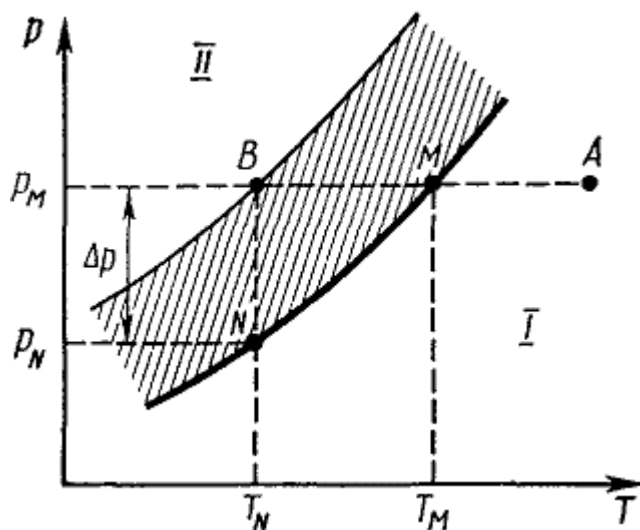


Рис. 71. Образование зародышей кристалла

Линия MN -линия равновесия кристалл–пар разграничивает эти области. Для всех точек, лежащих на ней, обе фазы сосуществуют в равновесии.

Пусть температура пара падает от A к M , в точке M обе фазы находятся в равновесии. При дальнейшем понижении температуры (от M к B) пересекается линия равновесия; если бы существовал готовый кристалл, он в этом состоянии стал бы расти. Новые кристаллы же здесь ещё не возникают, хотя фаза I в этой области становится метастабильной, или пересыщенной. Степень пересыщения в точке B измеряется разностью давлений:

$$p_M - p_N = \Delta p.$$

Если нет кристалла, который мог бы служить зародышем, спонтанное (самопроизвольное) возникновение зародышей в газовой фазе начинается только при достаточном пересыщении, т.е. не в точке M , а в точке B , и не при температуре T_M , а при переохлаждении до температуры T_N , которой отвечает равновесное давление p_N .

Так как пересыщенные растворы – метастабильные (не соответствующие истинному равновесию) состояния, то они имеют тенденцию к самопроизвольному распаду, т.е. кристаллизации избытка растворенного вещества. Кристаллизацию пересыщенного раствора можно вызвать, внеся в него кристаллик того же вещества, которое в нем растворено. Иногда кристаллизация начинается и при попадании в раствор пылинок, при трении стенок сосуда под слоем раствора стеклянной палочкой, а также на царапинах на стенках сосуда. Во всех этих случаях центрами кристаллизации, от которых начинается выпадение кристаллов, оказываются твердые поверхности, около которых частицы растворенного вещества расположены примерно так же, как в кристаллах, которые должны выпадать из раствора.

Кристаллизацию из пересыщенного раствора рассмотрим с помощью диаграммы $C-T$, т.е. концентрация–температура. В этом случае на рис. 70 по оси ординат нужно отложить не p , а C (рис. 72). Зародыши кристаллической фазы образуются лишь при наличии пересыщения, характеризуемого разностью концентраций

$$\Delta C = C_M - C_N,$$

где C_M – концентрация пересыщенного, C_N – насыщенного раствора.

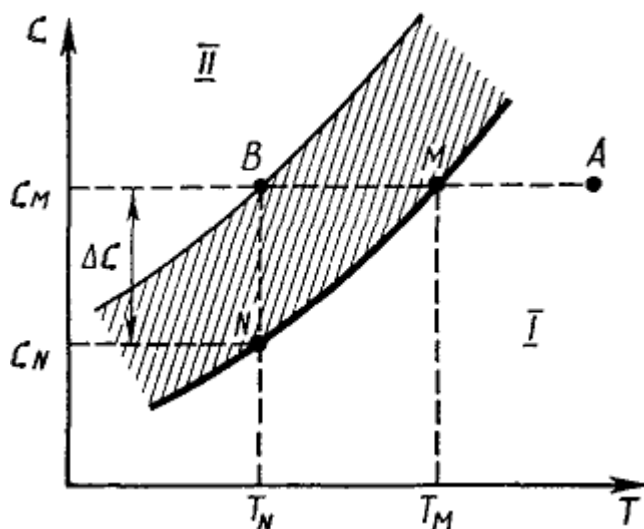


Рис. 72. Диаграмма состояния образования зародышей кристалла в координатах концентрация–температура

Образование твердой фазы ускоряется с увеличением поверхности кристаллизации, которая прямо пропорциональна числу зародышей кристаллизации. Следовательно, на скорость образования твердой фазы наиболее весомо влияет число образовавшихся центров кристаллизации. Повышение вязкости дисперсионной среды и увеличение размеров молекул твердых веществ замедляют скорость кристаллизации. Концентрационная зависимость скорости кристаллизации характеризуется разностью двух концентраций, выражающую степень перенасыщенности раствора. Таким образом, движущей силой процесса роста кристаллов является разность концентраций пересыщенного $C_{\text{пер}}$ и насыщенного $C_{\text{нас}}$ растворов. Кинетику процесса роста кристаллов можно описать уравнением

$$\frac{dm}{d\tau} = \beta \cdot f \cdot (C_{\text{пер}} - C_{\text{нас}}).$$

В каждый данный момент эта разность тем больше, чем выше скорость охлаждения системы и меньше растворяющая способность дисперсионной среды. С точки зрения возможности появления твердой макрофазы важно не только количество образующейся дисперсной

фазы, но и особенно размеры образующихся частиц. При кристаллизации размеры кристаллов определяются прежде всего скоростью образования центров кристаллизации. Статистическая вероятность возникновения центров кристаллизации, представляющих собой достаточно крупные группировки молекул, вблизи температуры насыщения очень мала. Кристаллические зародыши начинают появляться лишь по достижению в результате переохлаждения определенного пересыщения раствора.

Однако следует заметить, что скорость роста кристаллов не равна скорости растворения, так как кристаллизация – не чисто диффузионный процесс. Этот процесс ограничен скоростью внедрения молекул в кристаллическую решетку, т.е. наряду с диффузионной стадией имеет место кристаллохимическая реакция на поверхности кристаллов. Вследствие преодоления потенциального барьера концентрация будет уменьшаться не до $C_{\text{нас}}$, а до некоторого промежуточного значения на поверхности $C_{\text{пов}}$. Таким образом, изменение концентрации будет происходить:

- для диффузионной области от концентрации пересыщенного раствора в объеме $C_{\text{пер}}$ до $C_{\text{пов}}$;
- для кристаллохимической реакции от $C_{\text{пов}}$ до концентрации насыщения $C_{\text{нас}}$.

Отсюда можно вывести уравнения для скорости процесса роста кристаллов:

для диффузионной стадии:

$$\frac{dm}{d\tau} = \beta \cdot f \cdot (C_{\text{пер}} - C_{\text{пов}});$$

для кристаллохимической реакции:

$$\frac{dm}{d\tau} = K_c \cdot f \cdot (C_{\text{пов}} - C_{\text{нас}})^z,$$

где K_c – константа скорости кристаллохимической реакции; z – показатель степени.

В результате преобразований данных уравнений получим уравнение линейной скорости роста:

$$\frac{dl}{d\tau} = \frac{K}{\rho} \cdot (C_{\text{пер}} - C_{\text{нас}}).$$

Каждая грань имеет свою линейную скорость роста, в противном случае все кристаллы стремились бы к сферической форме. Каждой грани характерно свое значение K_c .

При снижении температуры растворы последовательно переходят через следующие состояния: ненасыщенное, насыщенное, метастабильное и лабильное (рис. 73). Последние два состояния – пересыщенные растворы, между ними нет резкой границы и деление условное. Границы метастабильной зоны зависят от температуры раствора, скорости охлаждения, перемешивания, наличия примесей и т.д. *Метастабильным* считается пересыщенное состояние, когда не происходит самопроизвольного образования центров кристаллизации, и при обычных условиях кристаллизация невозможна. В метастабильной зоне происходит преимущественно рост кристаллов. При дальнейшем снижении температуры (увеличение пересыщенности) раствор переходит в лабильное состояние, когда преобладает образование кристаллических зародышей. В лабильной зоне кристаллизация протекает мгновенно.

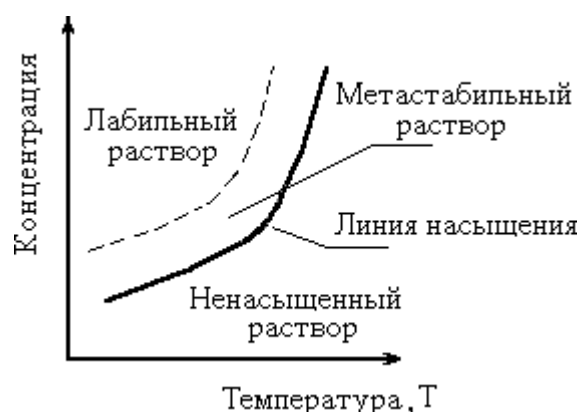


Рис. 73. Состояния системы при изменении температуры

Затруднение при образовании центров кристаллизации в метастабильной зоне обусловлено низкой величиной пересыщения. Как известно, величина пересыщения и критический радиус зародыша r_0 связаны между собой уравнением Томсона – Гиббса:

$$\ln \frac{C_{\text{пер}}}{C_{\text{нас}}} = \frac{2\sigma}{r_0} \cdot \frac{v}{RT},$$

где $C_{\text{пер}}$ – концентрация пересыщенного раствора; σ – поверхностное натяжение; v – мольный объем; R – универсальная газовая постоянная; T – температура.

Из уравнения видно, что чем ниже степень пересыщения, тем больше r_0 . Отсюда следует, что в случае метастабильной зоны, которая характеризуется небольшими пересыщениями, для образования устойчивого зародыша его размер должен быть достаточно велик в момент возникновения. Метастабильная область таких условий не создает. Поэтому необходимо вносить затравку.

Однако образование крупных частиц проходит при кристаллизации в метастабильной области. В этом случае для того, чтобы в метастабильной фазе началась кристаллизация, нужно затратить работу на создание зародыша. Эта работа, соответствующая энергии активации, необходимой для образования зародыша новой фазы, зависит от числа n частиц (атомов, молекул, ионов), из которых складывается зародыш. При некотором значении n достигается критическая величина зародыша, после чего он может расти спонтанно, вырастая в кристалл.

Если зародыш достиг критической величины, кристаллизация дальше идет спонтанно, так как она сопровождается уменьшением свободной энергии системы. Вероятность образования зародышей зависит от степени переохлаждения (или пересыщения). Если эта степень незначительна, то вероятность зарождения новой фазы может быть крайне малой, т.е. практически зарождение не начнется. Стекла и многие аморфные минералы, затвердевшие не закристаллизовавшись, – это метастабильные системы с крайне малой вероятностью зарождения кристаллической фазы.

Таким образом, если скорость образования зародышей невелика, то создаются условия для выращивания крупных кристаллов. При большой скорости зародышеобразования образуются мелкие кристаллы. Следовательно, за счет изменения скоростей можно регулировать размер кристаллов, а для выращивания крупных кристаллов необходимо создавать невысокие пересыщения.

Процесс образования центров кристаллизации обратим. Даже при сравнительно высоких температурах при непрерывном движении

молекул в жидкости возможны случаи самопроизвольного образования центров кристаллизации (гомогенное зародышеобразование). Но из-за быстрого поступательного движения частицы, образующие такой кристалл, удаляются друг от друга, и центр кристаллизации распадается. Таким образом, происходит все время обратимый процесс образования и распада центров кристаллизации. С понижением температуры и связанным с этим уменьшением скорости движения молекул и ионов некоторые из образовавшихся центров кристаллизации не распадаются, а сохраняют упорядоченное расположение молекул. В общем движении молекул жидкости такие центры кристаллизации при соответствующих температурных условиях представляют собой отдельные агрегаты, передвигающиеся в жидкости одновременно с ее молекулами и ионами. Ассоциаты находятся в подвижном равновесии с раствором, и видимой кристаллизации не происходит.

Из сказанного вытекает, что жидкость даже при температуре кристаллизации не всегда сможет самопроизвольно закристаллизоваться и будет существовать в некотором интервале (подчас значительном) ниже температуры кристаллизации. Этот период называют *индукционным*, а состояние жидкости – переохлажденным. Если в такую жидкость внести соответствующую затравку (несколько кристалликов этого же вещества, пылинки и т.д.), а также если привести частицы жидкости в интенсивное движение, взбалтывая, то жидкость быстро закристаллизуется.

В зависимости от природы растворенного вещества и растворителя, степени пересыщения и наличия примесей продолжительность индукционного периода может сильно различаться. Начало массовой кристаллизации соответствует моменту нарушения устойчивого подвижного равновесия в растворе.

При охлаждении ниже $T_{пл}$ происходит самопроизвольное образование флуктуационных зародышей кристаллической фазы. Свободная энергия зародыша зависит от его размера и проходит через максимум при некоторой критической величине этого параметра (рис. 74). Растут только зародыши размером, большим критического, так как этот процесс сопровождается уменьшением свободной энергии. Именно этот фактор и обеспечивает дальнейшую кристаллизацию вещества.

Повторимся, что при гетерогенном зародышеобразовании кристаллизация начинается на специально внесенных в кристаллизующую систему частицах либо на частицах посторонних примесей, стенках сосуда и т.п. Скорость образования зародышей можно увеличить путем понижения температуры, увеличение скорости перемешивания, внешних механических воздействий (встряхивание, трение).

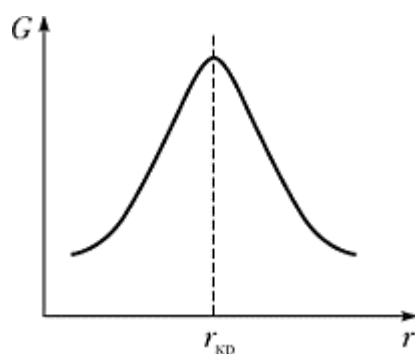


Рис. 74. Зависимость свободной энергии зародыша G от его размера r

Температурные зависимости скорости зародышеобразования V_z и скорости роста кристаллов $V_{кр}$ показаны на рис. 75. Обе эти зависимости проходят через максимум в интервале температур между температурами стеклования и плавления, однако зависимость скорости зародышеобразования сдвинута в область более низких температур по сравнению с температурной зависимостью скорости роста кристаллов. При температурах, больших $T_{пл}$ и меньших T_c , скорости зародышеобразования и роста кристаллов стремятся к нулю.

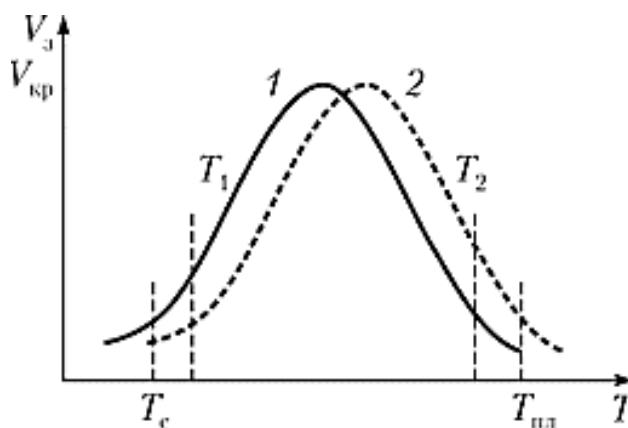


Рис. 75. Температурные зависимости скорости зародышеобразования (1) и роста кристаллов (2)

Появление максимума на температурной зависимости скорости зародышеобразования и роста кристаллов объясняется следующими факторами. С позиций термодинамики кристаллизация протекает при температуре ниже $T_{пл}$. С понижением температуры кристаллизации термодинамическая движущая сила этого процесса увеличивается, и скорость кристаллизации растет. С другой стороны, кристаллизация является диффузионно-контролируемым процессом, так как включает миграцию сегментов из раствора (расплава) к поверхности растущего кристалла. Понижение температуры сопровождается ростом вязкости системы, диффузия сегментов затрудняется, и скорость кристаллизации уменьшается. Конкуренцией этих факторов и определяется экстремальная температурная зависимость скоростей процессов кристаллизации. При $T < T_c$ кристаллизация полностью кинетически подавлена.

Соотношения, описывающие скорость образования зародышей, как правило, имеют эмпирический характер и отражают тот или иной механизм процесса кристаллизации.

При гомогенном зародышеобразовании скорость процесса кристаллизации пропорциональна величине пересыщения раствора.

В системах с малым пересыщением большое значение имеет *вторичное зародышеобразование*. Оно происходит вследствие столкновения кристаллов друг с другом либо с поверхностями стенок аппарата, мешалки, а его скорость также сильно зависит от пересыщения.

Итак, рост кристаллов происходит на сформировавшихся и достигших критической величины зародышах. Кристаллы обладают большой поверхностной энергией, за счет которой происходит встраивание в кристаллическую решетку новых ионов либо молекул растворенного вещества.

Скорость кристаллизации dm/dt определяется как изменение массы кристаллической фазы в единице объема в единицу времени.

Как видно из рис. 76, скорость кристаллизации не является постоянной, а меняется во времени в зависимости от условий кристаллизации. Сначала скорость равна нулю (период индукции), затем достигает максимума и снова уменьшается.

При больших степенях пересыщения раствора (кривая 1 на рис. 76) наблюдается резкий максимум скорости процесса. При малых степенях пересыщения или при наличии тормозящих кристаллизацию

примесей на кривой скорости кристаллизации наблюдается пологий максимум (кривая 2, рис. 76).

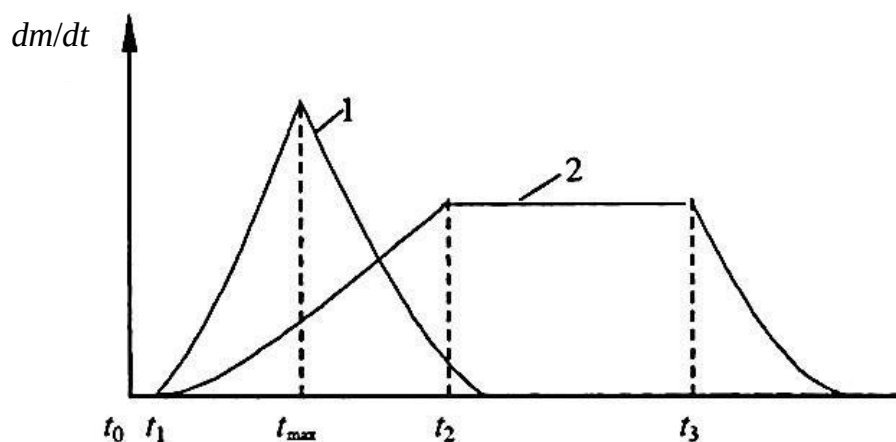


Рис. 76. Зависимость скорости кристаллизации от времени: 1 - при больших степенях пересыщения; 2 - при малых степенях пересыщения

Скорость роста кристалла сложным образом зависит от температуры. Казалось бы, чем ниже температура раствора или расплава, тем выше степень его переохлаждения и пересыщения и больше должна быть скорость образования зародышей и роста кристаллов. Однако рост температуры сильнее сказывается на числе зародышей, что приводит к образованию мелких кристаллов.

Теплота, выделяющаяся при росте кристалла, должна быть отведена от его поверхности, где происходят осаждение вещества и формирование химических связей. Поэтому на скорость роста кристалла влияет теплопроводность окружающей жидкости.

Возможны два пути роста кристалла, зависящие от способа продвижения граней. При сильном пересыщении грани растут, наслаиваясь друг на друга, при минимальном пересыщении – по винтовой лестнице (по спирали).

Основы молекулярно-кинетическая теория послойного роста кристаллов были предложены М. Фольмером и получили дальнейшее развитие в работах В. Коссея, И. Странского, Р. Каишева и др. В её основу положено представление Гиббса о скачкообразном росте кристаллов в отличие от роста изотропных капель. По мнению авторов, процесс образования центра кристаллизации проходит три ступени.

Вначале будущему зародышу энергетически выгоднее расти как «одномерному» – в виде цепочки, затем он растёт как «двухмерный» – в виде пластины, после чего, достигнув определённой величины, становится «трёхмерным», т.е. объёмным. Рассмотрим механизм роста совершенных кристаллов подробнее.

Для роста какой-либо грани кристалла необходимо последовательное наращивание на ней отдельных атомных слоев. Для образования нового слоя на грани должен возникнуть двухмерный (толщиной в один атомный слой) зародыш этого слоя в виде группы определенным образом ориентированных атомов (рис. 77), который образует на грани кристалла атомную ступеньку роста. После этого атомы, адсорбированные гранью из окружающей жидкости, мигрируют (диффундируют) по ней и пристраиваются к этой ступеньке, за счет чего она разрастается и заполняет всю грань, образуя новый атомный слой. Затем процесс повторяется, т.е. на этом слое должен возникнуть новый зародыш, который, разрастаясь, образует новый атомный слой, и т.д. Следует подчеркнуть, что если второй процесс – миграция атомов по грани и пристраивание к ступеньке протекает сравнительно легко, то процесс образования зародыша нового слоя требует очень большой энергии активации, поэтому процесс может происходить только в очень сильно пересыщенных или переохлажденных растворах и расплавах.

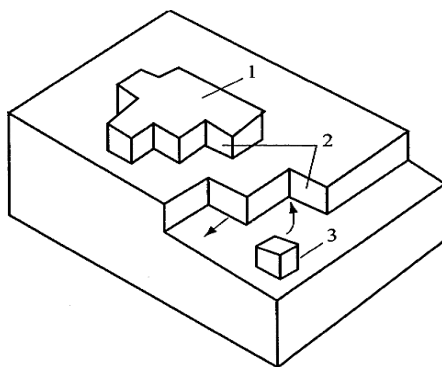


Рис. 77. Рост совершенного кристалла: 1 – двухмерный зародыш нового слоя; 2 – ступенька роста; 3 – отдельный атом

Однако для многих реальных кристаллов процесс образования зародышей может не зависеть от энергетических и термодинамических факторов, характеризующих развитие ступенек на поверхности кри-

сталла. В таких случаях важную роль играют присутствующие на поверхности дефекты, которые могут служить постоянным источником ступенек.

Кристаллизация основного компонента из раствора или расплава, содержащего примеси других веществ, т.е. при гетерогенном зарождении зародыша, может происходить двумя путями. Если кристаллизующееся вещество способно растворять в себе примеси из раствора или расплава, то образуются твердые растворы основного компонента с примесями. Таким путем можно получить кристаллы с желаемым распределением примеси, которую специально вводят в расплав.

Если кристаллизующееся вещество не образует твердых растворов с веществами примеси, то эти вещества не кристаллизуются с основным компонентом системы и при кристаллизации происходит очистка основного компонента от примесей.

На этом явлении основана очистка вещества зонной перекристаллизацией, или зонной плавкой.

При кристаллизации морской воды образуется лед из чистой воды, и после расплавления его получается питьевая вода. Были предложены проекты транспортировки айсбергов к берегам тропических стран, испытывающих недостаток питьевой воды.

Кристаллизацию в однокомпонентной системе при замерзании жидкости мы постоянно наблюдаем в природе при переходе жидкой воды в лед. Интересно отметить, что при кристаллизации льда образуются кристаллы различной формы в зависимости от подвижности жидкой воды. В спокойных прудах и озерах лед имеет вид длинных призматических кристаллов, расположенных перпендикулярно поверхности воды. В реках форма кристаллов льда другая.

Многочисленные природные явления связаны с образованием льда. Так, снег, снежная крупа, град, иней, изморозь, гололед, гололедица – все это разные формы воды, подвергшейся кристаллизации в различных условиях.

8.2. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ФОРМУ И РАЗМЕР КРИСТАЛЛОВ

На форму и размер кристаллов в процессе их роста влияют многие разнообразные факторы: концентрационные потоки, концентрация и температура (пересыщение) раствора, примеси постороннего вещества и другие.

Концентрационные потоки. Рост кристалла вызывает нарушение однородности раствора, которое заключается в следующем. Поступление избытка вещества к растущему кристаллу обуславливает появление вокруг кристалла зоны менее насыщенного раствора, которая называется *двориком кристаллизации*. Раствор внутри дворика кристаллизации характеризуется также более высокой температурой, так как рост кристалла сопровождается выделением энергии в виде тепла.

Уменьшение концентрации раствора, повышение температуры уменьшают удельный вес раствора внутри дворика кристаллизации, в результате чего жидкость меньшего удельного веса поднимается от кристалла в виде восходящих струек, которые называются *концентрационными потоками*.

На место поднявшегося ненасыщенного раствора с боков и снизу поступает перенасыщенный раствор, обеспечивающий дальнейший рост кристалла (рис. 78,а). При растворении кристалла также образуются концентрационные потоки, но они направлены сверху вниз (нисходящие) (рис. 78,б).

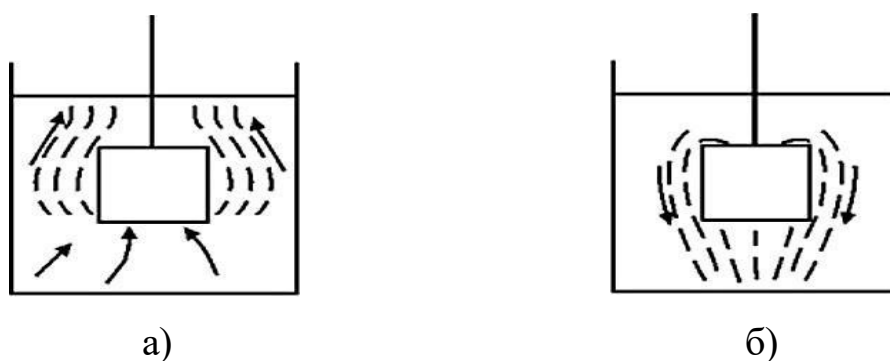


Рис. 78. Концентрационные потоки: а – восходящие при росте кристалла;
б – нисходящие при растворении кристалла

Концентрационные потоки на внешнюю форму кристалла оказывают весьма существенное влияние: на подвешенном кристалле в растворе наиболее быстрый рост граней наблюдается снизу, менее интенсивный – сбоку и самый медленный – сверху. Таким образом, вырастают кристаллы, развитые лишь в определенных направлениях. В лабораторных и заводских условиях используется ряд методов, ослабляющих влияние концентрационных потоков на форму кристаллов.

Перемешивание раствора. При перемешивании раствора обеспечивается равномерный приток кристаллизующегося вещества к различным граням, тем самым устраняется влияние концентрационных потоков, что способствует образованию кристаллов правильной формы. При массовой кристаллизации перемешивание раствора препятствует осаждению кристаллов на дне и стенках сосуда и предупреждает тем самым возможность друзового роста, т.е. роста на общем основании. Кроме того, с повышением интенсивности перемешивания кристаллизующего раствора уменьшается агрегированный рост кристаллов, которые постепенно приобретают всё более правильную форму

Температура и концентрация раствора. Температура оказывает слабое влияние на форму кристалла. Вязкость раствора также мало влияет на нее, но при высокой вязкости могут прекратиться концентрационные потоки, и кристалл растёт благодаря диффузии растворенного вещества. Это замедляет образование кристалла, но повышение температуры снижает вязкость раствора или расплава и усиливает рост кристалла.

Концентрация или степень перенасыщения раствора играет существенную роль в изменении формы кристалла одного и того же вещества.

Пересыщение раствора. При очень малых пересыщениях кристалл растёт, главным образом, в результате присоединения отдельных ионов или молекул к местам нарушений кристаллической решётки. Однако при этом, несмотря на малое пересыщение раствора, возможен рост кристалла и через двухмерные зародыши. Пересыщение оказывает влияние и на форму образующихся кристаллов. С уменьшением степени пересыщения раствора происходит нивелировка скоростей роста отдельных граней кристалла, и он оказывается огранённым большим числом плоскостей, более равномерно развитых.

Экспериментально уже давно показано, что при малых и больших перенасыщениях раствора образуются кристаллы, представленные либо одной простой формой, либо простыми комбинациями. При средней степени перенасыщения растут кристаллы со сложными комбинациями простых форм. В качестве примера приводятся кристаллы квасцов, полученные опытным путем известным кристаллографом А.В. Шубниковым при различных концентрациях раствора (рис. 79).

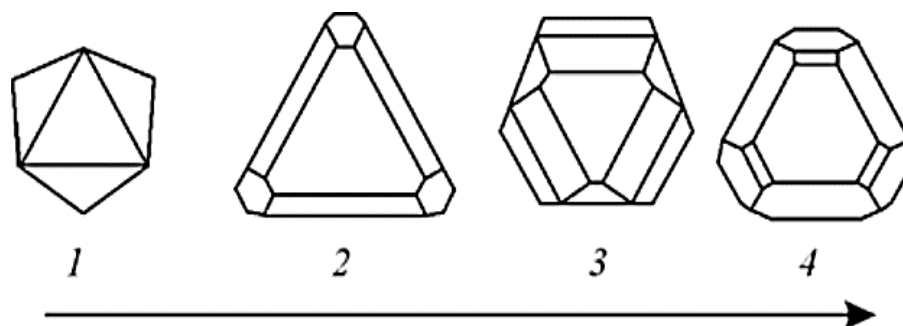


Рис.79. Влияние концентрации раствора на форму кристаллов квасцов
1 – кристалл в форме октаэдра; 2, 3 – комбинация нескольких простых форм; 4 – кристалл с преимущественным развитием грани октаэдра, форма приближается к шаровой

С увеличением степени пересыщения увеличивается разница в скоростях роста отдельных граней, а также общая скорость роста кристалла за счёт увеличения толщины нарастающих слоёв и повышения частоты их появления на грани. При ещё большем пересыщении наряду с послойным и молекулярно-диффузионным ростом становится возможным так называемый «блоковый» рост кристалла в результате присоединения к нему целых групп определённым образом ориентированных ионов или молекул, размеры которых могут колебаться в широком интервале – от трёхмерных зародышей до микроскопических размеров.

Примеси в растворе. Влияние растворимых примесей – присутствие в растворе даже ничтожно малого количества примесей может оказать существенное влияние на скорость роста отдельных граней кристалла, его форму, окраску, однородность. Некоторые примеси могут полностью приостановить рост кристалла даже при значительном пересыщении раствора. Другие, наоборот, могут вызвать укрупнение

кристаллов в процессе массовой кристаллизации. Существенное влияние на форму кристаллов, выделяющихся из водных растворов, оказывают органические соединения, являющиеся поверхностно-активными веществами. Механизм действия примесей на рост кристалла заключается в их адсорбции на гранях, что препятствует присоединению собственных частиц. Интенсивность адсорбции характеризуется *степенью* покрытия грани примесью. Именно концентрация примесей и их степень адсорбции на гранях кристалла существенным образом сказывается на форме кристалла. Например, кристаллы NaCl , растущие из чистых растворов в форме кубов, в присутствии даже небольших примесей мочевины или PbCl_2 приобретают форму кубов со срезанными вершинами. При более высоком содержании мочевины размер граней, срезающих вершины куба, увеличивается, и именно эти грани формируют кристалл, когда вместо куба получается октаэдр. Молекулы мочевины, адсорбирующиеся на октаэдрических гранях, замедляют их рост, что и приводит к образованию октаэдрических кристаллов (рис. 80). Поэтому природные кристаллы одного и того же вещества имеют различную форму. Алмаз, напротив, меняет свою обычную октаэдрическую форму на кубическую под действием адсорбции воды или азота. Разнообразие форм кристаллов данного минерала – например, кальцита CaCO_3 , – связано с разнообразием составов природных сред кристаллизации и избирательной адсорбцией примесей.

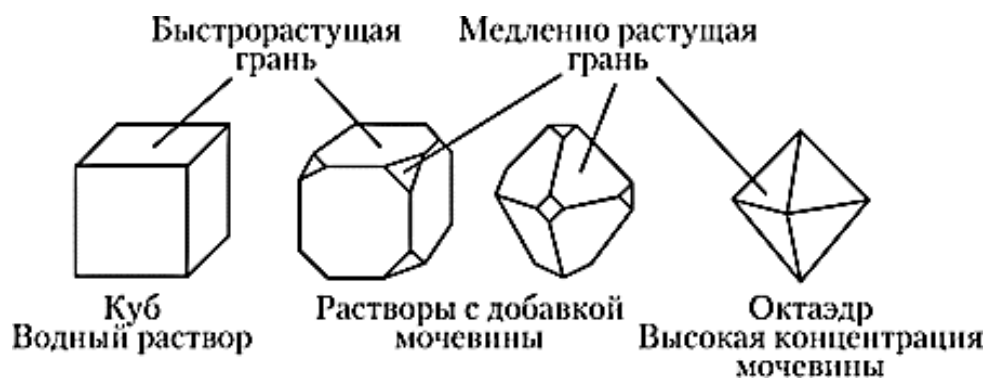


Рис. 80. Кристаллы NaCl , выросшие в присутствии мочевины

При очень большой энергии адсорбции примеси может нарушаться плоскогранность кристаллов. Тормозящиеся примесью слои роста не доходят до ребер, грани становятся выпуклыми. Образуются *антискелетные* формы роста – например, округлые кристаллы

алмаза. Отравление роста бывает настолько сильным, что грань растет лишь в отдельных участках. Возникают псевдокоррозионные формы, а также локальные выросты на грани, вплоть до очень тонких *нитевидных кристаллов*, или *усов*.

Конечный размер кристаллов при массовой кристаллизации зависит от соотношения скоростей образования зародышей и их последующего роста. Если скорость возникновения зародышей значительно превышает скорость их роста, то в процессе кристаллизации образуются мелкокристаллические осадки. Если же основная масса кристаллизующегося вещества отлагается на поверхности первоначально возникших зародышей, а в последующем новые центры кристаллизации не образуются или образуются в очень малом количестве, то в результате будет образовываться крупнокристаллический продукт. В производственных условиях обычно стремятся получать крупнокристаллический, по возможности однородный продукт и лишь в редких случаях — мелкие кристаллы.

Скорость роста в присутствии даже очень малого количества примеси (до $10^{-4}\%$), как правило, снижается. Наблюдаемое в отдельных опытах увеличение скорости роста объясняется либо каталитическим действием примеси, либо снижением поверхностной энергии, уменьшением размеров критического зародыша и повышением вероятности образования зародышей. Хотя активность группы может быть в несколько раз больше активности единичной дислокации, однако абсолютное значение активности не может превзойти некоторого максимума, потому что скорость перемещения ряда ступеней убывает с уменьшением расстояния между ними. Как при наличии одной, так и нескольких дислокаций, на поверхности кристалла возникают холмики роста, так называемые «вицинальные пирамиды», которые обычно образуются при медленном росте кристаллов. Замедление скорости роста обусловлено адсорбцией примеси на поверхности кристалла. По механизму замедляющего воздействия на элементарные процессы роста кристалла примеси делятся на две основные группы.

1. *Примеси, отравляющие изломы*. Примеси этого типа (ионы, атомы или простые молекулы) адсорбируются преимущественно в изломах ступенек и этим сокращают количество активных мест роста.

Это снижает «поглощательную способность» торцов ступеней и, следовательно, уменьшает скорость роста. Различные положения частиц примеси на поверхности кристалла схематически показаны на рис. 81.

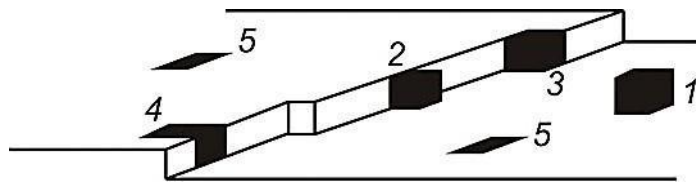


Рис. 81. Различные положения частиц примеси на поверхности кристалла:
1 – адсорбированная на поверхности; 2 – на ступени; 3 – в изломе; 4 – в ступени;
5 – в поверхностном слое

2. *Сильно адсорбирующиеся примеси*, захватываемые растущим кристаллом. Примеси этого типа (например, крупные молекулы органических веществ) прочно адсорбируются равномерно по всей грани, а не только на торцах ступеней. Перемещаясь по поверхности кристалла, ступень наталкивается на эти частицы, задерживается ими и вынуждена «просачиваться» сквозь «частокол», образуемый частицами примеси на поверхности. Дальнейший рост возможен лишь в том случае, если критический – при данном пересыщении – диаметр двумерного зародыша не превышает среднего расстояния между адсорбированными частицами.

Следует, однако, заметить, что примесь тормозит движение элементарных ступеней, высота которых сравнима с высотой адсорбированных молекул примеси. Чем выше ступень, тем меньшее влияние окажут на нее эти молекулы. Поэтому влияние примесей на нормальную скорость роста должно зависеть, в частности, от средней высоты ступени.

Интересные факты.

Кристаллизация часто сопровождается удивительными и труднообъяснимыми явлениями. Если в насыщенном растворе растет кристалл, то по соседству с ним не образуются новые зародыши и мелкие кристаллы. Если кристалл с отбитым кусочком поместить в пересыщенный раствор того же вещества, то сначала происходит восстановление поврежденной части кристалла, и только после этого начинается дальнейший рост всего кристалла.

Скорость роста кристалла зависит от однородности его состава и строения. Если совместно растут чистые кристаллы и кристаллы, содержащие включения, то последние растут быстрее, чем чистые. Вопрос о различном влиянии примесей пока окончательно не объяснен.

Необычен способ кристаллизации на *поверхности раствора*. При испарении растворителя образуется тонкий поверхностный слой пересыщенного раствора, в котором мельчайшие кристаллики удерживаются силами поверхностного натяжения. Это явление можно наблюдать на спокойной поверхности соляных озер и даже в сосудах с минерализованной водой. Снимая плавающие кристаллы, удастся почти полностью выделить из раствора растворенное вещество. Это способ длителен и не позволяет получить крупные кристаллы, но выделенные кристаллы могут служить зародышами кристаллизации из раствора.

Кристаллизация может проходить на *пористых материалах* при испарении растворителя из проникающего через поры или капилляры раствора. Если раствор проникает сквозь поры минерала (диаметр 0,01 мм), то из отверстий испаряется растворитель, образующиеся кристаллы выталкиваются из пор и вырастают тонкие хрупкие волокна, которые соприкасаются друг с другом и переплетаются, что предупреждает их разрушение. Таким способом удастся получить волокнистый хлорид натрия или гипс.

Подобные процессы кристаллизации минералов наблюдаются и в природе. Горячие, насыщенные растворенными веществами подземные воды поднимаются к поверхности Земли, охлаждаются, и в пустотах горных пород из пересыщенного раствора кристаллизуются минералы.

Большую роль в образовании минералов могут играть бактерии и водоросли, которые извлекают вещество из раствора и затем, отмирая, оставляют его в своих клетках. Так могут образовываться некоторые самородные металлы.

Кристаллы, вырастающие в виде древовидных агрегатов, называют *дендритами*. Дендриты преимущественно образуются при быстрой кристаллизации в вязком растворе, что характерно для металлургических процессов, а в природе – в трещинах минералов и в других случаях. При замедлении концентрационных потоков с растущей по-

верхности кристалла выделяющаяся при кристаллизации теплота медленно рассеивается, температура поверхности кристалла повышается, что приводит к преимущественному росту кристалла по вершинам и ребрам, способствуя тем самым образованию дендригов. При некоторых условиях лед кристаллизуется в форме дендритов, и их можно увидеть в красочных узорах на оконных стеклах в сильные морозы.

Иногда кристаллы получают при переходе одной неустойчивой полиморфной модификации в другую, устойчивую при данных температуре и давлении. Например, из расплавленной серы кристаллизуется в виде длинных тел красноватая моноклиническая сера. Через некоторое время длинные темные иглообразные кристаллы мутнеют и желтеют, и сера переходит в ромбическую модификацию. Тот же тип кристаллизации обнаружен у кристаллов силикатов алюминия. Однако, часто переход термодинамически неустойчивой модификации в устойчивую не происходит из-за высокой энергии активации и низкой скорости (например, алмаз не переходит в графит).

Магма – расплав оксидов кремния, алюминия, магния, кальция, натрия, калия вместе с оксидами железа, меди, кобальта, никеля, хрома и многих других элементов, образовавшийся в глубине Земли. Так как в магме в наибольшем количестве содержатся оксиды кремния и алюминия, принято считать, что магма состоит из алюмосиликатов с растворенными в ней оксидами других элементов. При продвижении магмы к поверхности Земли или ее излиянии на поверхность образуются магматические породы. Достигая поверхности Земли, магма изливается в виде лавы, при застывании которой образуются различные кристаллические вещества и возможно образование залежей полезных ископаемых, содержащих руды железа, хрома, ванадия, никеля, меди, меди и даже алмазов.

По содержанию диоксида кремния магмы делят на две главные группы. При содержании SiO_2 меньше 53% магмы называют *основными*, при содержании больше 64% – *кислотными* (между ними располагаются средние магмы). Из основной магмы образуются *базальты*, из кислотной – *граниты*. Базальты занимают огромные площади материков и дна океанов. Граниты – наиболее распространенная порода в земной коре континентов.

8.5. ИДЕАЛЬНЫЕ И РЕАЛЬНЫЕ КРИСТАЛЛЫ

В идеальном кристалле все атомы находятся в правильном положении кристаллической решетки. Такой идеальный кристалл может быть получен гипотетически только при абсолютном нуле; при температурах выше абсолютного нуля кристаллы несовершенны. В них атомы не покоятся, а вибрируют, что может рассматриваться как форма дефекта. В некоторых кристаллах число дефектов может быть очень маленьким до 1%, как, например, в алмазе или кварце высокой чистоты. В других могут присутствовать высокие концентрации дефектов. При рассмотрении кристаллов, имеющих высокую степень дефектности, часто возникает вопрос о том, следует ли рассматривать сами дефекты как составляющую фундаментальную часть структуры, а не как некоторое несовершенство идеальной структуры.

Все кристаллы современного мира неидеальны, поскольку наличие дефектов до определенной концентрации приводит к уменьшению свободной энергии.

В действительности с помощью рентгеноструктурных исследований установлены характерные нарушения идеальной структуры кристаллов. Нарушения можно подразделить на две группы: *стехиометрические* дефекты, в которых кристаллический состав не изменяется. Их возникновение связано с влиянием температуры, механических радиационных и других видов воздействия на твердую фазу; *нестехиометрические* дефекты, которые являются следствием изменения состава. Эти дефекты также называют *внутренними* дефектами и *внешними* дефектами, соответственно.

Согласно более детальной классификации дефектов по геометрическим признакам выделяют 4 класса дефектов: точечные, линейные, поверхностные и объемные.

1) *Точечные (нульмерные)* дефекты малы во всех измерениях, их размеры по всем направлениям не превышают нескольких атомных диаметров. Они состоят из одного атома (если это атом примеси) или дефектной позиции (если кристалл не содержит примесных атомов). Различают собственные дефекты кристаллической структуры и примесные дефекты кристаллической структуры.

2) *Линейные (одномерные)* дефекты – это нарушение линейной последовательности узлов решетки, вдоль которой обрывается периодичность структуры.

3) *Поверхностные (двумерные)* дефекты – это ошибки в наложении слоев атомов, а также границы, отделяющие различные области идеальной или близкой к идеальной периодической структуры кристалла.

4) *Объёмные (трёхмерные)* дефекты имеют в трех измерениях сравнительно большие размеры, несопоставимые с величинами атомных диаметров. К ним относятся микропустоты, включения другой фазы, поры, трещины.

В кристаллах наиболее распространены три типа точечных дефектов: *атомные (собственные и примесные дефекты кристаллической структуры), электронные, энергетические.*

ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛА

- *Собственные дефекты кристаллической структуры.*

В металлическом кристалле, в котором атомы расположены по узлам решетки, простейшим точечным дефектом (*атомным дефектом*) является случай, когда один из узлов решетки оказывается не занятым атомом (рис. 82,а). Такой точечный дефект называется *вакантным местом* или *свободной вакансией*. В результате образования такого точечного дефекта произойдет некоторое перемещение соседних с дефектом атомов (рис. 82,б), и решетка окажется напряженной.

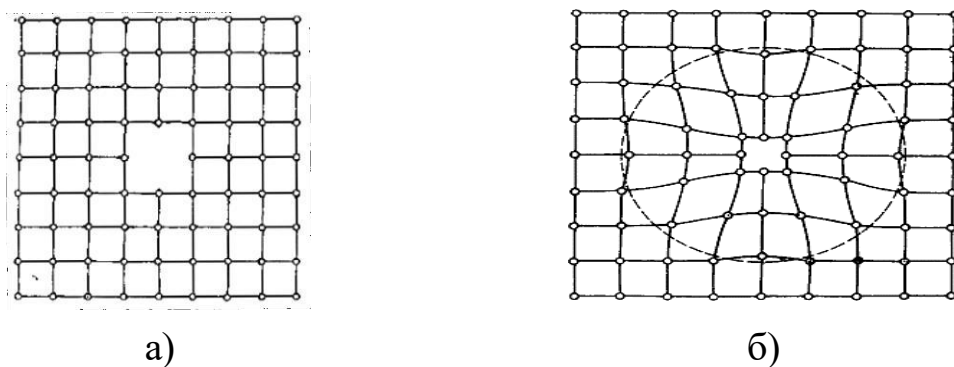


Рис. 82. Точечный дефект в структуре металлического кристалла в виде свободной вакансии (а); смещение соседних с вакансией атомов из своих первоначальных (идеальных) положений (б).

Область, в которой атомы заметно сместились от своих идеальных положений, занимает несколько (до 10) межатомных расстояний. На эту область рассредоточен точечный дефект.

На свободную вакансию может перескочить соседний атом, это будет равнозначно тому, что вакансия переместилась на место этого атома. В результате подобных передвижений вакансии могут объединяться и образовывать более крупные макроскопические нарушения, но могут и исчезать, если при перемещении им удастся достигнуть поверхности кристалла. Противоположным случаем будет точечный дефект, связанный с внедрением межузельного атома (рис. 83,а). Как и в случае образования вакансии, образуется область искажения решетки (рис.83,б).

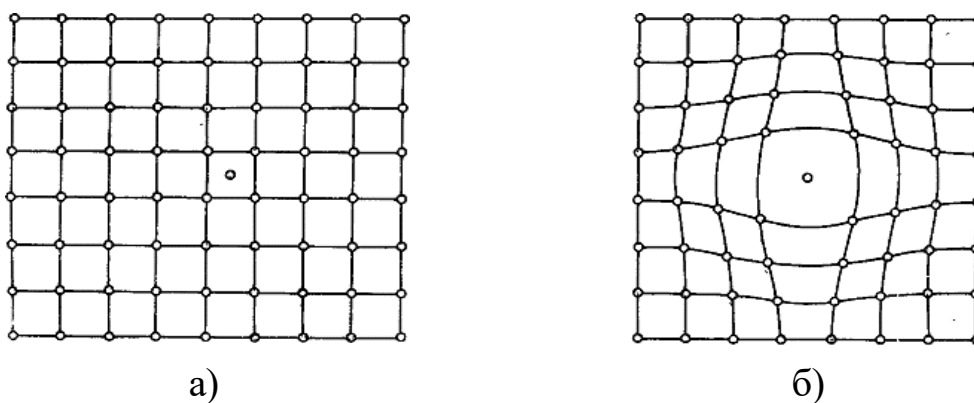


Рис. 83. Точечный дефект в структуре металлического кристалла в виде внедренного в структуру дополнительного атома (а); смещение соседних с ним атомов из своих первоначальных положений (б).

Таким образом, в реальном кристалле все время появляются и исчезают точечные дефекты.

Аналогичные дефекты существуют и в кристаллах с ионной связью. В отличие от дефектов металлического кристалла дефекты в ионных кристаллах несут на себе определенный заряд. Существует два типа подобных дефектов:

1. Дефект Шоттки.

В ионных твердых телах, таких как галогениды или оксиды, дефект Шоттки является точечным дефектом и показан для NaCl на рис. 84,а. Для сохранения местной электронейтральности должно быть одинаковое количество вакансий анионов и катионов. Вакансии могут

быть распределены в кристалле случайным образом или могут объединяться в пары или более крупные кластеры. Они имеют тенденцию связываться, потому что несут эффективный заряд, а противоположно заряженные вакансии притягивают друг друга. Таким образом, анионная вакансия в NaCl имеет суммарный положительный заряд +1, потому что вакансия окружена шестью ионами Na^+ , каждый с частично положительным зарядом. Другими словами, анионная вакансия имеет заряд +1, потому что при помещении анионного заряда -1 в вакансию, локальная электронейтральность восстанавливается. Аналогично, катионная вакансия имеет чистый заряд -1 .

2. Дефект Френкля.

Данный дефект образуется, когда атом смещается из регулярного положения узла решетки в междоузельную позицию. Этот дефект на примере AgCl показан на рис. 84,б. Дефекты Френкеля в ионных кристаллах могут, как правило, создаваться только катионами в силу того, что они по размеру значительно меньше анионов. Однако катион может вытолкнуть в междоузлие и соседний с ним катион, а сам занять его место.

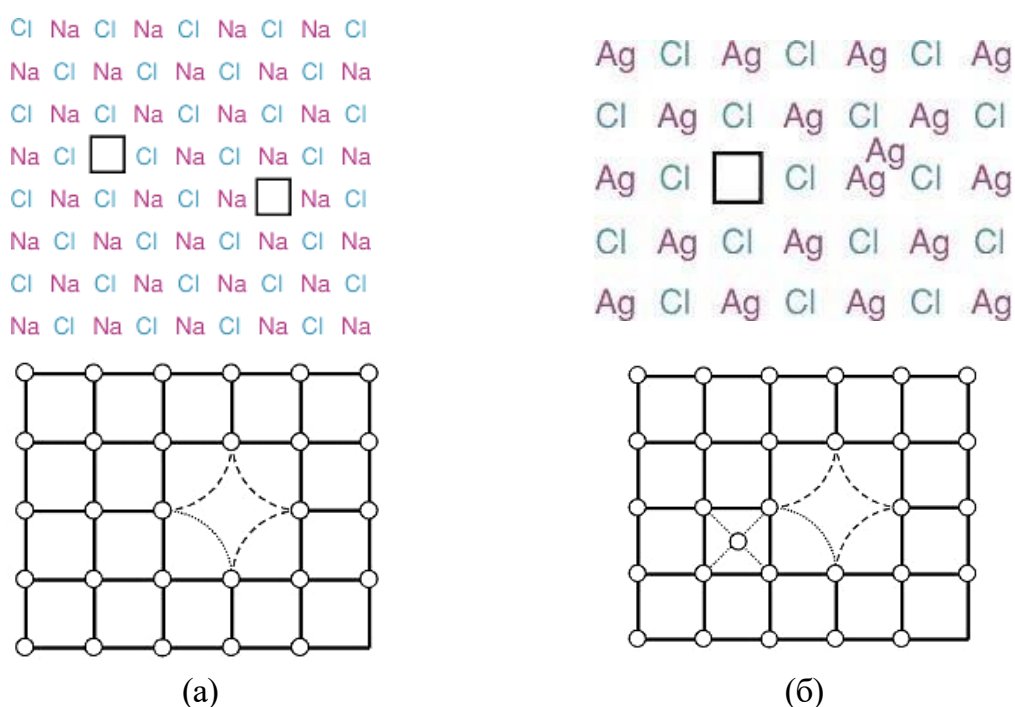


Рис. 84. Типы точечных дефектов в структуре ионного кристалла: а) – появление вакансии (*дефект Шотки*), б) – внедрение дополнительных ионов между ионами (*дефекты Френкеля*)

В реальном кристалле обычно сосуществуют дефекты обоих типов (Шотки и Френкеля), поэтому замещения вакансий и перескоки атомов по междоузлиям могут осуществляться параллельно.

В кристаллах с ковалентным типом связи, по существу, имеют место те же случаи. Образование вакансий в них связано с обрывом химических связей и появлением ненасыщенных валентностей у атомов, находящихся на границе с вакансией. По этой причине вакансия несет на себе некоторый электрический заряд.

Связь Ван-дер-Ваальса, как связь ненаправленная, сходна в этом отношении с металлической. Поэтому точечный дефект молекулярного кристалла (пропущенная молекула) сходен с аналогичным дефектом металлического кристалла. Однако здесь возможны дефекты, связанные с неправильным положением крупных молекул весьма сложной формы.

- *Примесные дефекты кристаллической структуры.*

Один из атомов кристаллической решетки может быть замещен атомом примеси, при этом также получается дефект, называемый *примесным атомом замещения*. Примесный атом может разместиться и в междоузлии, как бы внедрившись в него. Такой дефект, называемый *примесным атомом внедрения*, появляется в том случае, когда атом примеси значительно меньше атомов кристалла и в решетке кристалла имеются междоузлия достаточного размера. Часто примесями внедрения оказываются атомы водорода, бора, углерода. Если атом примеси превосходит по размерам атомы кристалла, то, как правило, он замещает атомы кристалла.

Обычно вещества, используемые в качестве примесей, образуют с основным веществом твердые растворы.

Твердые растворы – это фазы, в которых один из компонентов сохраняет свою кристаллическую решетку, а атомы других компонентов располагаются в решетке первого компонента, изменяя ее размеры (периоды) (рис. 85). В твердом растворе так же, как и в чистых металлах, атомы в пространстве расположены закономерно, образуя кристаллическую решетку. Этим они и отличаются от жидких растворов. В твердом растворе одно из входящих в состав сплава веществ сохраняет присущую ему кристаллическую решетку, а второе вещество, утратив свое кристаллическое строение, в виде отдельных атомов рас-

пределяется в кристаллической решетке первого. Первое вещество является растворителем, а второе – растворимым. Твердый раствор, который состоит из двух компонентов, имеют один тип решетки и представляет одну фазу.

По характеру распределения атомов растворенного вещества в кристаллической решетке растворителя различают твердые растворы:

- замещения;
- внедрения;
- вычитания.

При образовании *твердого раствора замещения* атомы растворенного компонента замещают часть атомов растворителя в его кристаллической решетке.

По степеням растворимости компонентов различают твердые растворы:

- с неограниченной растворимостью компонентов;
- с ограниченной растворимостью компонентов.

При неограниченной растворимости компонентов кристаллическая решетка компонента растворителя по мере увеличения концентрации растворенного компонента плавно переходит в кристаллическую решетку растворенного компонента. Одно из условий неограниченной растворимости – размерный фактор: чем больше различие в атомных радиусах, тем меньше растворимость.

В твердых растворах замещения атомы растворимого элемента занимают места атомов основного металла. Посторонние атомы могут замещать атомы растворителя в любых местах, поэтому такие растворы называют неупорядоченными твердыми растворами. Размеры атомов растворимого элемента отличаются от размеров атома растворителя (они больше или меньше), поэтому при образовании твердого раствора замещения кристаллическая решетка металла-растворителя немного искажается, не утрачивая при этом своего основного строения (рис. 85,б,г).

С понижением температуры в твердых растворах замещения может произойти процесс перераспределения атомов, а результате которого атомы растворенного элемента займут строго определенные места в решетке растворителя. Такие твердые растворы называют упорядоченными твердыми растворами, а их структуру – *сверхструктурой*.

Упорядоченные твердые растворы характеризуются большей твердостью, меньшей пластичностью и электросопротивлением. Их можно рассматривать как промежуточные фазы между твердыми растворами и химическими соединениями.

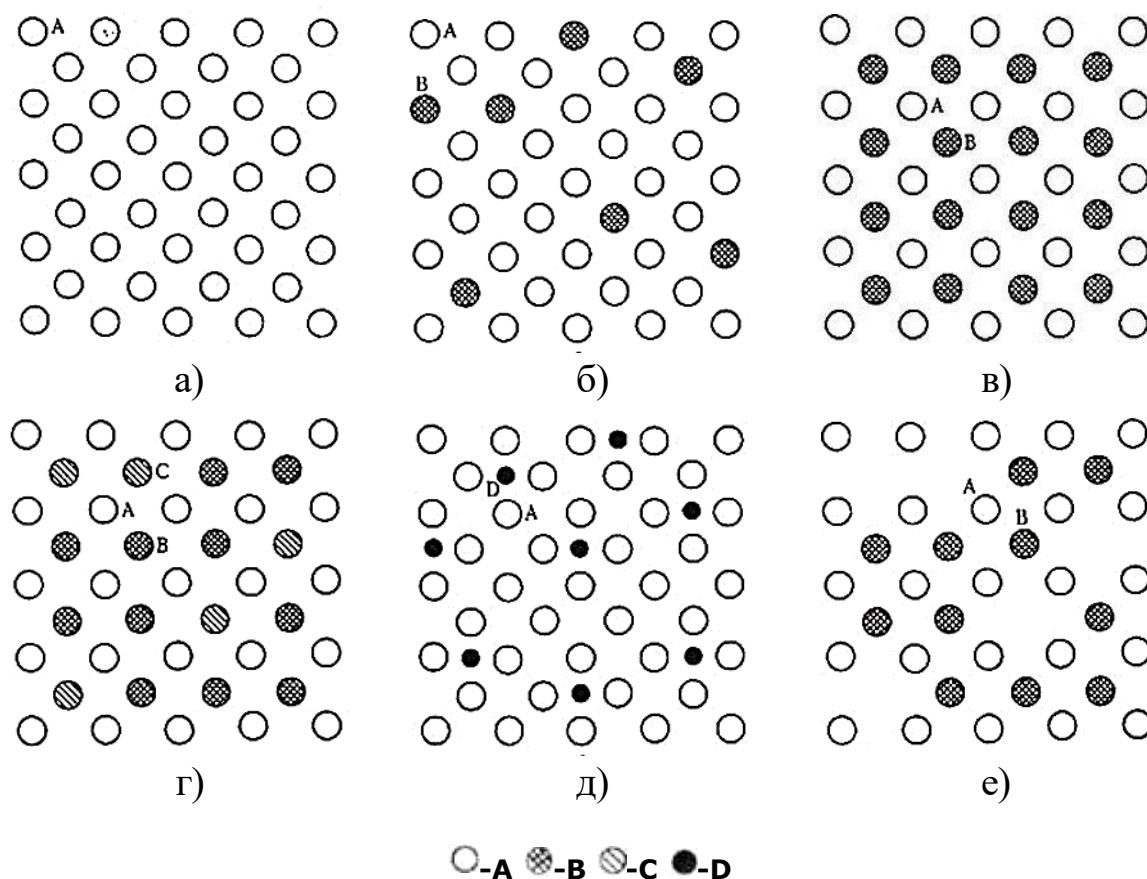


Рис. 85. Схемы расположения атомов в твёрдых растворах: а – чистый элемент *A*; б – твёрдый раствор замещения элемента *B* в элементе *A*; в – химическое соединение *AB*; г – твёрдый раствор замещения химического соединения *AC* в химическом соединении *AB*; д – твёрдый раствор внедрения элемента *D* в элементе *A*; е – твёрдый раствор вычитания на базе химического соединения *AB*.

В *твердых растворах внедрения* атомы растворимого элемента распределяются в кристаллической решетке металла-растворителя, занимая места между его атомами (рис. 85,д).

Наименьшие размеры атомов имеют некоторые металлоиды – водород, азот, углерод, бор, которые и образуют с металлами твердые растворы внедрения. Но и у этих элементов размер атомов несколько превышает размер межатомных промежутков в кристаллической ре-

шетке металлов, поэтому при образовании твердых растворов внедрения решетка искажается и в ней возникают напряжения. При этом концентрация твердого раствора внедрения не может быть высокой: она редко превышает 1–2%.

Твердые растворы вычитания или растворы с дефектной решеткой (рис. 85,е). Понятие твердых растворов вычитания введено первоначально для химических соединений, переменный состав которых подчеркивается формулой, например TiO_x , где x является переменной величиной, меняющейся в значительных пределах (десятков % ат.). Твердые растворы вычитания образуются на базе химических соединений, когда возможна не только замена одних атомов в узлах кристаллической решетки другими, но и образование пустых, не занятых атомами, узлов в решетке. К химическому соединению добавляют, один из входящих в формулу элементов, его атомы занимают нормальное положение в решетке соединения, а места атомов другого элемента остаются, незанятыми.

Полупроводниковые соединения, содержащие значительное количество вакансий ($10^{-2} - 10^{-3}$ % ат.), также рассматриваются как твердые растворы вычитания. Твердые растворы вычитания трактуются в рамках соотношения количества компонентов и отклонения от стехиометрии состава соединений.

Системы на основе твердых растворов вычитания, как и внедрения, характеризуются ограниченной растворимостью.

Независимо от типа твердого раствора общим для них является то, что они однофазны, и существуют в интервале концентраций. Для твердых растворов характерны металлические связи.

К *электронным дефектам* относятся избыточные электроны, недостаток электронов, т.е. незаполненные валентные связи в кристалле – дырки, и *экситоны*. Последние представляют собой парные дефекты, состоящие из электрона и дырки, которые связаны кулоновскими силами.

В идеальном кристалле при 0К, согласно закону распределения Ферми-Дирака, все электроны должны располагаться на наинизших из возможных разрешенных энергетических уровней. При температурах выше 0 К за счет энергии теплового движения определенное число электронов может возбуждаться на более высокие энергетические

уровни, что определяется энергией разрешенных состояний и температурой.

Термически возбужденные электроны, обуславливают электропроводность многих твердых тел (которые обычно являются диэлектриками из-за наличия полностью заполненной и пустой зон). Вакантное место, возникающее в системе с ковалентной связью после удаления электрона, называют *положительной дыркой* или иногда просто дыркой. Последовательный переход валентных электронов на вакантные места можно рассматривать как движение дырок в направлении, обратном движению электрона в электрическом поле. При определенных условиях (например, при поглощении света) концентрации электронов и дырок могут в течение короткого периода отличаться от равновесных значений. Кроме того, концентрации электронов и дырок не обязательно равны между собой, кроме тех случаев, когда чистый кристалл находится в состоянии равновесия.

Электрон, медленно движущийся в полярной среде, вызывает локальную поляризацию окружения. При взаимодействии электрона с фононом, соответствующем локальному смещению иона, образуется *полярой*. Взаимодействие двух соседних молекул, находящихся в возбужденном состоянии в молекулярном кристалле (или групп отдельных молекул), может вызвать на какое-то время смещение атомов из их обычных положений и смещение энергетических уровней электронов. Такое образование носит название *эксимер*.

Другим видом дефектов в кристалле является *экситон*, представляющий собой нейтральное возбужденное состояние электрона до уровня, энергия которого ниже энергии ионизации. В ковалентном или ионном кристалле экситон можно рассматривать как слабо связанные между собой электрон зоны проводимости и дырку, образующие в целом нейтральный центр, который тем не менее не находится в основном состоянии. Это состояние в известной степени аналогично возбужденному состоянию атома водорода, в котором электрон и протон еще остаются связанными. В молекулярных кристаллах экситон также представляет собой локальное электронное возбужденное состояние, возникающее в результате возбуждения одной молекулы. Экситоны могут двигаться в твердом теле за счет диффузии связанной пары электрон–дырка или за счет переноса молекулярного возбуждения от одной молекулы к другой. Экситоны могут иметь значительное время жизни,

по истечении которого они переходят в состояние с более низким уровнем энергии; время жизни является характеристическим для нестабильных частиц.

В кристалле также распространены *энергетические дефекты* (фононы) – это временное искажение размеров решетки кристалла, вызванное тепловым движением. *Фонон* представляет собой квант поля колебаний кристаллической решетки. Энергия колебаний в кристаллической решетке квантована, как и энергия электронов в атоме. Поэтому колебательная энергия может изменяться только дискретно. Термин «фонон» возник по аналогии с термином «фотон» – квантом электромагнитного поля. Каждое данное вещество имеет характерное для него распределение фононов по разрешенным энергетическим состояниям, включая как продольные волны, или волны сжатия (когда атомы сближаются или, наоборот, удаляются, двигаясь вдоль одной оси), так и поперечные движения (атомы движутся перпендикулярно оси). Соседние атомы могут двигаться вместе, находясь в одинаковой фазе (*акустические колебания*) или в противоположной фазе (*оптические колебания*). Исследование фононного спектра твердых веществ имеет существенное значение для интерпретации теплоемкости, а также других физических свойств.

ЛИНЕЙНЫЕ И ПЛОСКИЕ ДЕФЕКТЫ

Кристаллы могут отклоняться от идеального состояния не только в точках, соответствующим узлам решетки, но также и вдоль линий и плоскостей. Линейные дефекты называют *дислокацией*. Различают краевые, винтовые, косые или криволинейные дислокации. Чаще всего встречаются в природе первые два типа.

Краевая дислокация может быть образована в кристалле при внедрении между плоскостями идеального кристалла «лишней» атомной полуплоскости (эту полуплоскость называют *экстраплоскостью*). При этом область несовершенства кристаллической решетки вокруг края экстраплоскости *CD* является *краевой дислокацией* (рис. 86).

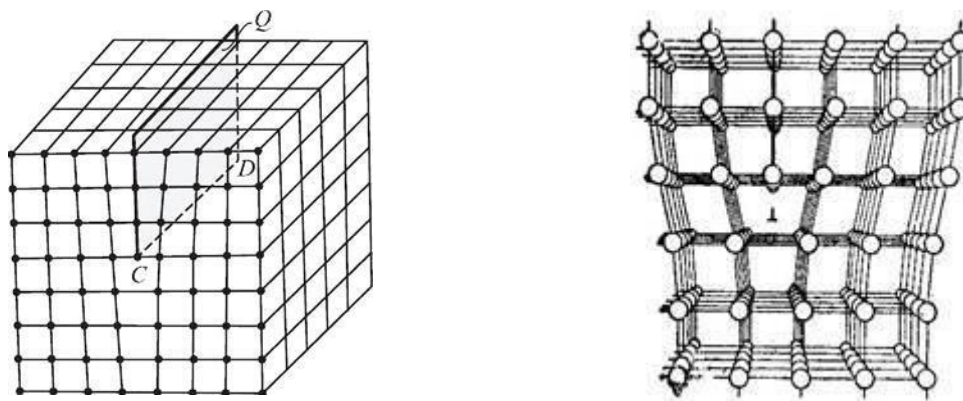


Рис. 86. Образование краевой дислокации в кристаллической решетке:
полуплоскость Q – экстраплоскость (затемнена)

Если экстраплоскость вставлена сверху в кристалл, то краевая дислокация называется *положительной*, а если снизу – то *отрицательной*.

Так же образование краевой дислокации можно представить как результат удаления одной полуплоскости из кристаллической решётки в середине кристалла. В этом случае окружающие дефект плоскости уже не будут прямыми, однако они будут огибать границу уничтоженной полуплоскости так, что на гранях кристалла структура решетки не будет нарушена и дефект не будет виден. Простейшая наглядная модель подобной краевой дислокации – книга, у которой от одной из внутренних страниц оторвана часть. Тогда, если страницы книги уподобить атомным плоскостям, то край оторванной части страницы моделирует линию дислокации.

Дислокации описанного вида могут появиться в кристалле и сами по себе, как следствие неравномерного движения атомов при скольжении, подобно тому, как неодинаковое движение отдельных частей ковра приводит к образованию на нем складок. Дислокации могут образоваться и в процессе роста, при кристаллизации.

Более сложной является *винтовая дислокация*. Представим себе рассеченную наполовину кристаллическую решетку, в которой две примыкающие части (блоки) сдвинуты так, что одна часть смещена относительно другой на толщину одного слоя – *периода решетки* (рис. 87).

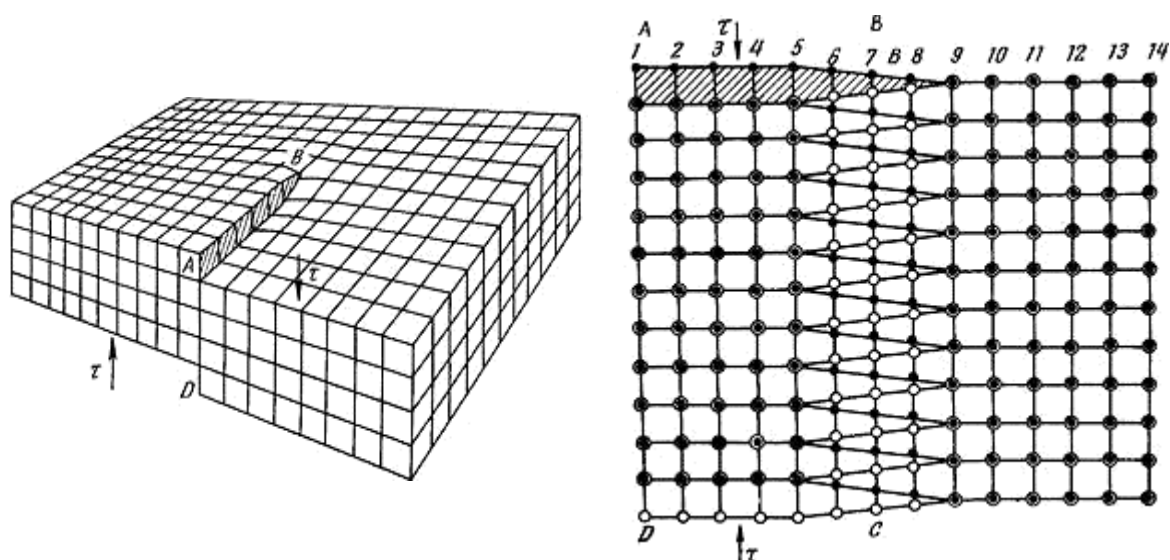


Рис. 87. Образование винтовой дислокации в кристаллической решетке (заштрихована образовавшаяся при сдвиге ступенька на верхней грани кристалла)

Линия BC представляет собой границу зоны сдвига внутри кристалла., отделяющую ту часть плоскости скольжения, где сдвиг уже произошел, от той части, где сдвиг еще не начинался.

Различают винтовые дислокации левые и правые. Винтовая дислокация параллельна вектору сдвига. Наибольшие искажения сосредоточены на оси. Область, примыкающая к этой оси, и называется *спиральной* или *винтовой дислокацией*. За счет винтовых дислокаций образуются фигуры роста в виде спирали. Ступенька сдвига, обусловленная спиральным ходом винтовой дислокации, не исчезает с добавлением новых атомов. Атомы, попадающие на грань кристалла, мигрируют к этой ступеньке и пристраиваются к ней, за счет чего происходит ее перемещение в плоскости грани. Кристалл с винтовой дислокацией уже не состоит из параллельных атомных плоскостей, скорее его можно рассматривать состоящим из одной атомной плоскости, закрученной в виде геликоида или винтовой лестницы без ступенек. Искажение пространственной решетки кристалла состоит в том, что атомные ряды изгибаются и меняют своих соседей. Ступенька «закреплена» на грани кристалла в месте выхода линии дислокации, проходящей через ее основание перпендикулярно плоскости грани, поэтому при достраивании атомами она начинает вращаться вокруг линии дислокации, наращивая на грань кристалла все новые и новые атомные слои. Поэтому рост кристалла по этому механизму требует гораздо

меньшей энергии активации, чем при росте бездефектного кристалла, осуществляется гораздо легче и может происходить даже при незначительных пересыщениях. Можно показать, что в результате присоединения атомов к краю дислокационной ступеньки она должна в процессе вращения закручиваться в спираль. Спиральные ступеньки роста можно экспериментально наблюдать на гранях растущего кристалла. В зависимости от вида кристалла (его структуры) наблюдаются самые разнообразные формы ступенек роста. Одна из часто наблюдаемых форм представляет собой спиралевидные окружности, что имеет место, например, при росте кристаллов карбида кремния.

Дислокации смешанного типа представляют собой комбинацию краевой и винтовой дислокаций.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ И ОБЪЕМНЫЕ ДЕФЕКТЫ

- *Поверхностные дефекты.*

Поверхностные дефекты малы только в одном измерении и имеют в двух измерениях размеры, во много раз превышающие параметр решётки. К ним относятся границы зёрен, кристаллических двойников, блоков мозаики, дефекты упаковки, а также поверхность самого кристалла. Ряд исследователей относят к поверхностным дефектам, так же саму поверхность кристалла. Все виды плоских дефектов можно рассматривать в рамках дислокационных представлений.

Одной из разновидностей поверхностных дефектов наблюдается у кристаллических двойников. *Двойник* – это кристаллический комплекс, две части которого соединяются либо двойниковой поверхностью, либо двойниковой осью. Иногда одна часть из другой получается путем отражения и поворота. Граница, разделяющая две симметрично связанные части, – *двойниковая поверхность* – предполагается регулярной, т.е. образована в кристаллах одинаковыми сетками одной и той же простой формы, если совпадает, например, с плоскостью зеркального отражения и т.п. Если граница отклоняется от кристаллографической плоскости двойникового, она становится нерегулярной и содержит в себе двойнирующие дислокации. В ряде случаев к двойникованию приводит скопление дислокаций в кристалле. Образование двойников могут вызывать термические напряжения, а также примеси.

Еще один пример поверхностного дефекта является дефект упаковки – нарушение последовательности слоев плотнейшей упаковки шаров. Так, для кубической плотнейшей упаковки ABCABCABC... обычный дефект слоистости – ABCABABABC..., где АВА – *дефект упаковки*.

В гранецентрированной кубической структуре идеальной последовательностью плотноупакованных атомных сеток ABCABC... возможны следующие типы дефектов упаковки: (1) деформационный (дефект вычитания) – ABCABABABC...; (2) двойной деформационный (дефект внедрения) – ABCABCABACABCABC...; (3) ростовой (двойниковый дефект) – ABCABCABACBABC... .

- *Объемные дефекты.*

Такие дефекты обычно возникают при быстром росте кристаллов из раствора или расплава, содержащего большое количество примесей. Они могут также образовываться путём объединения в макроскопические ассоциации точечных дефектов (поры, пустоты, включения группировок частиц другой фазы, кристаллические и жидкие включения и т. п.).

Наиболее распространенным видом объемных дефектов являются нарушения сплошности материала, существующие в виде пор и трещин.

Распространенный механизм возникновения пор – путем формирования локальных скоплений вакансий с последующей конденсацией их в поры. Поэтому пору можно рассматривать как комплекс вакансий. При этом полагают, что если пора ничем не заполнена, то ее называют вакансионной. Чем больше объем вакансионной поры, тем больше вероятность того, что в него просочатся (за счет диффузии) атомы или молекулы воздуха.

Механизм зарождения пор требует высокой концентрации вакансий. Поэтому обработки, связанные с внешним воздействием и приводящие к получению вакансионного пересыщения кристаллической решетки объективно создают благоприятные условия для порообразования за счет точечных дефектов.

Геометрия пор определяется механизмом их образования и особенностями последующего существования в изменяющихся условиях

эксплуатации материала. Часто возникают сферические поры, но возможны и поры другой формы – правильные и неправильные многогранники, эллипсоиды и др.

Отличительная особенность трещины состоит в том, что она является комплексом дислокаций, точнее, полым ядром сверхдислокации. Известны различные механизмы образования дислокационных трещин, один из которых основан на концентрации напряжений в вершине плоского скопления дислокаций у барьера (граница зерна, частица другой фазы), где и возможно объединение нескольких дислокаций, приводящее к образованию клиновидной трещины.

Образование дефектов – это реакция кристаллов на внешние воздействия. Чтобы скомпенсировать это влияние, сохраняя свое физическое и термодинамическое состояние, кристалл усложняет свою структуру, что при определенных уровнях воздействия оказывается более выгодным, чем полное разрушение связей или аморфизация вещества.

8.5.1. ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ НА СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Перечисленные выше дефекты: точечные, дислокационные, двойниковые и другие, – играют существенную роль в формировании не только механических свойств кристаллов (прочность, пластичность, хрупкость), но и оказывают влияние на оптические, электрические и магнитные свойства.

Влияние дефектов на основные электрические и магнитные свойства обусловлено наличием некоторых зарядовых состояний самих дефектов, либо искажением дефектами регулярного распределения электрических зарядов кристаллической решетки. Все это приводит к изменению, например, такой характеристики, как электропроводность.

- *Температура плавления.*

Идеально совершенный кристалл должен плавиться при определенной температуре $T_{пл}$. На самом деле процесс плавления происходит в некотором интервале температур. «Размытость» точки плавления $T_{пл}$ вызвана как собственными дефектами кристалла (искажением кристаллической решетки), так и примесными (скопление примеси на дефектах).

- *Центры окраски в твердых фазах.*

Точечные дефекты являются причиной возникновения центров окрашивания в кристаллах (*F*-центров – *Farben centrum*). Например, мелкокристаллические порошки хлорида натрия при нагревании в парах натрия приобретают зеленовато-желтую окраску. Избыточные ионы натрия остаются на поверхности, электроны диффундируют в объем кристалла. Для сохранения электронейтральности по всему объему кристалла ионы хлора диффундируют к поверхности, оставляя равное количество анионных вакансий, обладающих эффективным положительным зарядом. Свободные электроны захватываются такими вакансиями и оказываются как бы в потенциальном ящике, образованном окружением данной вакансии (*F*-центры). Расположение энергетических уровней электрона в потенциальном ящике определяет окраску кристалла. Чем больше размер потенциального ящика, тем ближе расположены электронные энергетические уровни, тем больше длина волны поглощаемого света. Расположение энергетических уровней и, следовательно, окраска зависят от свойств кристалла (например, размера вакансии) и не зависят от природы донорного атома, поставляющего свободный электрон.

Так кристаллы NaCl приобретают одинаковую зеленовато-желтую окраску при нагревании их как в парах натрия, так и в парах калия. С другой стороны, кристаллы KCl при обработке парами калия приобретают красно-фиолетовый цвет. Аналогичным образом меняют свою окраску галогениды щелочных металлов, а также некоторые оксиды и галогениды щелочноземельных металлов, то есть соединений со значительной степенью ионности химической связи.

Итак, в твердом теле имеется много дефектных центров, которые состоят из двух и более атомных дефектов, находящихся в состоянии связи. В этих более сложных образованиях могут участвовать и электронные дефекты – электроны и дырки.

- *Диффузионные процессы.*

Протекание химических реакций и многих физических процессов (например, электрической проводимости) в твердых телах непосредственно связано с диффузионными процессами.

Диффузия – есть процесс перемещения частиц в кристаллической решетке на макроскопические расстояния вследствие флуктуации (изменения) тепловой энергии.

Подвижность частиц зависит от различного вида дефектов в кристалле и их концентрации. Если перемещающиеся частицы являются частицы самой решетки, то речь идет о самодиффузии. Если в перемещении участвуют частицы, являющиеся чужеродными, то речь идет о гетеродиффузии.

Перемещение частиц в твердых телах может осуществляться различными способами. Известно несколько механизмов диффузии: междоузельный, диссоциативный, вакансионный и кольцевой.

Простая качественная оценка подвижности атомов, находящихся на поверхности и в объеме, исходя из энергии связи (и, следовательно, энергии активации диффузии) показывает, что поверхностная диффузия протекает быстрее из-за меньшего связывания поверхностных атомов. По той же причине диффузия атомов по межблочным границам и границам зерен происходит быстрее, чем в объеме.

С другой стороны, области кристалла вблизи линейных, плоских и объемных дефектов, содержат большое количество вакансий и других нарушений кристаллической решетки, облегчающих диффузионные процессы. Даже при известных коэффициентах диффузии, присущих отдельным механизмам, требуется знать, какое количество атомов участвует в движении. В поверхностной диффузии для данного кристалла, как ни велика ее скорость, участвует значительно меньшее количество атомов, чем в объемной.

- *Электропроводность.*

Электропроводность при постоянном токе, теплопроводность, эффекты Зеебека и Холла являются некоторыми общими электроно-транспортными свойствами твердых тел, которые характеризуют природу носителей заряда.

По электрическим свойствам твердые материалы подразделяются на металлы, полупроводники и диэлектрики, в которых носители заряда движутся в зонных состояниях; имеются другие полупроводники и диэлектрики, где носители заряда локализованы и их движение включает диффузионный процесс.

Так, например, для полупроводников температурная зависимость электронной проводимости определяется концентрацией и подвижностью носителей. Однако при высоких температурах более важную роль играет, несомненно, концентрация. Из этого следует, что энергия активации электронной проводимости соответствует в первом приближении теплоте образования электронных дефектов.

- *Прочность и пластичность.*

В значительной мере пластичность и прочность материала определяет плотность дислокаций кристаллов, т.е. суммарная длина линий дислокаций в единице объема.

Развитие пластической деформации, связанное с перемещением дислокаций, существенно определяется скоростью их движения (подвижностью) и интенсивностью образования (зарождения) подвижных дислокаций.

Подвижность дислокаций в предельно чистых и совершенных кристаллах зависит от характера сил межатомных связей, от взаимодействия с фононами и электронами проводимости (в металлах).

Подвижность дислокаций в неидеальных кристаллах уменьшается за счёт их взаимодействия друг с другом и с другими дефектами, которое приводит к торможению движущихся дислокаций и вызывает упрочнение кристалла при деформировании. Но оно же приводит к возникновению новых дислокаций, без чего невозможно обеспечить значительную пластическую деформацию. Если бы новые дислокации не рождались в кристалле, то пластическая деформация прекратилась бы после выхода на поверхность тела всех подвижных дислокаций.

Дефекты без сомнения оказывают сильное воздействие на свойства твердых тел. Крайне нежелательные для материала дефекты – это поры и трещины, поскольку искажают практически все его физические свойства, причем наиболее значительно ухудшают прочность и пластичность изделий. Но далеко не всегда это нежелательные воздействия, связанные с потерей материалом нужных характеристик. Часто кристаллическую решетку специально подвергают изменениям, чтобы добиться нужных свойств. Так, например, точечные дефекты, такие как атомы внедрения и атомы замещения используют для так называемого легирования, т.е. изменения физических и/или химических свойств основного материала путем добавления в состав материалов примесей. Увеличивать прочность материала позволяет дислокация, относящаяся к линейным дефектам, однако при этом происходит потеря пластичности, но иногда именно это и требуется.

Глава 8

Кинетика твердофазных реакций. Диффузия, механизмы диффузии.

Среди твердых тел встречаются такие, в изломе которых нельзя обнаружить никаких признаков кристаллов. Например, если расколоть кусок обыкновенного стекла, то излом его окажется гладким и, в отличие от изломов кристаллов, ограничен не плоскими, а овальными поверхностями. Подобная же картина наблюдается при раскалывании кусков смолы, клея и некоторых других веществ.

Минимальному значению свободной энергии соответствует кристаллическое состояние твердых тел. Однако атомы не всегда имеют благоприятную возможность располагаться упорядоченно в процессе затвердевания. Препятствием этому может быть резкое уменьшение скорости диффузии атомов при охлаждении среды. Твердые тела, которые характеризуются случайным хаотичным расположением частиц, называют *аморфными* (от греч. *amorphos* – бесформенный).

Аморфное состояние является неустойчивым состоянием твердых тел. Будучи предоставленными сами себе, они стремятся со временем перейти в кристаллическую форму, хотя этот процесс может занимать годы и даже десятилетия.

Итак, аморфное состояние – одна из форм существования твердых тел. Среди других видов твердых тел аморфные вещества отличаются тем, что они получаются при переохлаждении жидкости в условиях, когда кристаллизация не успевает осуществиться до перехода вещества в твердое состояние. В аморфном, состоянии подвижность составляющих жидкость частиц становится столь малой, что скорость кристаллизационных процессов стремится к нулю, и вещество сохраняется в твердом аморфном состоянии сколь угодно долгое время. Можно сформулировать следующее определение: веществом в *аморфном состоянии* называется твердое некристаллическое вещество, образующееся в результате охлаждения жидкости со скоростью, достаточной для предотвращения кристаллизации во время охлаждения.

Все аморфные вещества можно разделить на две группы:

1. простые аморфные, к которым относятся низкомолекулярные жидкости, неорганические стекла, плавленый кварц и др.;

2. высокополимерные соединения, к которым относятся каучуки, резины, органические стекла, смолы.

Аморфные вещества обладают рядом отличительных признаков. Рассмотрим подробно каждый из них.

- *Отсутствие четкой внутренней структуры.*

Строение вещества характеризуется геометрическим расположением ионов или атомов и их структурными образованиями. Кристаллические вещества имеют геометрически правильную кристаллическую решетку, которая образуется структурными элементами (ионами или атомами), расположенными в строго повторяющемся непрерывном порядке (дальний порядок). В отличие от кристаллических, аморфные вещества не обладают кристаллической решеткой, им присуще только отдельное внутреннее упорядочение. У вещества в аморфном состоянии существует *ближний порядок*, т.е. порядок, – согласованность в расположении соседних частиц, т. е. порядок, соблюдаемый в пределах 1-й координационной сферы и постепенно теряющийся при переходе ко 2-й и 3-й сферам, т.е. соблюдающийся на расстояниях, сравнимых с размерами частиц (рис. 88). Таким образом, с расстоянием согласованность уменьшается и через 0,5 – 1 нм исчезает.

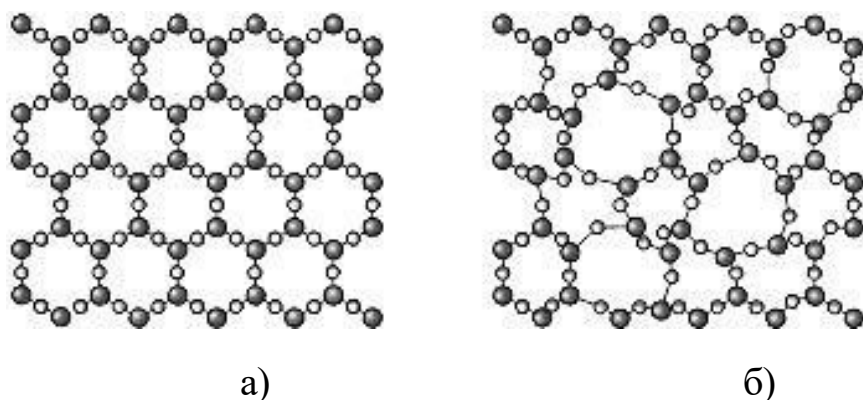


Рис. 88. Строение кристаллического (а) и аморфного вещества (б)

Ближний порядок характерен и для жидкостей, но в жидкости происходит интенсивный обмен местами между соседними частицами, затрудняющийся по мере возрастания вязкости, поэтому, иногда, твердое тело в аморфном состоянии принято рассматривать как переохлажденную жидкость с очень высоким коэффициентом вязкости.

Таким образом, по структуре аморфное состояние эквивалентно жидкому (имеет ближний порядок), а по характеру теплового движения – кристаллическому, частицы колеблются вокруг равновесных положений, но нет непрерывного перемешивания атомов и молекул, как в жидкостях.

- *Отсутствие четкой температуры плавления (кристаллизации).*

Различие между кристаллическими и аморфными телами особенно резко проявляется в их отношении к нагреванию. В то время как кристаллы каждого вещества плавятся при строго определенной температуре и при той же температуре происходит переход из жидкого состояния в твердое, аморфные тела не имеют определенной температуры плавления (рис. 89). При нагревании аморфное тело постепенно размягчается, начинает растрескиваться и, наконец, становится совсем жидким. При охлаждении оно также постепенно затвердевает.

В связи с отсутствием определенной температуры плавления аморфные тела обладают и другой особенностью: многие из них подобно жидкостям текучи, т.е. при длительном действии сравнительно небольших сил постепенно изменяют свою форму. Например, кусок смолы, помещенный на плоскость, в теплом помещении за несколько недель растрескивается, принимая форму диска

Как правило, в точки кристаллизации происходит полное размягчение и плавление вещества.

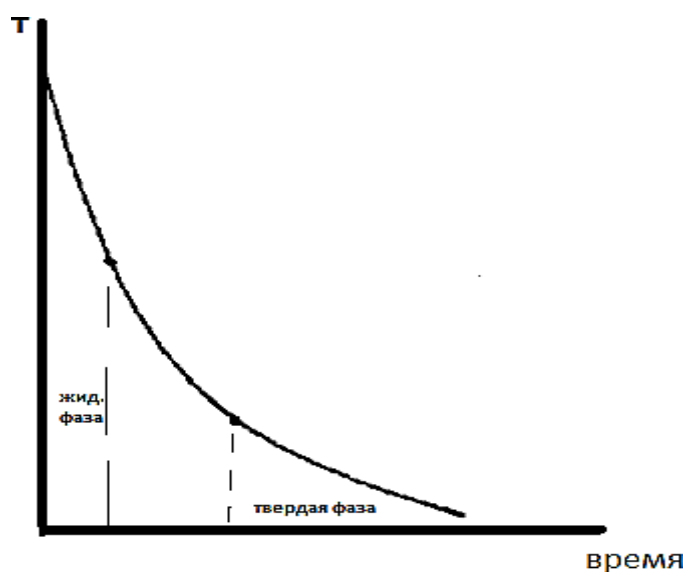


Рис. 89. Кривая охлаждения аморфного вещества

- *Изотропия аморфных тел.*

Все аморфные тела изотропны, т.е. имеют одинаковые физические свойства по разным направлениям. При ударе они ведут себя как твердые тела – раскалываются, а при очень длительном воздействии – текут.

Изотропия свойств характерна так же для поликристаллического состояния, но последнее характеризуется строго определённой температурой плавления, что позволяет отличать его от аморфного состояния. Отличие структуры аморфного состояния от кристаллического легко обнаруживается с помощью рентгенограмм. Монохроматические рентгеновские лучи, рассеиваясь на кристаллах, образуют дифракционную картину в виде отчётливых линий или пятен. Для аморфного состояния это не характерно.

- *Отсутствие равновесия.*

С точки зрения термодинамики, аморфные тела обладают большим запасом энергии, связано это с тем, что при кристаллизации аморфных тел энергия практически не выделяется. Поэтому все аморфные тела со временем превращаются в кристаллические, а сам переход может занимать сотню или даже тысячу лет.

Некоторые вещества могут находиться в аморфном и кристаллическом состояниях (аморфно-кристаллические вещества). Аморфное состояние вещества менее устойчиво, чем кристаллическое, поэтому возможен самопроизвольный переход вещества из аморфного состояния в кристаллическое. Примером такого превращения служит расстекловывание, в процессе которого происходит самопроизвольная кристаллизация стекла при повышенных температурах или давлении. В связи с образованием мелких кристаллов стекло меняет свои оптические свойства и превращается в аморфно-кристаллический материал, называемый *ситаллом*.

Аморфно-кристаллическое состояние свойственно оксиду кремния, который встречается в природе в виде кристаллов кварца, а также в аморфном состоянии в виде минерала опал. В определенном интервале температур в термодинамически устойчивом состоянии, которое характерно для аморфно-кристаллических веществ, находятся жидкие кристаллы.

Устойчивым твёрдым состоянием вещества при низких температурах является кристаллическое состояние. Однако в зависимости от свойств молекул, кристаллизация может потребовать больше или меньше времени – молекулы должны успеть при охлаждении вещества выстроиться в кристаллический порядок. Иногда это время бывает очень большим, так что кристаллическое состояние практически не реализуется. В других случаях аморфное состояние получается путём убыстрения процесса охлаждения. Например, расплавляя кристаллический кварц и затем быстро охлаждая расплав, получают аморфное кварцевое стекло. Таким же образом ведут себя многие силикаты, которые при охлаждении дают обычное стекло. Поэтому аморфное состояние часто называют стеклообразным состоянием. Однако чаще всего даже самое быстрое охлаждение недостаточно быстро для того, чтобы помешать образованию кристаллов. В результате этого большинство веществ получить в аморфном состоянии невозможно. В природе аморфное состояние менее распространено, чем кристаллическое. В аморфном состоянии находятся: опал, обсидиан, янтарь, смолы природные, битумы.

АМОРФНЫЕ ВЕЩЕСТВА – СТЕКЛА

Как известно классическим примером аморфного вещества являются достаточно большая группа веществ – стекла.

Существует несколько определений стекол:

- 1) Стеклом называется аморфное твердое тело образующиеся при охлаждении расплава (раствора) без его кристаллизации.
- 2) Стекло – это аморфное твердое тело, в котором отсутствует дальний порядок.
- 3) Стеклом называется замороженная, переохлажденная жидкость.

Таким образом, можно сказать, что *стеклами* называют аморфные тела, получаемые путем переохлаждения расплава (раствора) независимо от их химического состава и температурной области затвердевания, приобретающие в результате постепенного увеличения вязкости механические свойства твердых тел. Отметим, что процесс перехода из жидкого состояния в твердое является *обратимым*.

С точки зрения химического состава: стекло – это многокомпонентные, как правило, оксидные системы, состоящие из стеклообразующего оксида (основного) и оксидов-модификаторов.

Получение стекол производится путем «варки» исходных компонентов стекла в стекловаренных печах и при быстром охлаждении расплавленного материала. Известно четыре основных *стеклообразующих элемента*: Si, B, P, Ge. Особенность этих элементов проявлять стеклообразующие свойства определяется их расположением в периодической таблице. Они в основном расположены в 3 – 5 группах и имеют степень окисления от +3 до +5. Образуя при этом смешанный тип химической связи, с преобладанием ковалентной составляющей. Доля основных оксидов в стеклах обычно составляет от 80 – 90% причем название оксида определяет название стекла. Кроме этих четырех элементов стеклообразующими свойствами обладают так же элементы: S, As, Te, Se и т.д. Они образуют класс халькогенидные стекла.

Главная роль основных оксидов заключается в образовании структуры стекла. Так как компоненты стекла не способны ее образовывать, то вводят вспомогательные компоненты, которые носят название – модификаторы. Это, как правило, оксиды 1 и 2 группы Периодической системы элементов. Их доля колеблется от 10 до 20%.

Модификаторы вводят в стекло для придания стеклам нужных свойств: для упрощения технологии, удешевления материала и т.д. Например, при введении в кварц оксидов щелочных и щелочноземельных металлов уменьшается температура размягчения стекла, упрощается технология. Добавки оксидов хрома, железа, кобальта и др. придают нужный цвет стеклу. Оксиды тяжелых металлов, например, свинца, повышают коэффициент преломления.

Часто введение какой-то добавки улучшает одни свойства и ухудшает другие показатели материала. Тогда вводят добавки – *компенсаторы*, назначение которых подавить негативное проявление основных модификаторов.

Термическое упрочнение (*закалка*) стекла, например, осуществляется быстрым и равномерным его охлаждением, нагретого выше температуры стеклования в потоке воздуха или в маслах. Упрочнение стекла закалкой связано с появлением в стекле достаточно равномерно распределенных напряжений, которые в наружных слоях стекла вызы-

вают напряжения сжатия, а во внутренних слоях – напряжения растяжения. Предел прочности стекла при сжатии примерно в 10–15 раз больше, чем предел прочности при растяжении.

Термохимическое упрочнение основано на закалке стекла и, кроме того, на изменении самой структуры и свойств его поверхностного слоя. Такое упрочнение производится быстрым охлаждением стекла, нагретого выше температуры стеклования, в подогретых полимерных кремнийорганических жидкостях. Дополнительное упрочнение объясняется образованием на поверхности стекла полимерных пленок.

По химическому составу имеющие практическое значение стекла делятся на три основных типа:

- оксидные: на основе оксидов (SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , Al_2O_3);
- галогенидные: на основе галогенидов (BeF_2 , фторбериллатные стекла);
- халькогенидные: на основе сульфидов, селенидов и теллуридов (As_2S_3).

Наиболее широко применяются оксидные стекла, которые в зависимости от состава делятся на ряд классов и групп:

- по виду оксида-стеклообразователя: силикатные, боратные, фосфатные, германатные, алюмосиликатные и т.д;
- по содержанию щелочных оксидов: бесщелочные (могут содержать щелочноземельные оксиды MgO , CaO , BaO), малощелочные, многощелочные.

СТРУКТУРА СИЛИКАТНОГО СТЕКЛА

Наибольшее распространение среди оксидных стекол получили силикатные стекла, благодаря высокой химической устойчивости, а также дешевизне и доступности сырьевых компонентов. Для придания определенных физических свойств в состав силикатных стекол вводят оксиды различных металлов (наиболее часто щелочных и щелочноземельных)

Силикатные стекла по составу, а в связи с этим и по электрическим, оптическим, механическим свойствам можно разделить на:

- бесщелочные стекла (отсутствуют окислы натрия и калия). В эту группу входит чистое кварцевое стекло;

- щелочные стекла без тяжелых окислов или с незначительным их содержанием. Эта группа состоит из двух подгрупп: натриевые и калиевые или калиево-натриевые;
- щелочные стекла с высоким содержанием тяжелых оксидов (например, силикатно-свинцовые или бариевые).

Существует множество гипотез о структуре силикатного стекла. Рассмотрим некоторые из них.

Основоположник кристаллитной теории строения стекол акад. А. А. Лебедев еще в 1921 г. пришел к выводу, что силикатные стекла в своей структуре содержат микрокристаллические образования, называемые кристаллитами. Согласно теории в расплаве стекла при охлаждении возникает значительное количество микрокристаллических образований – кристаллитов с более или менее резко выраженным строением, соответствующим строению кристаллической решетки. По мере удаления от центра кристаллита к периферии между кристаллитами появляются аморфные слои, которые соединяют кристаллиты между собой. А. А. Лебедевым было высказано также предположение о наличии микрокристаллов кварца в структуре силикатного стекла.

Н. Н. Валенков и Е. А. Порай-Кошиц, исследуя рентгенографическим методом стекла натриевосиликатного состава, обнаружили возрастание упорядоченности их структуры после нагревания и охлаждения. Это позволило авторам также предположить о существовании в стекле кристаллитов.

Кристаллитная гипотеза на протяжении 30 – 40 лет давала положительное объяснение многим экспериментальным данным. Однако, несмотря на значительное развитие теории и практики рентгеноструктурных и оптических методов исследования, все попытки обнаружить с их помощью существование в стеклах кристаллитов не дали желаемых результатов.

Дальнейшее развитие кристаллитной теории строения стекла привело к тому, что структуру веществ в стекловидном состоянии стали представлять в виде своеобразной непрерывной сетки.

Структурные исследования стеклообразных SiO_2 и GeO_2 , сделанные Уорреном и его сотрудниками в 1930-х годах с использованием дифракции рентгеновских лучей, показали, что структура стекла является типичной для аморфного твердого вещества.

В 1932 году Захариасен представил теорию строения стекол как случайных сеток (непрерывной беспорядочной сетки), в которой природа связи в стекле такая же, как в и кристалле, но основные структурные элементы стекла связаны случайным образом, в отличие от периодического расположения структурных мотивов в кристаллическом материале. Несмотря на отсутствие дальнего порядка, структура стекла демонстрирует высокую степень упорядочения в ближнем порядке на атомных масштабах из-за ограничений химической связи в локальных атомных многогранниках. Теория Захариасена предполагает полную однородность структуры всех стекол.

Например, структура силикатного стекла представлена непрерывной трехмерной сеткой состоящий из тетраэдров состава $[\text{SiO}_4]^-$ соединенных между собой вершинами тетраэдры образуют фундаментальные структурные единицы в кварцевом стекле, представляют высокую степень упорядоченности, т.е. каждый атом кремния координируется четырьмя атомами кислорода, а длина ближайшей соседней связи Si–O имеет только узкое распределение по всей структуре. Тетраэдры в диоксиде кремния также образуют сеть кольцевых структур, что приводит к упорядочению на средних масштабах длины, примерно до $10 \text{ \AA}$ (рис. 90).

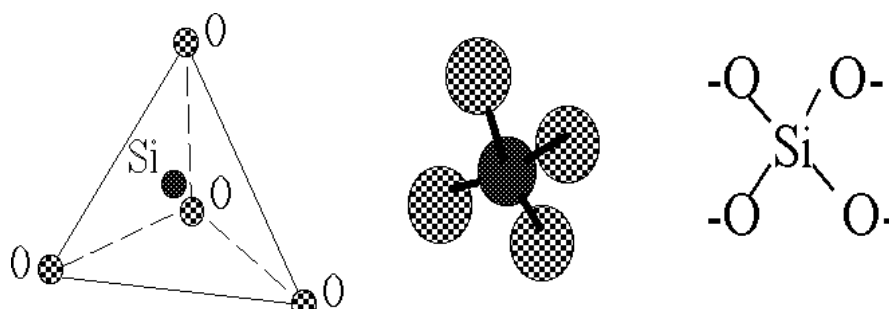


Рис. 90. Строение силикатного стекла по теории Захариасена

Согласно теории Захариасена атом кремния, располагающийся в центре тетраэдра, связан четырьмя ковалентными связями с атомами кислорода. Тетраэдры образуют связи друг с другом посредством атомов кислорода располагающие в его вершине. Такие атомы кислорода называются *мостиковыми* (рис. 91). Атомы кислорода не участвующие в образовании связи между тетраэдрами – *концевые*. По количеству

атомов кислорода в стекле, того или иного вида, можно судить о степени структурированности стекла, т.е. чем больше мостиковых кислородов, тем она выше.

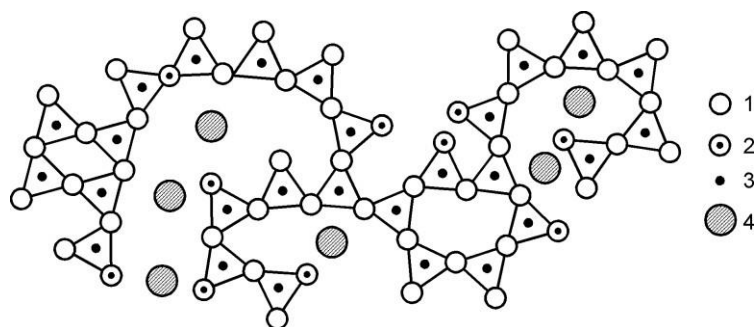


Рис. 91. Структура двуокиси кремния (двумерная модель):

1 – мостиковый кислород; 2 – немостиковый кислород (концевой); 3 – модификатор; 4 – стеклообразователь

Для характеристики этого соотношения используется величина, которая показывает отношение количества атомов кремния к количеству атомов кислорода (Si:O) (табл. 10):

концевой кислород: Si:O = 1:1
мостиковый кислород: O = 2Si:1/2.

Таблица 10. Отношение величины Si:O в зависимости от типа атомов кислорода и аниона

Отношение Si:O	Тип атомов кислорода		Тип аниона, структура	Соединения
	Мостиковый	Концевой		
1:4	0	4	$[\text{SiO}_4]^{4-}$ изолированный тетраэдр	Mg_2SiO_4
1:3,5	1	3	$[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ димер	$\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$
1:3	2	2	$(\text{SiO}_3)^{-2n}$ бесконечные цепи	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$
1:2,5	3	1	$(\text{Si}_2\text{O}_5)_2^{2-}$ сетка	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$
1:2	4	0	Трехмерный каркас	Природный кварц (кристаллический)

Из таблицы следует, что, меняя химический состав (содержание основного оксида), можно изменить степень структурированности стекла, вплоть до его полной кристаллизации.

Однако попытки отдельных авторов рассматривать строение стекла в виде сетки непрерывной аморфной структуры не привели к желаемым результатам, так как такое представление затрудняет объяснение многих свойств стеклообразных систем.

Согласно еще одной теории, силикатные стекла обладают ближним порядком, который проявляется в существовании отдельных областей упорядоченности структуры внутри стекла.

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА СТЕКЛОВАНИЯ

При охлаждении ниже температуры кристаллизации жидкость может оказаться в переохлажденном состоянии. Это состояние является метастабильным: если зафиксировать температуру и подождать некоторое время, то жидкость кристаллизуется, т.е. переходит в твердое состояние, в котором атомы образуют правильную кристаллическую решетку (расположение атомов обладает дальним порядком). Однако если жидкость охлаждать непрерывно, не делая остановок, то она может перейти в совсем иное твердое состояние. При достижении определенной температуры происходит стеклование жидкости, при котором резко, скачком меняются некоторые ее физические характеристики и жидкость переходит в состояние, которое называется *стеклом*.

Стеклообразное состояние, хотя и является твердым по внешним признакам, существенно отличается от кристаллического. Во-первых, в стеклообразном состоянии атомы не обладают дальним порядком, то есть стекло не кристаллическое, а аморфное состояние. Так же как в жидкости, в расположении атомов обнаруживается ближний порядок, то есть часть атомов оказывается сгруппированной в небольшие кристаллические кластеры. В стекле же кластеры оказываются как бы замороженными. Структуру стекла можно коротко охарактеризовать как замороженный слепок той структуры, которой обладала жидкость в начале процесса стеклования. Во-вторых, стеклообразное состояние не является равновесным. Если температура стекла ненамного ниже температуры стеклования, то структура стекла медленно изменяется, приближаясь к равновесному состоянию переохлажденной жидкости, и,

кроме того, может наблюдаться переход из стеклообразного состояния в кристаллическое.

Главная особенность процесса образования твердой фазы из переохлажденной жидкости заключается в том, что при стекловании не происходит изменение структуры, т.е. затвердевает та структура, которая была в жидкости. Вблизи температуры стеклования расплав стекла обладает очень высокой вязкостью, что препятствует образованию регулярной структуры.

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

В зависимости от строения и типа связи твердого тела различаются и методы его исследования. Если соединение имеет молекулярный тип связи, то независимо от его агрегатного состояния идентификацию вещества проводят спектральными и химическими методами. Для изучения же немолекулярных кристаллических твердых тел обычно используют рентгеновские методы и методы электронной микроскопии, дополняя их при необходимости результатами химического анализа.

Однако твердое тело невозможно полностью охарактеризовать с помощью какого-либо одного метода, поэтому на сегодняшний день при исследовании твердого тела применяют комбинацию из нескольких методов физико-химического методов анализа.

Все физические методы исследования твердых тел можно разделить на три основные группы: дифракционные, микроскопические и спектральные методы. Возможно применение и иных методов, таких как термический анализ, измерение магнитных и электропроводных свойств твердого тела и других физических параметров.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

В настоящее время для исследования строения вещества используется множество различных спектральных методов. В основе всех этих методов лежит один и тот же принцип – при определенных условиях вещества способны поглощать или испускать различные виды энергии. Обычно это электромагнитное излучение, но могут быть звуковые волны, материальные частицы и т.п. Полученные в ходе исследований экспериментальные данные – спектры – представляют собой зависимость интенсивности поглощения или испускания (откладывается по оси y) от энергии (ось x). Энергия, частота и длина волны излучения связаны соотношением

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda$$

где h – постоянная Планка ($6,6 \cdot 10^{-34}$ Дж/с), c – скорость света ($2,998 \cdot 10^{10}$ см/с), ν – частота электромагнитных колебаний (Гц), λ – длина волны (см), E – энергия (Дж).

Выбор той или иной области спектра зависит от идущих в веществе процессов и отвечающих им изменений энергий, а также изменений состояния ядерных спинов.

Хотя первоначально многие спектральные методы предназначались для изучения молекулярных веществ (чаще всего жидкостей или газов), в настоящее время они нашли широкое применение в химии и физике твердого тела. Спектроскопическое исследование твердых тел хорошо дополняет результаты дифракционного (рентгеновского) исследования. Если дифракционные методы позволяют получать информацию о дальнем порядке в веществе, то спектральные методы в основном предназначены для изучения ближнего порядка, т.е. они могут быть использованы для определения координационных чисел атомов, симметрии молекул, изменений в ближайшем окружении атомов (например, связанных с возникновением точечных дефектов или присутствием примесных атомов). Кроме того, они могут быть с одинаковым успехом применены для исследования и кристаллических, и аморфных материалов (стекол, гелей).

Ниже описаны важнейшие спектральные методы и обсуждается их роль в химии твердого тела.

- *Колебательная спектроскопия: ИК- и КР-спектры.*

Атомы в твердых телах колеблются с частотой $10^{12} - 10^{13}$ Гц. Колебательные пары или группы связанных между собой атомов могут быть возбуждены и переведены в более высокоэнергетические состояния путем поглощения излучения соответствующей частоты. В результате можно получить спектры твердых тел. Инфракрасный спектр можно получить при поглощении, отражении или испускании соответствующего излучения. При облучении вещества в инфракрасном диапазоне (длина волн от 1 мкм до 1 мм) он дает характеристический спектр, содержащий информацию относительно межатомных связей. В ИК-спектрах неорганических веществ интенсивные полосы отвечают колебаниям группировок с ковалентным типом связи, например гидроксильных групп, связанных молекул воды, оксо-анионов (карбонатов, нитратов, сульфатов). Как правило, полосы поглощения этих

групп в ИК-спектре твердого тела, наблюдаются в диапазоне от 300 до 3500 см^{-1} .

Полосы групп с ковалентными связями, таких как оксо-анионы, обычно располагаются в области частот выше 300 см^{-1} . Полосы при более низких частотах в дальней ИК-области соответствует колебаниям кристаллической решетки.

В КР-спектроскопии для получения спектра образец облучается монохроматическим светом, генерируемым обычно лазером. Известны два типа рассеяния света веществом. В одном из них (рэлеевском) рассеянные пучки характеризуются точно такой же энергией, или длиной волны, что и падающий свет. Другое (рамановское) рассеяние, обычно гораздо менее интенсивное, чем рэлеевское, характеризуется большей или меньшей длиной волны, чем падающий свет.

Очень часто КР-спектроскопия применяется для идентификации кристаллических твердых тел с целью выявления различий в модификациях веществ. Лазерная КР-спектроскопия также применяется для исследования небольших изменений состава кристаллических структур. Так, например, КР-спектры твердых растворов очень чувствительны к изменению состава. Изменение температуры в кристаллическом веществе, вызывает изменение его состава (соотношение оксидов в минеральных соединениях, примесных веществ), что приводит к изменению ширины спектральной линии.

- *Видимая и УФ-спектроскопия.*

Переходы электронов с одного из внешних энергетических уровней на другой сопровождаются изменениями энергии порядка $10^2 - 10^3$ кДж/моль. Причин для подобных электронных переходов в кристаллических телах может быть несколько.

- Перемещение электрона с локализованной орбитали одного из атомов на другую локализованную орбиталь того же атома с более высокой энергии. Полосу в спектре поглощения, отвечающую этому переходу, называют *эктонной полосой*.
- Перемещение электрона с локализованной орбитали одного из атомов на локализованную орбиталь соседнего атома с более высокой энергии. Спектры поглощения, соответствующие данному переходу, называют *спектрами переноса заряда*.

- Перемещение электрона с локализованной орбитали одного из атомов в энергетическую зону, общую для всего твердого тела.
- Перемещение электрона из одной энергетической зоны (валентная зона) в другую, характеризующийся более высокой энергией (зона проводимости).

В результате подобных переходов, происходящих в твердых телах, можно получить УФ спектры и спектры в видимой области. Спектры твердых тел в УФ диапазоне имеют две особенности. Выше некоторой энергии начинается интенсивное поглощение излучения при этом пропускание в образце падает почти до нуля (в области края поглощения), тем самым устанавливается высокочастотная граница спектральной области, в которой можно проводить исследования. Переходы 2 и 3 типа описанные выше, ответственны в первую очередь за появление в спектре края полосы поглощения. Положение края поглощения в спектре различных веществ отличается. Например, в спектре твердых тел с ионным характером связи край поглощения находится в УФ области. В спектрах фотопроводящих или полупроводниковых материалов он расположен в видимой области или даже в ближней ИК области. Вторая особенность заключается в появлении широких полос поглощения при частотах меньших, чем предельная частота поглощения. Возникновение таких полос связано с переходами 1 типа.

Именно спектроскопия видимого излучения и УФ-спектроскопия находят широкое применение при изучении структуры областей ближнего порядка. Это объясняется тем, что положение полос поглощения определяются координационным окружением данного атома и характером его химической связи в соединении. Например, данные методы применятся для изучения структуры стекла, они позволяют получить информацию о ближнем порядке в структуре аморфных тел.

- *ЯМР спектроскопия.*

Спектры ЯМР высокого разрешения молекулярных веществ, в частности органических молекул в жидком состоянии, представляют собой набор острых пиков. Положение и относительная интенсивность пиков часто дают ответ на вопрос о наличии тех или иных структурных групп, о координационных числах атомов, их ближайших соседях и т.п. В отличие от этого спектры ЯМР твердых тел содержат широкие, лишенные характерных особенностей пики. Получение информации из

таких спектров часто невозможно. Приложенные энергичные усилия, направленные на получение более острых пиков в спектрах твердых тел, позволили в последнее время достичь некоторых успехов. Например, в так называемом методе магического угла вращения исследуемый образец, расположенный под углом $57,74^\circ$ к направлению внешнего магнитного поля, вращают с высокой скоростью. Это дало возможность изучать тонкую структуру линий спектра ЯМР твердого тела.

Одним из применением спектров ЯМР. являются структурные исследования. Обычно спектры ЯМР твердых тел характеризуются наличием широких полос, мало пригодных для изучения структуры веществ. Применение более усовершенствованных методик, например метода *магического угла вращения*, позволяет выявить тонкую структуру широких резонансных линий. Так, этот метод был использован при исследовании кристаллических силикатов; было найдено, что положение полос в спектре ЯМР ^{29}Si сильно зависит от природы силикатного аниона. В частности, спектры ЯМР позволяют различать изолированные тетраэдры SiO_4 и тетраэдры SiO_4 , обычно сочлененные вершинами (через кислородные атомы) с одним, двумя, тремя или четырьмя другими тетраэдрами.

Движение атомов в твердых телах можно изучать с применением спектров ЯМР в тех случаях, когда благодаря такому движению происходит сужение обычно широких линий спектров ЯМР. В качестве примера рассмотрим спектр ЯМР ^7Li кристаллического эвкриптита, снятый при трех разных температурах. При комнатной температуре спектр имеет сложную структуру, состоящую из широких перекрывающихся линий. С ростом температуры линии все больше сужаются. Это сужение объясняется возрастающей подвижностью ионов Li^+ при нагревании. При комнатной температуре эти ионы локализованы вблизи своих регулярных узлов в алюмосиликатном каркасе, и поэтому обладает очень низкой ионной проводимостью. При повышении температуры ионы Li^+ начинают «перепрыгивать» из одной позиции в другую, и выше $\sim 400^\circ\text{C}$ эвкриптит становится твердым электролитом с весьма высоким уровнем электрической проводимости. Аналогичные явления наблюдаются в других твердых электролитах, например с ростом температуры происходит сужение линий спектра ЯМР ^{23}Na глинозема и спектра ЯМР ^{19}F PbF_2 . Последнее из этих веществ обладает

фторидной проводимостью. Из температурной зависимости ширины линий спектра ЯМР можно рассчитать энергию активации ионной проводимости.

РЕНТГЕНОВСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

Рентгеновское излучение (рентгеновские лучи) представляет собой ту часть электромагнитного спектра, которая заключена между сравнительно низкоэнергетическим ультрафиолетовым излучением и отличающимся крайне высокой энергией гамма-излучением.

Рентгеновское излучение возникает при взаимодействии движущихся с большими скоростями электронов с веществом. При соударении электронов с атомами вещества, большая часть их кинетической энергии переходит в тепло, а оставшаяся часть (обычно менее 1%) преобразуется в энергию рентгеновского излучения. Таким образом, для возбуждения рентгеновского излучения нужно иметь источник электронов, средства их ускорения до больших скоростей и мишень, способную выдерживать электронную бомбардировку.

При прохождении рентгеновских лучей через вещество наблюдаются два основных процесса: их поглощение веществом и рассеяние электронными оболочками атомов. Рассеяние подразделяется на два типа: *когерентное* (упругое) и *некогерентное* (неупругое). При когерентном рассеянии длина волны не изменяется, при некогерентном – возрастает. Известно, что кристаллическая решетка состоит из бесчисленного количества параллельных узловых сеток, строение которой определяется природой твердого тела. Установлено, что дифракционный эффект можно формально трактовать, как отражение рентгеновских лучей от угловых сеток. Угол отражения от угловых сеток кристаллического вещества дает информацию о строении данного вещества.

Таким образом, рентгенограммы твердых веществ представляют собой набор линий различной интенсивности или пиков различной высоты. Их положение определяется межплоскостными расстояниями или *брэгговскими углами рассеяния* (уголы между падающим лучом и отражающей плоскостью). Для каждого вещества положение рентге-

новских линий строго фиксировано и характерно только этому соединению. Интенсивность же линий может несколько меняться в зависимости от способа получения образца.

В результате анализа можно получить уникальную рентгенограмму твердого вещества. При анализе методом рентгеновской дифракции минеральной смеси каждый из минералов будет давать собственную картину, причем эти картины наложатся друг на друга. В случае если смесь содержит не более двух-трех простых веществ, удастся разделить эти картины и затем без труда определить, каким минералам (фазам) они соответствуют.

Рентгенофазовый анализ (РФА) является наиболее распространенным физическим методом исследования фаз твердого тела. Поскольку каждая фаза поликристаллического образца имеет кристаллическую решетку с характерным набором расстояний между параллельными кристаллическими плоскостями, рентгеновские лучи дифрагируют с характерным только для данной фазы набором брэгговских углов и относительных интенсивностей дифракционных отражений (рис.92).

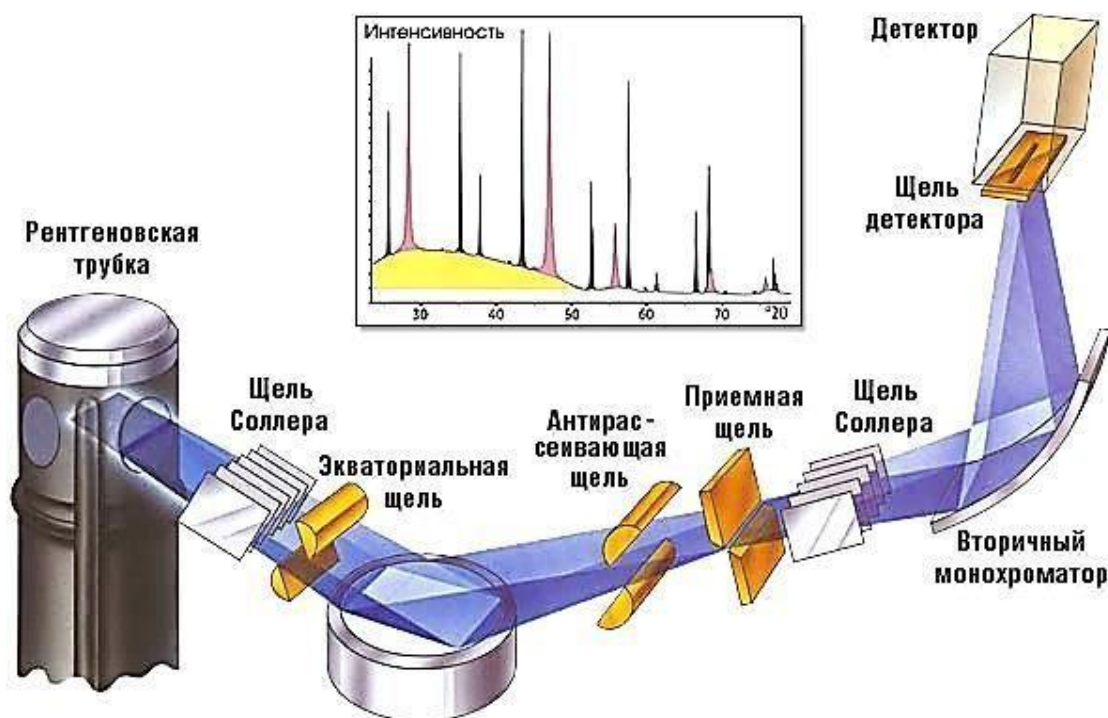


Рис. 92. Принципиальная схема дифрактометра Брег-Брентано

Рентгеновский анализ является универсальным одним из наиболее совершенных методов исследования. Пользуясь им, можно проводить как количественный и качественный фазовый анализ сложных по своему составу материалов, так и определять строение кристаллических решеток индивидуальных соединений, преимущественную ориентировку и размеры кристаллов, измерять внутренние напряжения кристаллических решеток.

МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Одной из основных особенностей твердофазных систем (в сравнении с газами и жидкими растворами) является их пространственная неоднородность, обуславливающая времена релаксации большие, чем характерное время эксперимента. В связи с этим исключительно важное значение в исследовании твердофазных систем имеют методы прямого изучения геометрической организации системы.

Для проведения исследований используют различные типы микроскопов, которые можно разделить на две группы: оптические и электронные.

- *Оптическая микроскопия.*

В зависимости от принципа работы различают поляризационный или металлографический оптические микроскопы. Поляризационный оптический микроскоп является инструментом работающий в проходящем свете. Особенностью металлографических микроскопов является то, что они предназначены для исследования непрозрачных объектов, поэтому работают не в проходящем, а в отраженном от объекта свете.

Основными характеристиками оптических микроскопов любого типа, в том числе и металлографических, являются разрешающая способность и увеличение.

Разрешающая способность – это способность микроскопа давать четкое раздельное изображение двух близко расположенных точек, деталей рассматриваемого объекта. Оптические микроскопы различных типов позволяют достигать значительно более высоких разрешений, чем может различать человеческий глаз. При этом существует фундаментальное ограничение на разрешающую способность оптических

микроскопов, что обусловлено волновой природой света и явлением дифракции световых волн на микроскопических элементах структуры. Данное ограничение проявляется в невозможности получать изображение объектов меньших по размерам, чем длина волны используемого излучения.

Количественным критерием разрешающей способности микроскопа является предел разрешения. *Предел разрешения* – это наименьшее расстояние между двумя точками (детальями структуры), которые видны в микроскопе раздельно. Чем меньше предел разрешения, тем выше разрешающая способность микроскопа.

Образцы, предназначенные для исследований в поляризационном микроскопе, представляют собой тонко размельченные порошки, размеры частиц которых, как правило, составляют 10 – 100 мкм. Вещества, состоящие из частиц таких размеров, часто прозрачны несмотря на то, что массивные образцы этих же веществ не пропускают свет. Образцы обычно погружают в жидкость (иммерсионную), показатель преломления которой близок к показателю преломления исследуемого вещества.

Разные кристаллы создают различное по значению и направлению двойное лучепреломление, поэтому, пропуская через них поляризованный свет и измеряя изменение его интенсивности после прохождения кристаллов, можно определить их оптические характеристики и производить минералогический анализ. Для этой цели используются *поляризационные микроскопы*. Поляризационные микроскопы отличаются от биологических наличием двух *призм Николя* (или поляроидов), что позволяет исследовать минералы в поляризованном свете и определять их оптические свойства, такие как изотропный или анизотропный, показатели преломления, величину двупреломления, оптическую ориентировку и осьность, а также ряд других свойств. В настоящее время выпускается множество поляризационных микроскопов, но все они принципиально однотипны (рис. 93).

Осветительная система таких микроскопов с помощью комплекта специальных призм и зеркал направляет лучи света через объектив на поверхность исследуемого образца. Далее свет отражается от поверхности образца и через тот же объектив поступает в наблюда-

тельную (оптическую) систему. Таким образом, один и тот же объектив используется и в осветительной системе микроскопа (в качестве конденсора) и в наблюдательной.

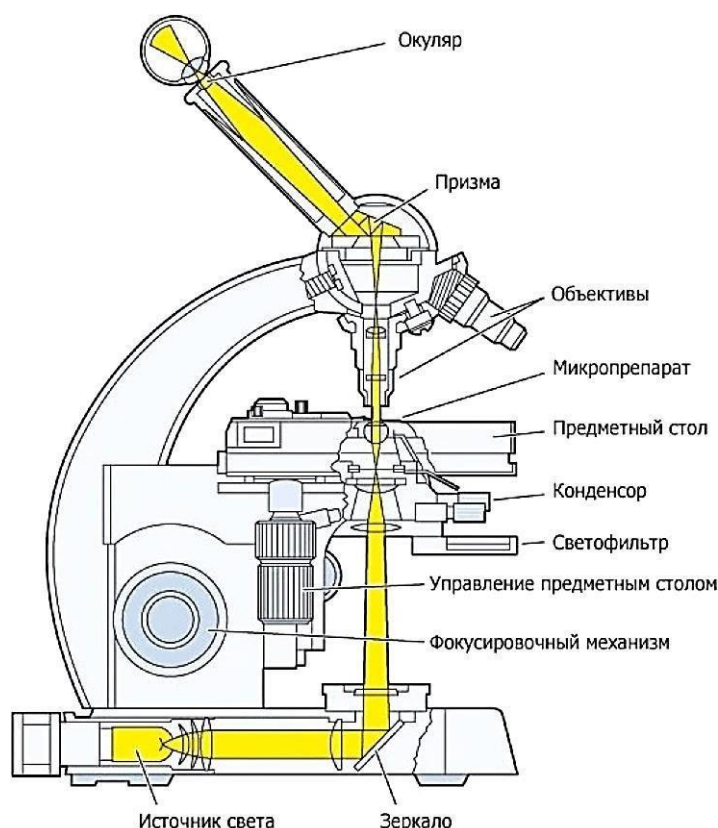


Рис. 93. Устройство поляризационного микроскопа:

В ходе практической работы исследование образца с помощью поляризационного микроскопа проводят как без анализатора, так и с ним. При работе с выключенным анализатором добиваются фокусировки объекта исследования, регистрируют форму и размеры частиц. При включенном анализаторе говорят, что объект виден в «скрещенных николях», т.е. объект находится между поляризующими призмами, ориентированными во взаимно перпендикулярных направлениях. Такое исследование позволяет немедленно получить ответ на вопрос, является ли образец изотропным (темным в поле зрения наблюдателя) или анизотропным (светлым или окрашенным). Если кристаллы анизотропны, то, вращая образец на столике микроскопа, можно выявить направление погасания (направление экстинкции). Изучая природу погасания, можно получить информацию о качестве

кристалла. В случае необходимости определения показателя преломления образца анализатор вновь выдвигают, и образец помещают в иммерсионную жидкость.

С помощью поляризационного микроскопа можно даже получить множество сведений о твердых телах.

1. По характерной форме кристаллических осколков можно судить о типе кристалла, особенно если кристаллы легко раскалываются вдоль некоторых особых направлений.

2. При рассмотрении твердого вещества в скрещенных николях можно определить, изотропен или анизотропен кристалл. Изотропные вещества имеют высокосимметричную кубическую решетку. Впрочем, и аморфные вещества (стекла и гели) также изотропны. Изотропные вещества остаются темными в скрещенных николях, поскольку плоскополяризованный свет проходит через изотропное вещество без изменения направления колебания. Анизотропный кристалл в скрещенных николях кажется светлым. При вращении образца на столике микроскопа в некоторых положениях кристалл «темнеет». Это явление называется *погасанием*. При повороте столика с образцом погасание наступает через каждые 90° . При повороте на 45° от положения погасания наблюдается максимальная яркость. Если кристалл удастся ориентировать таким образом, что возникает так называемое *параллельное погасание* (т.е. такое погасание, которое возникает, когда некоторое особое кристаллографическое направление, например ребро кристалла, становится параллельным направлению колебания поляризованного света), то это значит, что такой кристалл имеет некоторые элементы симметрии. Он относится не к триклинной, а к моноклинной или более высоким кристаллографическим системам

3. Оценка чистоты образца может быть осуществлена также довольно быстро, при условии, что примеси присутствуют в виде самостоятельной кристаллической или аморфной фазы. Довольно легко можно обнаружить присутствие небольших количеств посторонних веществ, особенно если их оптические свойства заметно отличаются от свойств основной фазы.

4. С помощью поляризационного микроскопа проводят проверку качества и гомогенности стекол. Например, в производстве силикатных стекол из песка (SiO_2).

5. С помощью поляризационного микроскопа можно оценить качество монокристалла. Хорошо сформированный кристалл дает четкое погасание, т.е. при вращении кристалла относительно поляроидов погасание должно происходить одновременно во всем кристалле. В физически неоднородных кристаллах или в агрегатах кристаллов погасание нерегулярно (так называемое *волнистое погасание*). Если кристалл состоит из узких слоев, которые при вращении кристалла погасают по-разному, то кажется, что кристалл как бы скручен. Другие оптические эффекты связаны также с двойникованием, существованием плоскостей сдвига или решетчатой структурой. Двойникование является либо результатом определенного механизма роста кристаллов, либо следствием фазового превращения высокосимметричной фазы в низкосимметричную. Это, например, происходит в случае переходов типа параэлектрик–сегнетоэлектрик или парамагнетик–ферромагнетик. Оптическая микроскопия – эффективный метод изучения таких фазовых переходов, приобретающий особую ценность, если есть возможность менять температуру образца непосредственно под микроскопом.

6. Изучение отполированной и протравленной поверхности материалов в отраженном свете может дать информацию о различных дефектах кристаллической решетки: внутренних границах раздела (т.е. о границах зерен) и линейных дефектах (дислокациях) в них. Такие дефекты всегда существуют даже в весьма совершенных кристаллах. Их можно обнаружить микроскопически, поскольку, например, в точках выхода дислокаций на поверхность кристалла кристаллическая решетка находится в напряженном состоянии. Если поверхность кристалла обработать соответствующими химикатами, то травление затрагивает в первую очередь эти области, в результате чего образуются углубления. Подсчитав число таких углублений на единице поверхности кристалла, можно определить плотность дислокаций.

- *Просвечивающая электронная микроскопия.*

Разрешение оптических микроскопов имеет ограничение, связанное с длиной волны используемого излучения, и дальнейшее повышение разрешающей способности требует использования более коротковолнового излучения, которое к тому же должно позволять применение эффективных методов фокусировки. В качестве такого излучения

наиболее часто используют электроны, электростатически ускоренные до различных энергий и фокусируемые магнитным полем в специальных электромагнитных линзах. Для генерации электронов используют три типа источников (в порядке возрастания интенсивности):

- 1) термоэмиссионные вольфрамовые V-образные катоды;
- 2) термоэмиссионные катоды из монокристалла LaB₆;
- 3) катоды с полевой эмиссией.

На практике используют как просвечивающие, так и отражательные электронные микроскопы. Для проведения исследований в просвечивающем микроскопе необходимо иметь образцы толщиной не более $\sim 2000 \text{ \AA}$. Такое жесткое ограничение объясняется тем, что электроны активно взаимодействуют с веществом и полностью поглощаются толстым слоем материала. Подготовка объектов исследования весьма трудоемка, особенно если не удастся изготовить тонкую пленку.

При использовании отражательных электронных микроскопов не возникает проблемы толщины образца, поэтому нет необходимости применять особые методы их препарирования.

Строение просвечивающего электронного микроскопа функционально сходно с оптическим микроскопом, работающим в проходящем свете: осветительная система, состоящая из электронной пушки и конденсора, определяющего форму падающего на образец пучка; исследуемый образец; объективная линза, формирующая изображение; система из промежуточных и проекционной линз, обеспечивающих требуемое увеличение и проецирующих изображение на флуоресцентный экран для наблюдения или на фотопленку (или матрицу цифровой фотокамеры) для регистрации. Кроме перечисленных элементов современный электронный микроскоп содержит магнитные системы отклонения пучка и изменения его формы. Изменение формы пучка до достижения им круговой симметрии в сечении необходимо для получения неискаженного изображения. Изображение, получаемое с помощью просвечивающего электронного микроскопа, может содержать контраст двух типов. Высокое (до десятых долей нм) разрешение характеризуется контрастом первого типа – *фазовым контрастом*, получаемым при интерференции в плоскости изображения дифрагированных лучей. Именно этот тип контраста позволяет проводить прямое изучение атомной структуры кристалла. Второй тип контраста – *ам-*

амплитудный контраст определяется степенью взаимодействия различных участков образца с проходящими электронами. Амплитудный контраст в просвечивающей электронной микроскопии широко используют при исследовании различных элементов внутренней структуры твердофазных материалов. Это позволяет изучать малоугловые границы внутри зерен (контрастируя их изменением ориентации образца), а также различать механически напряженные участки частиц, что в свою очередь позволяет непосредственно наблюдать (по окружающей их области искаженной структуры) протяженные дефекты кристаллического строения вещества, такие как дислокации или дефекты упаковки. Контраст на электронномикроскопическом изображении также может быть связан с интерференционными эффектами, например, с широкими полосами равной толщины на клиновидных краях зерен образца или полосами Френеля по границам зерен.

Важным фактором, ограничивающим область применимости электронной микроскопии, является потенциальная возможность химической модификации образца при его сильном нагреве электронным пучком в условиях глубокого вакуума колонны электронного микроскопа. Во избежание этого явления часто проводят охлаждение исследуемого образца жидким азотом, однако это не всегда позволяет решить проблему из-за высокой локальности электронно-лучевого нагрева. Альтернативным методом является исследование при сильно пониженной интенсивности первичного пучка, однако это существенно затрудняет настройку параметров изображения и увеличивает время его регистрации.

Используя метод темного поля при изучении тонких пленок в ПЭМ (просвечивающая электронная микроскопия), удастся непосредственно наблюдать такие дефекты кристаллической решетки, как дислокации, дефекты упаковки, межфазные границы, границы между двойниками. В электронный микроскоп можно также наблюдать доменные структуры материалов. В электронный микроскоп высокого разрешения видны детали строения кристаллической структуры, размеры которых примерно равны размерам атомов. Отметим, однако, что до сих пор четкое изображение атомов обычно не получается. В электронный микроскоп можно наблюдать нарушение регулярного распо-

ложения атомов в решетке, а также вакансии. Такие данные могут служить дополнением кристаллографической информации, получаемой рентгеновскими методами, об усредненном строении кристалла.

- *Растровая электронная микроскопия.*

В химии твердого тела и материаловедении широко применяется и другой микроскопический метод исследования с использованием потока электронов – *растровая* (или *сканирующая*) электронная микроскопия (РЭМ) (или СЭМ). Метод заключается в сканировании поверхности образца максимально сфокусированным электронным пучком с одновременной регистрацией возбужденного этим пучком излучения. В качестве такого излучения чаще всего используют низкоэнергетические (до 50 эВ) вторичные электроны из-за возможности достижения наибольшего разрешения. Вторичные электроны, собираемые к соединенному с фотоэлектронным умножителем сцинтилляционному детектору электростатическим коллектором, генерируются материалом образца при релаксации, вызванного облучением возбуждения внешних электронных оболочек. Таким образом, изображение во вторичных электронах позволяет наблюдать рельеф поверхности исследуемого образца, и только на тщательно отшлифованных объектах появляется контраст, связанный с различием химического состава или ориентации кристаллографических осей отдельных зерен. Растровая электронная микроскопия в отраженных электронах обычно применяется, когда необходимо непосредственно наблюдать неоднородность образца по элементному составу.

Электронная микроскопия, в первую очередь СЭМ (сканирующая электронная микроскопия), применяется для изучения строения поверхности материалов, а также изучения дефектов кристаллической решетки.

Сравнение СЭМ с другими распространёнными микроскопическими техниками условно можно представить себе следующим образом. На рис. 94 представлены: а) оптическая микроскопия – цветные снимки при малых и средних увеличениях; б) сканирующая электронная микроскопия – чёрно-белые снимки при малых, средних и больших увеличениях, объекты на снимках выглядят объёмными; в) просвечивающая электронная микроскопия – чёрно-белые снимки при больших

и очень больших увеличениях, объекты на снимках выглядят плоскими.

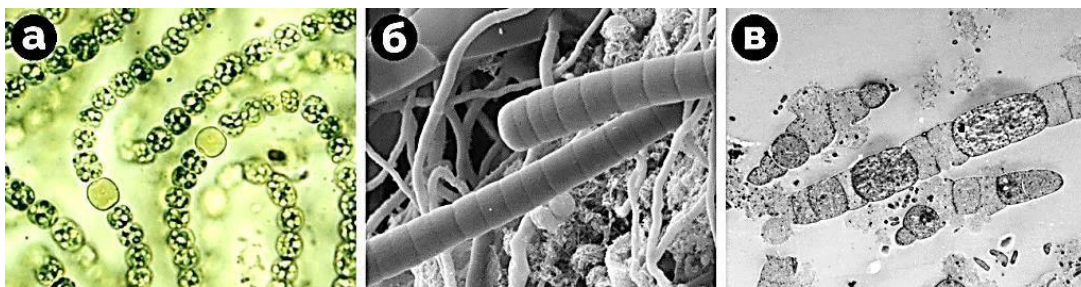


Рис. 94. Типичные изображения: а – оптического микроскопа; б – сканирующего электронного микроскопа; в – просвечивающего электронного микроскопа

- *Сканирующая туннельная и атомно-силовая микроскопия.*

В последнее время в связи с развитием тонкослойных полупроводниковых технологий интенсивно развивается группа методов, основанных на механическом сканировании поверхности образца тонкой иглой (*кантелевером*) с определением ее взаимодействия с этой поверхностью. К таким методам относят *сканирующую туннельную микроскопию* (СТМ), при применении которой измеряют (и поддерживают постоянным) туннельный ток между иглой, на которую подают некоторый электрический потенциал, и поверхностью, и атомно-силовая микроскопия (АСМ), которая позволяет измерять силы межатомного взаимодействия между кантелевером и поверхностью, а точнее – положение кантелевера, определяемое с помощью отраженного от него лазерного луча.

Применение туннельной микроскопии ограничено проводящими материалами и требует вакуумирования рабочей камеры, в то время как применение атомно-силовой микроскопии не имеет таких ограничений. Сканирующая туннельная микроскопия может быть применена не только для исследования, но и для модифицирования гладких поверхностей на атомном уровне (перегруппировка поверхностных атомов в нужное оператору место) и является одним из основных лабораторных методов создания двумерных наноструктур.

ОСНОВЫ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Для исследования процессов, происходящих в веществе в условиях программированного изменения температуры, используют комплексный метод, получивший название *дериватография*. Наиболее распространенный вариант дериватографии основан на сочетании *дифференциального термического анализа* (ДТА) с *термогравиметрией* (ТГ) и *дифференциальной термогравиметрией* (ДТГ).

Термический анализ основан на регистрации тепловых эффектов, сопровождающих химические и физико-химические превращения вещества при изменении температуры. Этот метод заключается в построении и анализе так называемых *кривых нагревания* (или *охлаждения*) исследуемого образца, т.е. зависимостей изменения его температуры от времени. В случае каких-либо превращений в веществе (фазовых переходов или химических реакций) происходит выделение или поглощение теплоты и на кривой (*термограмме*) появляются горизонтальные участки (плато) или перегибы.

Простой термический анализ имеет невысокую чувствительность. При малых значениях тепловых эффектов перегибы на термических кривых, соответствующих превращению, становятся едва заметными, и такие превращения могут быть не обнаружены. Гораздо большей чувствительностью обладает дифференциальный термический анализ, в основе которого лежит метод сравнения температур образца и вещества – *эталоны*. Эталон представляет собой материал, химически стабильный во всем температурном диапазоне измерений (с учетом влияния атмосферы, в которой проводится эксперимент), и не испытывающий фазовых переходов в указанных условиях.

В основе ДТА лежит схема, предложенная в 1903 году Н.С. Курнаковым. Для измерения разности температур между образцом и эталоном используют дифференциальную термопару, состоящую из двух термопар, включенных последовательно путем соединения одноименных проволок (А и В). Один из горячих спаев дифференциальной термопары помещают в образец, а другой – в эталон. Система помещается в печь для нагрева (рис. 95). На этой схеме основываются современные методы термического анализа.

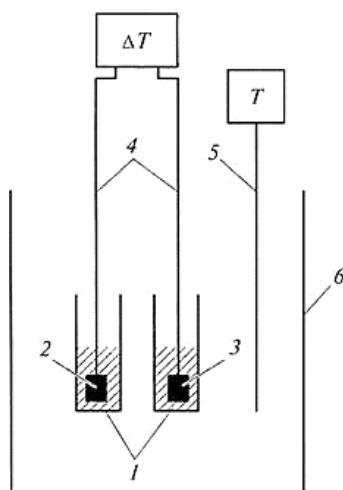


Рис. 95. Схема установки для дифференциально-термического анализа:
 1 – измерительные ячейки (платиновые тигели); 2 – анализируемая проба; 3 – стандартный образец; 4 – средства измерения температуры, включенные по дифференциальной схеме, т.е. спаи дифференциальной термопары, с помощью которых приборами регистрируется разность температур испытуемого образца и эталона; 5 – термопара с регулятором, задающая температуру в термостате;
 6 – термостат

При нагреве спаев термопар, находящихся в тепловом контакте с образцом и с эталоном, возникает термоЭДС, пропорциональная разности температур между ними. Величина термоЭДС фиксируется гальванометром. В результате на зависимости сигнала потенциометра от температуры (кривая ДТА) наблюдается максимум (в случае *экзоэффекта*) или минимум (в случае *эндоэффекта*) (рис. 96).

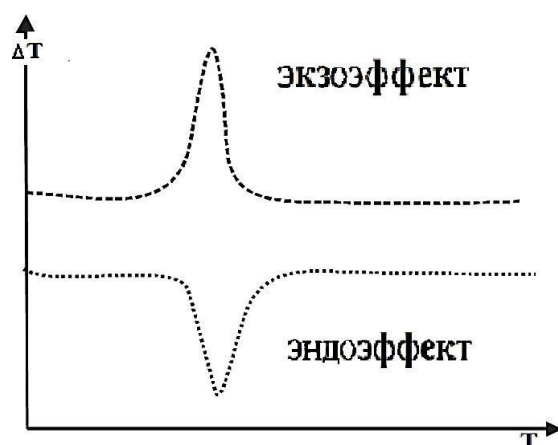


Рис. 96. Кривые ДТА с экзо- и эндотермическим эффектами

Наряду с тепловым эффектом в дериватографии регистрируют изменение массы образца. В подавляющем большинстве случаев это позволяет определить характер превращений в веществе, что невозможно сделать по данным только ДТА. Прибор, регистрирующий одновременно термические и термогравиметрические изменения, называют дериватографом. В дериватографе – приборе, сочетающем ДТА с измерением массы (термогравиметрией), держатель с исследуемым веществом помещают на термopару, свободно подвешенную на коромысле весов. Такая конструкция позволяет одновременно фиксировать кривые ДТА, изменения массы (ТГ) и скорости изменения массы,

В результате анализа дериватограмм можно получить информацию о процессах, происходящих в твердых телах, изменениях в структуре, типах модификаций. Дериватографический метод применяется для исследования кинетики твердофазных процессов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Развитие химии твердого тела идёт в направлении создания материалов для биологии и медицины, способствующих сохранению здоровья и улучшению качества жизни человека. С целью эффективной и энергосберегающей переработки минерального сырья развиваются методы «зелёной» химии твердого тела, призванные сохранить окружающую среду. Для решения проблем экологии разрабатываются фотокатализаторы для очистки сточных вод и промышленных выбросов в атмосферу от вредных примесей. Для экономии энергии и природных ресурсов развиваются методы синтеза и дизайна новых источников света, солнечных элементов, термоэлектриков, фотокатализаторов для получения водорода из воды, твердооксидных мембран, твёрдых электролитов. Одно из основных направлений современного развития химии твердого тела – переход к синтезу, изучению и применению твердофазных веществ и материалов в наноструктурированном состоянии, к созданию нанотехнологий, позволяющих получать наноструктурированные материалы с атомарной точностью.

Представления, развиваемые химией твердого тела, находят широкое применение в синтезе и технологии новых неорганических материалов (керметов, композитов, сверхпроводников, суперионных проводников), микроэлектронике, нанoeлектронике, фотонике и биосенсорике. Все разделы химии твердого тела, связанные с изучением разных классов химических соединений и веществ, имеют широкое практическое применение. Традиционные конструкционные и функциональные материалы, разрабатываемые с помощью химии твердого тела, предназначены для всех отраслей промышленности; особо твёрдые и прочные, легкоплавкие и тугоплавкие материалы востребованы обрабатывающей, строительной и электронной промышленностью и промышленными отраслями, связанными с космической деятельностью.

Синтез и изучение твердофазных материалов для гетерогенного катализа способствуют появлению и развитию новых химических технологий. Исследования в области твёрдых электролитов и суперионных проводников служат основой для разработки новых типов аккумуля-

ляторов, сверхъёмких конденсаторов, топливных элементов для водородной энергетики. Создание материалов для термических панелей и полупроводниковых фотоэлектрических преобразователей направлено на экономичное преобразование солнечной энергии в электричество, а применение новых материалов в светодиодных устройствах обеспечивает экономию электроэнергии. Формирование частиц заданного размера и формы самых различных материалов начинает активно использоваться в таких развивающихся аддитивных технологиях, как 3D-принтирование и послойная рулонная технология. Создание наноструктурированных веществ и материалов различного назначения служит основой современной наноэлектроники и фотоники.

Химия твердого тела – наука о превращениях с участием (в качестве исходных реагентов или продуктов реакции) веществ, хотя бы одно из которых находится в твердом состоянии. При этом химическая природа веществ может быть самой различной, лишь бы они были твердыми кристаллическими или же аморфными, стеклообразными. Необходимость выделить превращения с участием твердых тел в самостоятельное направление химии связана с тем, что твердое состояние вещества обуславливает множество особенностей его синтеза и анализа. Сегодня химия твердого тела – основа материаловедения; ее достижения используются в строительстве, для переработки минерального и растительного сырья, создания высокотехнологичных материалов для электроники, аккумуляторов, сенсоров, топливных элементов, моделирования биологических процессов и т. д.

РЕКОМЕНДАТЕЛЬНЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ильин А. П., Гордина Н. Е. Химия твердого тела. – Иваново: ГОУ ВПО Иван. гос. хим. технол. ун-т., 2006. – 216 с.
2. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения: В 2-х ч. Ч.1. Пер. с англ. – М.: Мир, 1988. – 558 с.
3. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения: В 2-х ч. Ч.1. Пер. с англ. – М.: Мир, 1988. – 336 с.
4. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела: В 2 т. – М.: Мир, 1979. – 392 с.
5. Петров А. Л., Гаврилюк А. А., Зубрицкий С. М. Структура и свойства неупорядоченных твердых тел. Учебное пособие. – Иркутск: ИГУ, 2004. – 70 с.
6. Кнотько А. В., Пресняков И. А., Третьяков Ю. Д. Химия твердого тела. Учеб. пособ. для студ. высш. уч. завед. – М.:Издательский центр «Академия», 2006. – 304 с.
7. Smart L. E., Moore E. A. Solid state chemistry: an introduction. – CRC press, 2005. – 507 p.
8. Шевченко О. Ю. Основы физики твердого тела. Учебное пособие. – СПб: СПбГУ ИТМО, 2010. – 76с.
9. West A. R. Solid state chemistry and its applications. – John Wiley & Sons, 2014. – 536 p.
10. Харрисон У. Теория твердого тела. Перев. с англ. – М.: Мир, 1972. – 610 с.
11. Ковалев, И.Н. Физические методы в химии твердого тела: учебно-методическое пособие. – Челябинск: Изд-во ЮУрГГПУ, 2017. – 148 с.
12. Хенней Н., Михайлов Ю. И., Хайретдинов Э. Ф. Химия твердого тела: Пер. с англ. – Мир, 1971. – 113 с.
13. Пиментел Дж., О. Мак-Клеллан. Водородная связь: Пер. с англ. – М.: Мир, 1964. – 463 с.
14. Пошевнев В.И. Химия твердого тела: Учеб. пособие для студентов-химиков. – Новосибирск: НГУ, 1979. – 84 с.
15. Бараз В.Р., Левченко В.П., Повзнер А.А. Строение и физические свойства кристаллов: учебное пособие. – Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2009. – 164 с.

16. *Franzen F.* Physical chemistry of solids: basic principles of symmetry and stability of crystalline solids. Т. 1. – World Scientific, 1994. – 280 p.
17. *Borg R. J., Dienes G. J.* The physical chemistry of solids. – Academic Press, 1992. – 584 p.
18. *Савельева А. Д., Нарциссова П. В.* Кристаллография и минералогия: учебное пособие: В 3-х ч. Ч.1. – Владимир: Владим. гос. ун-т, 2003. – 72 с.
19. *Бокий Г. Б.* Кристаллохимия: Учебное пособие. Переработанное с дополнениями. – М.: Наука, 1971. – 400с.
20. *Шаскольская М. П.* Кристаллография: учебное пособие для втузов.– М.: Высшая школа, 1984. – 376с.
21. *Фельц А.* Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела: Пер. с нем. – М.: Мир, 1986. – 558 с.
22. *Петров А.Н.* Твердые материалы. Химия дефектов. Структура и свойства твердых тел. Учебное пособие. – Уральский гос. Университет им. А. М. Горького, 2008. – 172 с.
23. *Черкасова Т.Ю.* Основы кристаллографии и минералогии: учебное пособие. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014 – 202 с.
24. *Картонова, Л. В.* Основы кристаллографии: учебное пособие. Владим. гос. ун-т им. А. Г. и Н. Г. Столетовых. – Владимир, 2015. – 80 с.
25. *Белов Н. П., Покопцева О. К., Яськов А. Д.* Основы кристаллографии и кристаллофизики. Ч.1. Введение в теорию симметрии кристаллов. – СПб: СПбГУ ИТМО, 2009. – 43с.
26. *Новоселов К.Л.* Основы геометрической кристаллографии: учебное пособие. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2015. – 73 с.
27. *Бояркина О.В., Зотов М.И., Кяшкин В.М.* Физические методы исследования твердых тел: электронная микроскопия и рентгеноструктурный анализ: учебное пособие. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2012. – 96 с.
28. *Римлянд В.И., Казарбин А.В., Нестеров В.И.* Элементы физики твердого тела: Учеб. пособие. – Хабаровск Изд-во Тихоокеан.гос. ун-та, 2015. – 123 с.

29. *Пахомов Л. Г.* Физические методы исследования неорганических веществ и материалов: Учеб. пособие. – Нижний Новгород: Изд-во ННГУ, 2006. – 83 с.
30. *Богданов Р. В.* От молекулы к кристаллу. – М: Химия, 1972. – 129 с.
31. *Заградник Р., Полак Р.* Основы квантовой химии. Пер. с чеш. – М.: Мир, 1979. – 504 с.
32. *Уэллс А.* Структурная неорганическая химия: В 3-х т. Т.1: Пер с англ. – М.: Мир, 1987. – 408 с.
33. *Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н.* Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. – М: Металлургия, 1982, 632 с.
34. *Тофпенец Р.Л., Анисович А.Г.* Кристаллография. – Минск: Беларуская навука, 2019. – 77 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Характеристика ионной химической связи

Относительная электроотрицательность элементов по Полингу

H 2,1																	He –
Li 1,0	Be 1,47											B 2,01	C 2,50	N 3,07	O 3,50	F 4,0	Ne –
Na 0,97	Mg 1,23											Al 1,47	Si 1,74	P 2,06	S 2,44	Cl 2,83	Ar –
K 0,91	Ca 1,04	Sc 1,20	Ti 1,32	V 1,45	Cr 1,56	Mn 1,60	Fe 1,64	Co 1,70	Ni 1,75	Cu 1,75	Zn 1,66	Ga 1,82	Ge 2,02	As 2,20	Se 2,48	Br 2,74	Kr –
Rb 0,89	Sr 0,99	Y 1,11	Zr 1,22	Nb 1,23	Mo 1,30	Tc 1,36	Ru 1,42	Rh 1,45	Pd 1,35	Ag 1,42	Cd 1,46	In 1,49	Sn 1,72	Sb 1,82	Te 2,01	I 2,21	Xn –
Cs 0,86	Ba 0,97	La 1,08	Hf 1,23	Ta 1,33	W 1,40	Re 1,46	Os 1,52	Ir 1,55	Pt 1,46	Au 1,42	Hg 1,44	Tl 1,44	Pb 1,55	Bi 1,67	Po 1,76	At 1,90	Rn –
Fr 0,86	Ra 0,97	Ac 1,00															
Ce 1,08	Pr 1,08	Nd 1,07	Pm 1,07	Sm 1,07	Eu 1,01	Gd 1,11	Tb 1,10	Dy 1,10	Ho 1,10	Er 1,11	Tm 1,11	Yb 1,06	Lu 1,14				
Th 1,11	Pa 1,14	U 1,22	Np 1,22	Pu 1,2	Am 1,2	Cm 1,2	Bk 1,2	Cf 1,2	Es 1,2	Fm 1,2	Md 1,2	No 1,2	Lr –				

Характеристика ионной химической связи

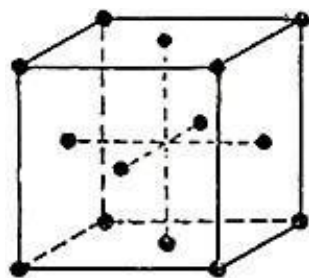
Степень ионности связи в зависимости от разности электроотрицательной атомов элемента

Разность ЭО	Степень ионности, %	Разность ЭО	Степень ионности, %
0,2	1	1,8	55
0,4	4	2,0	63
0,6	9	2,2	70
0,8	15	2,4	76
1,0	22	2,6	82
1,2	30	2,8	86
1,4	39	3,0	89
1,6	47	3,2	92

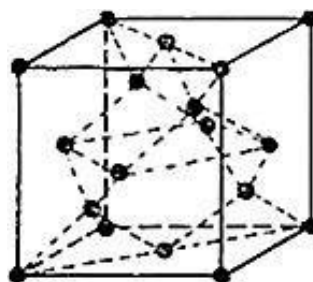
Сравнение типов связей в твердых телах

Тип связи	Механизм	Энергия, эВ/атом	Примеры
Ван-дер-Ваальсов- ское взаимодей- ствие	Притяжение флукту- ирующих дипольных моментов	0,1 – 0,3	Кристаллы благо- родных газов (O_2 , N_2 , Cl_2), органиче- ских соединений
Водородная	Взаимодействие во- дорода (обычно гид- роксильного) с элект- троотрицательными атомами	0,1 – 0,5	Лёд, соединения, содержащие OH группу
Ковалентная	Обобществление электронов парой атомов (обменное взаимодействие)	2,5 – 5	Алмаз, кремний, H_2 , O_2 , N_2 , Cl_2 , кри- сталлы органиче- ских соединений
Ионная	Кулоновское взаимо- действие положи- тельных и отрица- тельных ионов, обра- зующих кристалл	5 – 15	$NaCl$, $CaCl_2$, $NaBr$
Металлическая	Обобществление электронов всеми атомами решётки	1 – 5	Металлы

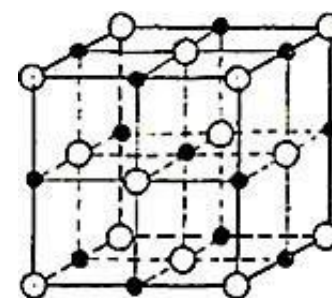
Примеры некоторых кристаллических структур



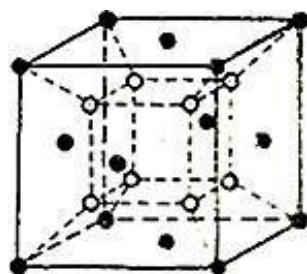
Cu



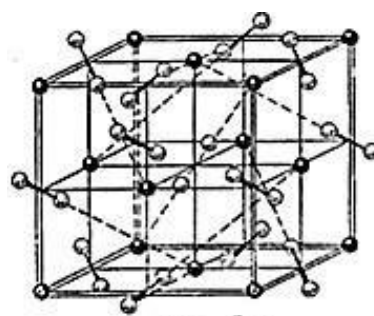
Алмаз



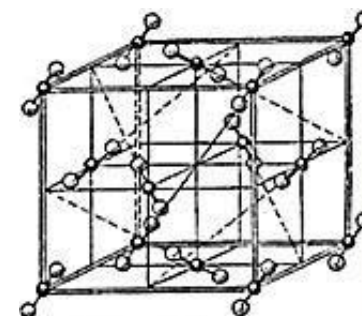
NaCl



CaF₂



● Fe ● S
FeS₂



● C ● O
CO₂

Тип кристаллической решетки и свойства веществ

Тип кристаллической решетки	Молекулярная	Атомно-ковалентная	Атомно-металлическая	Ионная
Структурная частица	молекула	атом	атом	ион
Характер связи между структурными частицами	ван-дер-ваальсовское взаимодействие (дисперсионно, диполь-дипольное, водородная связь)	ковалентная	сильно делокализованная	ионная
Прочность связи	слабая	сильная	сильная	сильная
Температура плавления	низкая	высокая	Большой диапазон значений	высокая
Электропроводность	диэлектрики	диэлектрики и полупроводники	проводники	диэлектрики
Примеры	O ₂ , CO ₂ , Br ₂ , H ₂ O, C ₆ H ₆	C (алмаз), SiO ₂ , ZnS	Na, Zn, Fe, латунь	NaCl, KOH, Na ₂ CO ₃

Симметрия кристаллов

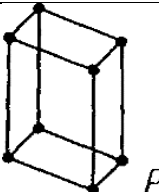
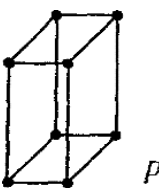
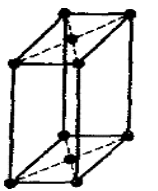
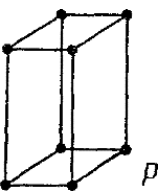
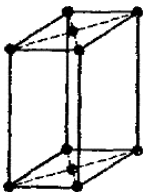
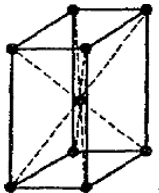
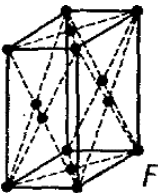
Классификация видов симметрии кристаллов

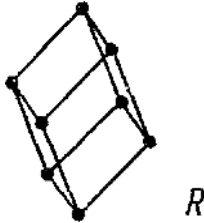
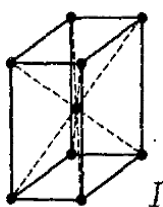
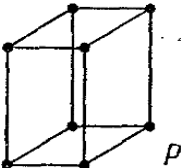
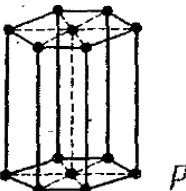
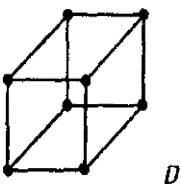
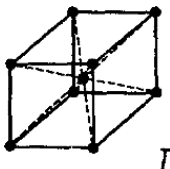
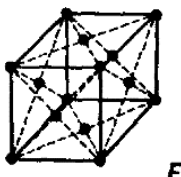
Категории	Сингонии	Виды симметрии						
		Примитив- ный	Центральный	Планаль- ный	Аксиальный	Планаксиаль- ный	Инверси- онно-прими- тивный	Инверсионно- планальный
Низшая	Триклинная	1 –	2 C					
	Моноклинная			3 P	4 L ₂	5 5L ₂ PC		
	Ромбическая			6 L ₂ 2P	7 3L ₂	8 3L ₂ 3PC		
Средняя	Тригональная	9 L ₃	10 L ₃ C	11 L ₃ 3P	12 L ₃ 3L ₂	13 L ₃ 3L ₂ 3PC		
	Тетрагональ- ная	14 L ₄	15 L ₄ PC	16 L ₄ 4P	17 L ₄ 4L ₂	18 L ₄ 4L ₂ 5PC	19 L _i 4(=L ₂)	20 L _i 4(=L ₂)2L ₂ 2P
	Гексагональ- ная	21 L ₆	22 L ₆ PC	23 L ₆ 6P	24 L ₆ 6L ₂	25 L ₆ 6L ₂ 7PC	26 L _i 6(=L ₃ P)	27 L _i 63L ₂ 3P(=L ₃ 3 L ₂ 4P)
Высшая	Кубическая	28 3L ₂ 4L ₃	29 3L ₂ 4L ₃ 3PC	30 4L ₃ 3L ₂	31 3L ₄ 4L ₃ 6L ₂	32 3L ₄ 4L ₃ 6L ₂ 9PC		

**Кристаллографические категории и сингонии.
Установка кристаллов**

Категории	Количество е.н.	Сингонии	Характеристики				
			Оси координат	Характерная симметрия	Принятое располо- жение осей	Форма элемен- тарной ячейки	Характерные параметры
Низшая	несколько	Триклинная	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma = 90^\circ$	Ось 1 или Γ	По ребрам кристалла	Косоугольный параллелепипед	$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$
		Моноклинная	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	Ось 2 или плос- кость m	Ось $Y \parallel$ оси 2 или перпендикулярна m	Прямая призма (в ее основании – параллелограмм)	a, b, c, β
		Ромбическая	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Три оси 2 или три плоскости m	Оси $X, Y, Z \parallel$ оси 2 или перпендику- лярны m	Прямоугольный параллелепипед	a, b, c
Средняя	одно	Тригональная	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	Ось 3 или 3	Главная ось вдоль Z , остальные – в плоскости XY	Призма (в ее ос- новании – ромб с углом 120°)	c/a
		Гексагональная		Ось 6 или 6		–	
		Тетрагональная	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Ось 4 или 4		Призма с квад- ратным основанием	
Высшая	нет	Кубическая	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Четыре оси 3	Оси $X, Y, Z \parallel$ трем взаимно перпенди- кулярным осям 4 или 4, или 2	Куб	a

Таблица Бравэ

Сингонии	Тип решетки			
	примитивная	базоцентрированная	объемно-центрированная	гранецентрированная
Триклинная	 P			
Моноклинная	 P	 C		
Ромбическая	 P	 C	 I	 F

Тригональная				
Тетрагональная				
Гексагональная				
Кубическая				

32-точечные группы симметрии

№	Сингония	Обозначения			Порядок группы
		По Шенфлису	По Герману-Могену	По Бравэ	
1	Триклинная	C_1	1	L_1	1
2		C_i	$\bar{1}$	C	2
3	Моноклинная	C_2	2	L_2	2
4		C_s	m	P	2
5		C_{2h}	$2/m$	L_2PC	4
6	Ромбическая	D_2	222	$3L_2$	4
7		C_{2v}	$mm2$	L_22P	4
8		D_{2h}	mmm	$3L_23PC$	8
9	Тетрагональная	C_4	4	L_4	4
10		C_{4h}	$4/m$	L_4PC	8
11		D_4	422	L_44L_2	8
12		C_{4v}	$4mm$	L_44P	8
13		D_{4h}	$4/mmm$	L_44L_25PC	16
14		S_4	$\bar{4}$	L_{4i}	4
15		D_{2d}	$\bar{4}2m$	$L_{4i}2L_22P$	8
16	Тригональная	C_3	3	L_3	3
17		C_{3i}	$\bar{3}$	$L_{3i}C$	6
18		D_3	32	L_33L_2	6
19		C_{3v}	$3m$	L_33P	6
20		D_{3d}	$\bar{3}m$	$L_{3i}3L_23PC$	12
21	Гексагональная	C_6	6	L_6	6
22		C_{6h}	$6/m$	L_6	12
23		D_6	622	L_66L_2	12
24		C_{6v}	$6mm$	L_66P	12
25		D_{6h}	$6/mmm$	L_66L_27PC	24
26		C_{3h}	$\bar{6}$	L_3P	6
27		D_{3h}	$\bar{6}m2$	L_33L_24P	12
28	Кубическая	T	23	$3L_24L_3$	12
29		T_h	$m\bar{3}$	$3L_24L_33PC$	24
30		O	432	$3L_44L_36L_2$	24
31		T_d	$\bar{4}3m$	$3L_4i4L_36P$	24
32		O_h	$m\bar{3}m$	$3L_44L_36L_29PC$	48



ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Характеристика химических связей в различных кристаллических веществах

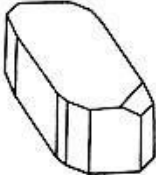
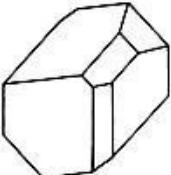
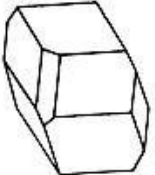
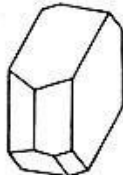
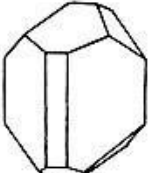
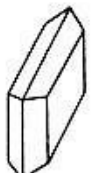
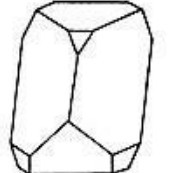
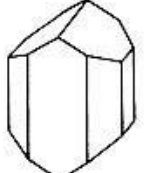
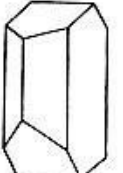
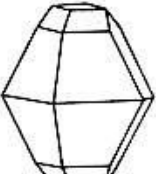
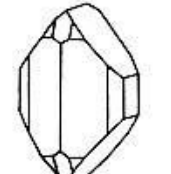
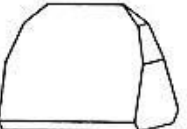
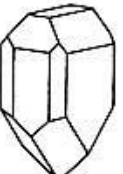
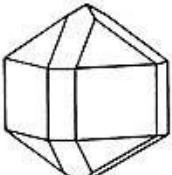
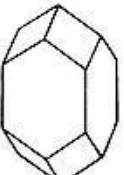
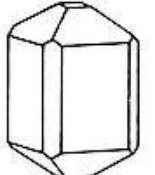
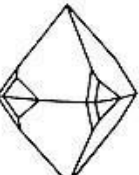
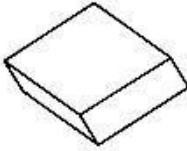
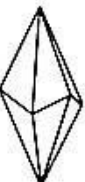
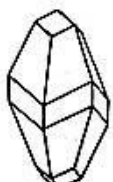
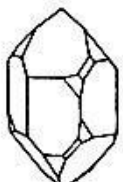
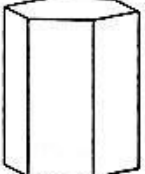
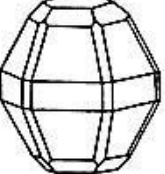
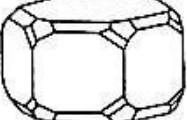
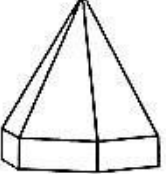
Тип Химической связи	Название вещества	Тип кристаллической структуры	Межатомное расстояние, Å	Энергия связи		Температура плавления, К
				кДж/моль	эВ /атом	
Ковалентная (гомополярная) связь	Алмаз	Кубическая	1,544	711	7,38	4300
	Кремний	Тип алмаза	2,352	445,6	4,64	1687
	Карбид кремния	Гексагональная	1,888	1184	12,33	4320
	Германий	Тип алмаза	2,450	371,5	3,87	1209
Ионная (гетерополярная) связь	NaCl	Кубическая	2,820	758,6	7,90	1074
	KCl	Типа NaCl	3,147	693,7	7,22	1044
	AgBr	«	2,88	518,5	5,4	697
	BaF ₂	Флюорит	2,69	1628,6	17,3	1563
Металлическая связь	Алюминий	Г.ц.к.	2,863	320,7	3,34	933
	Железо	О.ц.к.	2,482	411,9	4,29	1813
	Медь	Г.ц.к.	2,556	337,1	3,50	1356
	Натрий	О.ц.к.	3,716	108,8	1,13	371
	Серебро	Г.ц.к.	2,89	285,1	2,96	1234
Молекулярная связь (связь Ван-дер- Ваальса)	Неон	Г.ц.к.	3,13	1,88	0,02	24
	Аргон	«	3,76	7,74	0,08	84
	Ксенон	«	4,35	16,0	0,166	161
	Хлор	Тетрагональная	4,34	28,9	0,3	171
	Метан	Г.ц.к.	—	10,8	0,11	90

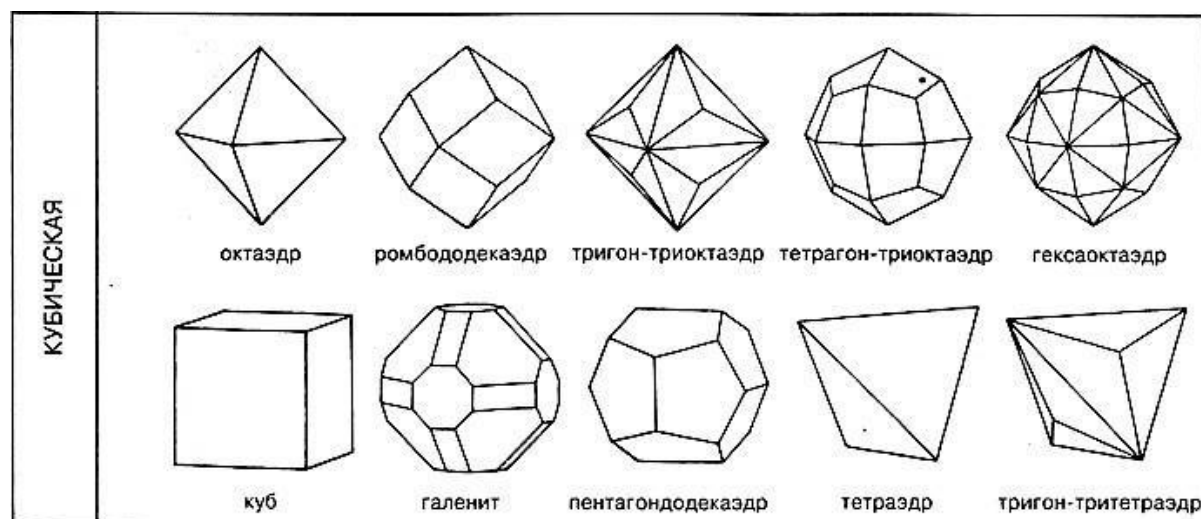
Обозначение и название 32 точечных групп (классов) симметрии

Сингония	Обозначение			Формула симметрии	Название класса
	международное	по Шубникову	по Шенфлису		
Триклинная	1	1	C_1	L^1	Моноклинический
Моноклинная	$\bar{1}$	$\bar{2}$	$C_i = S_2$	C	Пинакоидальный
	2	2	C_2	L^2	Диэдрический осевой
	m	m	$C_{1h} = C_s$	P	Диэдрический безосный
Ромбическая	2/m	2:m	C_{2h}	L^2PC	Призматический
	222	2:2	$D_2 = V$	$3L^2$	Ромбо-тетраэдрический
	mm^2	2:m	C_{2v}	L^22P	Ромбо-пирамидальный
	mmm	$m \cdot 2 \cdot m$	D_{2h}	$3L^23PC$	Ромбо-дипирамидальный
Тригональная	3	3	C_3	3	Тригонально-пирамидальный
	$\bar{3}$	3:2	D_3	L^33L^2	Тригонально-трапецоэдрический
	3m	3:m	C_{3v}	L^33P	Дитригонально-пирамидальный
	$\bar{3}$	$\bar{6}$	$C_{3i} = S_6$	L^36C	Ромбоэдрический
	$\bar{3}m$	$\bar{6}m$	D_{3d}	L^33L^23PC	Дитригонально-скаленоэдрический
	4	4	C_4	L^4	Тетрагонально-пирамидальный
Тетрагональная	422	4:2	D_4	L^44L^2	Тетрагонально-трапецоэдрический
	4/m	4:m	C_{4h}	L^4PC	Тетрагонально-дипирамидальный
	4mm	4:m	C_{4v}	L^44P	Дитетрагонально-пирамидальный
	4/mmm	$m \cdot 4 : m$	D_{4h}	L^44L^25PC	Дитетрагонально-дипирамидальный
	$\bar{4}$	$\bar{4}$	S_4	L^2_4	Тетрагонально-тетраэдрический
	$\bar{4}2m$	$\bar{4} \cdot m$	$D_{2d} = V_d$	$L^2_2L^22P$	Тетрагонально-скаленоэдрический
Гексагональная	$\bar{6}$	3:m	C_{3h}	L^3P	Тригонально-дипирамидальный
	$\bar{6}m2$	$m \cdot 3 : m$	D_{3h}	L^33L^24P	Дитригонально-дипирамидальный
	6	6	C_6	L^6	Гексагонально-пирамидальный
	622	6:2	D_6	L^66L^2	Гексагонально-трапецоэдрический
	6/m	6:m	C_{6h}	L^6PC	Гексагонально-дипирамидальный
	6mm	6:m	C_{6v}	L^66P	Дигексагонально-пирамидальный
Кубическая	6/mmm	$m \cdot 6 : m$	D_{6h}	L^66L^27PC	Дигексагонально-дипирамидальный
	23	3/2	T	$3L^24L^3$	Тритетраэдрический
	$m\bar{3}$	$\bar{6}/2$	T_h	$3L^24L^33PC$	Дидодекаэдрический
	$\bar{4}3m$	3/ $\bar{4}$	T_d	$3L^24L^36P$	Гексатетраэдрический
	432	3/4	O	$3L^44L^36L^2$	Триоктаэдрический
	$m\bar{3}m$	6/4	O_h	$3L^44L^36L^29PC$	Гексоктаэдрический

Примечание. В международной и шубниковской системах обозначений приведены элементы симметрии, из которых можно вывести остальные. В графе «Формула симметрии» приведены все элементы симметрии данного класса: L — оси, C — центр, P — плоскость симметрии; перед каждым символом стоит число соответствующих элементов.

Примеры кристаллов различных сингоний

ТРИКЛИННАЯ					
	халькантит	кианит	аксинит	родонит	альбит
МОНОКЛИННАЯ					
	вольфрамит	гипс	титанит	авгит	ортоклаз
РОМБИЧЕСКАЯ					
	сера самородная	барит	оливин	струвит	гемиморфит
ТЕТРАГОНАЛЬНАЯ					
	касситерит	циркон	везувиан	шеелит	вульфенит
ТРИГОНАЛЬНАЯ					
	ромбоэдр	скаленоэдр	кальцит	корунд	кварц
ГЕКСАГОНАЛЬНАЯ					
	берилл	пирротин	апатит	цинкит	нефелин



Параметры кубических и гексагональных кристаллов

Параметры кристалла	ПрК	ОЦК	ГЦК	ГПУ
Координационное число z	6	8	12	12
Число атомов в ячейке, n	1	2	4	6
Радиус атома, r	$a/2$	$a\sqrt{3}/4$	$a\sqrt{2}/4$	$a/2$
Объем одного атома, $V_{ат}/n$	$\frac{\pi}{6} a^3$	$\frac{\pi\sqrt{3}}{16} a^3$	$\frac{\pi\sqrt{2}}{24} a^3$	$\frac{\pi}{6} a^3$
Плотность упаковки, $V_{ат}/V_{яч}$	$\frac{\pi}{6} = 0,52$	$\frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0,68$	$\frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 0,74$	$\frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 0,74$

Символика Германа — Могена

Международная символика (символика Германа-Могена) для обозначения кристаллографических классов (точечных групп) использует следующие правила:

n — ось симметрии n -го порядка.

$\bar{n}$ — инверсионная ось симметрии n -го порядка.

m — плоскость симметрии.

nm или nmm — ось симметрии n -го порядка и n плоскостей симметрии, проходящих вдоль неё.

n/m — ось симметрии порядка n и плоскость симметрии, к ней перпендикулярная.

$n3$ — ось симметрии порядка n и n осей второго порядка, к ней перпендикулярных.

n/mmm — ось симметрии n -го порядка и плоскости параллельные и перпендикулярные к ней.

$\bar{n}m2$ или $\bar{n}2m$ (n — чётное) — инверсионная ось симметрии n -го порядка, $n/2$ плоскостей симметрии, проходящих вдоль неё и $n/2$ осей второго порядка, к ней перпендикулярных.

$\bar{n}m$ (n — нечётное) — инверсионная ось симметрии n -го порядка, n плоскостей симметрии, проходящих вдоль неё и n осей второго порядка, к ней перпендикулярных.

Символ пространственной группы содержит символ решетки Браве (заглавную букву P, A, B, C, I, R или F) и международный символ точечной группы. При этом символы осей и плоскостей симметрии в символе могут изменяться на символы винтовых осей и скользящих плоскостей в соответствии с их наличием в данном конкретном кристаллическом пространстве.

Обозначения элементов симметрии по Шенфлису

C – одна ось симметрии

D – группа симметрии с осями 2-го порядка перпендикулярными к основной (вертикальной) оси симметрии.

T , O – оси симметрии кубического класса (тетраэдра и октаэдра).

C_n – одна вертикальная полярная ось симметрии порядка n ,

C_{nv} – одна вертикальная полярная ось порядка n и n плоскостей симметрии расположенных вдоль неё,

C_{nh} – одна ось порядка n (неполярная) и плоскость симметрии перпендикулярная к ней

D_n – одна вертикальная ось симметрии порядка n и n перпендикулярных осей симметрии 2-го порядка,

D_{nh} – одна вертикальная ось симметрии порядка n плоскостей вдоль неё и перпендикулярная ей плоскость симметрии,

S_n – одна вертикальная зеркально-поворотная ось порядка n (иногда применяется обозначение S_{ni} , индекс i обозначает инверсионную ось)

$V=D_2$ – сочетание трех взаимно перпендикулярных осей 2-ого порядка,

$V_h=D_{2h}$ – сочетание трех взаимно перпендикулярных осей 2-ого порядка и плоскостей симметрии перпендикулярных каждой из осей,

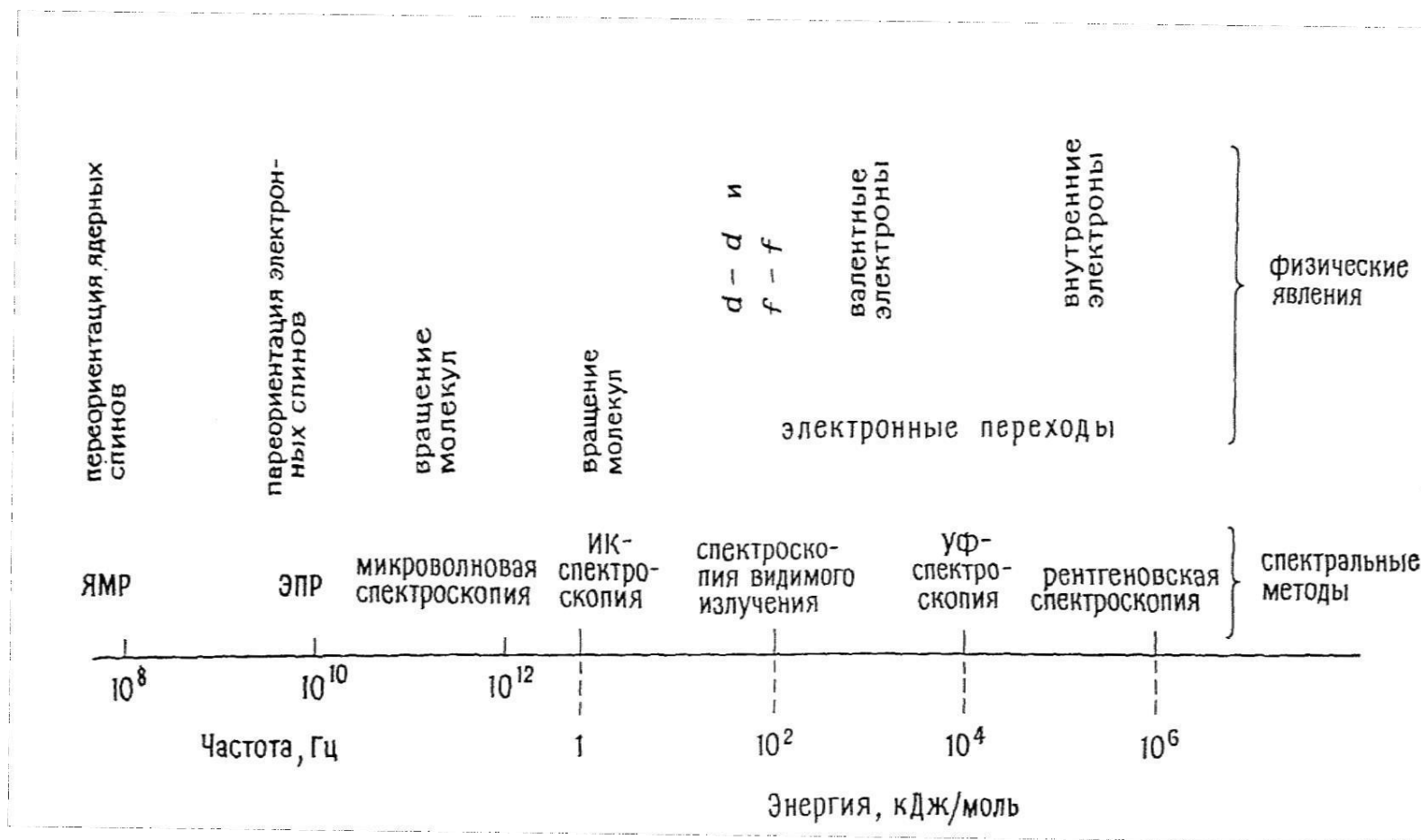
$V_d=D_{2d}$ – сочетание трех взаимно перпендикулярных осей 2-ого порядка и диагональных плоскостей симметрии,

T_d – оси симметрии тетраэдра и диагональные плоскости симметрии,

O_h – сочетание осей симметрии октаэдра и координатных плоскостей симметрии

Единственная ось считается осью Z . Если осей несколько, то вертикальной осью считается ось высшего порядка. Добавленные к вертикальной оси плоскости симметрии обозначаются соответственно индексами: v -вертикальные плоскости, h -горизонтальные, d -диагональные.

Шкала электромагнитных волн и области применения спектральных методов исследования твердых веществ



**Теплота сублимации и температура плавления некоторых
молекулярных кристаллов**

Соединение	Теплота сублимации, <i>ккал/моль</i>	Температура плавления, <i>K</i>	Молекулярный вес
Вода	12,2	273	18
Сероводород	8,8	90	34
Уксусная кислота	31,3	290	60
Мочевина	21,0	410	56
Ацетамид	13,6	354	59
Изобутен	7,6	133	56
δ -Валеролактам	17,8	313	99
Метилциклогексан	10,6	147	98

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ**
**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования**
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**Методические указания по организации и проведению самостоятельной
работы студентов
по дисциплине**
Химия твердого тела

Направление подготовки 04.04.01 Химия
Химия современных материалов и технологий

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
Теоретические основы химии твердых веществ	5
1. Первый этап. Химические технологии синтеза сорбентов: обзор современных методов на примере силикагеля	5
1.1. Золь-гель метод.....	6
1.2. Синтез высокоупорядоченных силикагелей.....	8
1.3. Пример метода синтеза силикатного сорбента (темплатным способом)	9
2. Второй этап. Основные закономерности поведения поверхности твёрдого тела	10
2.1. Определение кислотно-основных свойств поверхности сорбентов фотометрическим методом с применением индикаторов	12
3. Третий этап. Моделирование химических технологий на основе сорбционных процессов с применением внешних физических или химических факторов.....	16
3.1. Примерный план исследовательской работы «Применение магнитного поля в процессе синтеза силикагеля»	17
Техника безопасности и основные правила работы в химической лаборатории	1

ВВЕДЕНИЕ

Технологии синтеза твердых веществ и сорбентов в различных химиче- ских отраслях занимают важное место, обеспечивая необходимый уровень авто- матизации, качества продукции, эффективности процесса в целом.

Методические указания предназначены для студентов химического факультета занимающихся по направлению 04.04.01 Химия.

1. Подготовительный этап. Теоретические основы химии твердых веществ

На данном этапе студент посредством теоретических занятий, изучения предложенной преподавателем литературы, написания реферата, формирует представления об особенностях химии твердых веществ. Итогом подготовительного этапа должен быть выбор темы курсовой работы по согласованию с преподавателем и написание литературного обзора.

Реакционная способность твердых веществ, на поверхности которых наблюдаются адсорбционные эффекты, определяется ее физико-химическими свойствами. Различают два основных типа адсорбции — физическую и химическую. В курсе коллоидной химии подробно изучают физическую сорбцию (капиллярную конденсацию), а также зависимость адсорбционных эффектов от температуры и давления.

В настоящих методических указаниях рассматривается адсорбция с точки зрения химии твердого тела, в основе которой лежат представления о том, что реальная поверхность твердого вещества химически неоднородна. Обрыв периодичности кристаллической решетки приводит к активации координационной сферы поверхностных атомов и регибридизации связей, к изменению эффективных зарядов, межатомных углов и расстояний, порядка расположения атомов на поверхности. Неоднородность поверхности определяет ее химические свойства, конкретизируя при этом спектр активных поверхностных центров, в качестве которых могут выступать как поверхностные атомы решетки с более или менее связанным электроном, так и поверхностные функциональные группы, образовавшиеся при взаимодействии с молекулами из окружающей среды. Состав и реакционная способность поверхности твердого вещества зависят от природы вещества, способа его получения, от содержания примесей, от условий хранения,

степени гидратации и т.п.

2. Первый этап. Химические технологии синтеза сорбентов: обзор современных методов на примере силикагеля

В качестве объекта исследования на данном этапе студентам предлагается силикагель, как наиболее доступный и распространенный сорбент.

В итоге под руководством преподавателя студент предлагает и апробирует метод синтеза сорбента для дальнейшего его изучения.

Силикагели — адсорбенты, обладающие развитой пористой структурой, широко применяются в промышленности и вызывают большой интерес у исследователей в связи с возможностью контролировать их структуру во время синтеза в зависимости от условий его проведения. Силикагели обладают высокой адсорбционной способностью, избирательностью адсорбционного действия, способностью подвергаться многократной регенерации без потери адсорбционной активности.

Технология получения силикагеля — это золь-гель процесс, включающий следующие стадии: получение золя кремниевой кислоты, гелеобразование и сушку. Причем условия проведения каждой из стадий процесса оказывают влияние на пористую структуру конечного продукта

Промышленное производство силикагеля основано на осаждении аморфного кремнезема из силикатов щелочных металлов минеральными кислотами (H_2SO_4 , HCl). Силикагели также выделяют из концентрированных золь коллоидного кремнезема взаимодействием щелочного силиката с солью аммония. Наиболее чистый силикагель может быть получен гидролизом соединений кремния ($SiCl_4$, алкоксидов кремния).

2.1. Золь-гель метод

Золь-гель метод (гидролитическая поликонденсация) — это метод получения материалов, включающий получение золя с последующим переводом его в гель, т. е. в коллоидную систему. Основное преимущество золь-гель метода заключается в высокой степени гомогенизации компонентов реакции, что достигается благодаря растворению исходных веществ в растворе.

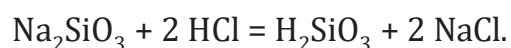
Сущность метода заключается в следующем. Гель, отмытый от солей дистиллированной или подкисленной водой, сушат определенное время при комнатной температуре или при 100 °С. Студни, приготовленные выпариванием водных золь, сушат при температуре 80 — 100 °С и затем 180 — 200 °С. На рис. 1 представлена основа золь-гель метода — схема перехода истинного раствора в золь и далее в гель.



Рис.1. Основа золь-гель метода — схема перехода истинного раствора в золь и далее в гель

Стадии синтеза силикагеля.

На первой стадии получается золь из раствора силиката натрия под действием сильной, например, соляной кислоты, осаждается гидроксид кремния и образуется золь кремниевой кислоты:



Вторая стадия — это превращение золя H_2SiO_3 в гель в результате формирования пространственной сетки.

Получаемые таким образом сорбенты микропоры, переходные по размеру поры (мезопоры) и макропоры. В соответствии с классификацией IUPAC мезо- пористыми называют материалы с диаметром пор от 2,0 до 50,0 нм.

Данный метод позволяет достичь высокой степени чистоты материалов на всех стадиях синтеза при минимуме затрат. Становится возможным получение сорбентов, которые характеризуются: монофазной кристаллической структурой, обладающей высокой степенью совершенства; строго стехиометрическим составом; отсутствием посторонних фаз.

Дополнительные возможности этого метода заключаются в его модификации — замещении воды органической жидкостью с учетом pH геля и его возраста. Указанный метод дает возможность получать адсорбенты, обладающие наряду с большой адсорбционной ёмкостью высокоразвитой удельной поверхностью.

2.2. Синтез высокоупорядоченных силикагелей

Молекулярный импринтинг (англ. molecular imprinting) — это метод получения «молекулярных отпечатков», основанный на полимеризации функциональных мономеров в присутствии специально введенных целевых молекул-шаблонов (темплатов). Он используется для получения высокоселективных сорбентов и катализаторов, структурно настраиваемых на целевой сорбат или реагент на наноуровне. При этом распознавание становится возможным благодаря присутствию в таких материалах участков, способных к специфическому (комплементарному) взаимодействию с молекулами-матрицами или близкими к ним по структуре соединениями по принципу ключ-замок. В понятие комплементарности входит соответствие участка молекулы-матрицы как по размеру и форме, так и по наличию в отпечатке дополняющих

функциональных групп, способных к взаимодействию с функциональными группами молекулы-шаблона. Метод получения твердых материалов с молекулярными отпечатками включает три этапа. На первом этапе смесь функциональных мономеров и молекулярной матрицы смешивают в подходящем растворителе до начала реакции. При этом происходит образование устойчивого комплекса молекул мономеров и вещества-матрицы, благодаря которому молекулы мономеров определенным образом располагаются и фиксируются вокруг молекулы матрицы. На втором этапе происходит реакция, и в результате полимеризации или поликонденсации предполимеризационных комплексов образуется сильно сшитый полимер с жесткой структурой, содержащий молекулу-матрицу. На третьем этапе удаляют молекулярную матрицу из полимерной сетки. Для этого полученный полимер обрабатывают растворителем, сушат, измельчают, просеивают до нужного размера частиц, и в результате в материале образуются поры

— трехмерные

отпечатки, которые в идеале способны к специфическим взаимодействиям с молекулами-матрицами или близкими к ним по структуре соединениями. В зависимости от типа связи (ковалентная или нековалентная) между молекулами исходного реагента и матрицы различают ковалентный и нековалентный импринтинг.

Границы изменения пористости в этом случае зависят от природы промывочного органического растворителя, предыстории геля и его возраста.

Получение мезопористых силикатов с упорядоченным распределением пор методом темплатного синтеза возможно также с использованием поверхностно активных веществ (ПАВ). При высоких концентрациях ПАВ в водных растворах образуются трубчатые поры разнообразных размеров.

Полимеризация полисиликатов на поверхности мицелл ПАВ приводит к формированию жесткой силикатной структуры. Удаление органических тем- платов (ПАВ) достигается предварительной экстракцией их этанолом с последующим прокаливанием при температурах 540 — 550 °С.

2.3. Пример метода синтеза силикатного сорбента (темплатным способом)

Силикатные сорбенты готовят в тефлоновых сосудах осаждением гелей поликремневой кислоты из водных коллоидных растворов Na_2SiO_3 и K_2SiO_3 ($\text{pH} > 10$). Коагуляция достигается сначала высаливанием в результате смешивания с равным объемом этанола (70%-й раствор в H_2O). Оптически активные матричные вещества (левомецитин, аскорбиновая кислота) вводятся в коллоидную систему в виде 0,1 — 0,25%-х растворов в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ из расчета около 10 мкг хирального агента на 1 г силикатного материала вместе с высаливающей жидкостью. На следующем этапе обработку осадка проводят 5%-м раствором HCl . После этого осадок промывают дистиллированной водой до $\text{pH} \sim 8$, а затем таким же объемом этанола для удаления темплатного агента. Полученное твердое вещество сушат в эксикаторе с силикагелем при $t = 20^\circ\text{C}$, 30 ч. После растирания в фарфоровой ступке для опытов отсеивают фракцию с размером зерна менее 0,016 мм.

Контрольные вопросы

1. В чем заключается сущность золь-гель метода?
2. Какие материалы называют мезопористыми?
3. В чем заключается принцип темплатного метода синтеза силикагелей и каковы пути его совершенствования?
4. Как изменится неупорядоченность (энтропия) твердого тела, если при его синтезе использовать молекулярную матрицу, внешнее силовое поле или эти два фактора вместе. Ответ обоснуйте.
5. В каких случаях в природе возможно протекание темплатного синтеза

твердых веществ. Приведите примеры.

Библиографический список

1. Карпов С.И. и др. Перспективы синтеза и использования упорядоченных мезопористых материалов при сорбционно-хроматографическом анализе, разделении и концентрировании физиологически активных веществ (обзор) <http://www.sorpchrom.vsu.ru/articles/20130201>.

2. Конькова Т. В. и др. Синтез силикагелей с контролируемой пористой структурой //Журнал неорганической химии, 2014.Т.59.№11. — С. 1457-1461.

3. <http://naukarus.com/sintez-silikageley-s-kontroliruemoy-poristoy-strukturoy>

3. Второй этап. Основные закономерности поведения поверхности твердого тела

На данном этапе студенту предстоит познакомиться с современными представлениями о поверхности твердого тела, а также овладеть фотометрическим методом изучения свойств поверхности сорбентов. В результате студент выбирает краситель (адсорбат), для его использования в качестве тестового реагента. Поверхность твердых веществ представляет собой обрыв кристаллической решетки, нарушение целостности структуры твердого тела, т.е. его дефект. Она представляет собой совокупность центров Льюиса и Бренстеда как основного, так и кислотного типов. Принадлежность центров к льюисовскому (апротонному) типу определяются наличием акцепторного, или донорного, поверхностного состояния, локализованного на неполностью координированных атомах вещества на его поверхности. Кислоты и основания Бренстеда образуются в результате адсорбции молекул воды или ее фрагментов на соответствующих центрах Льюиса. В случае акцепторного состояния Э^+ образуется кислота, а в случае донорного состояния ЭО: — основание (рис.2). Сила кислотных центров поверхности твер-

дого тела определяется способностью поверхностных групп переводить адсорбированные молекулы основания из нейтральной в сопряженную кислотную форму. При протекании реакции с переносом протона от поверхности к адсорбату кислотная сила выражается функцией кислотности Гаммета

$$H_0 = pK_a + \lg([B]/[BH]),$$

где pK_a характеризует активность протона, это отрицательный логарифм константы кислотности адсорбата; $[B]$ и $[BH^+]$ — соответственно, концентрации

нейтрального основания и сопряженной кислоты. Перенос электронной пары от

адсорбата к поверхности, отображаемый функцией кислотности, H определяется

0

уравнением:

$$H_0 = -\lg \alpha_A,$$

где α_A — активность кислоты Льюиса или акцептора электронной пары.

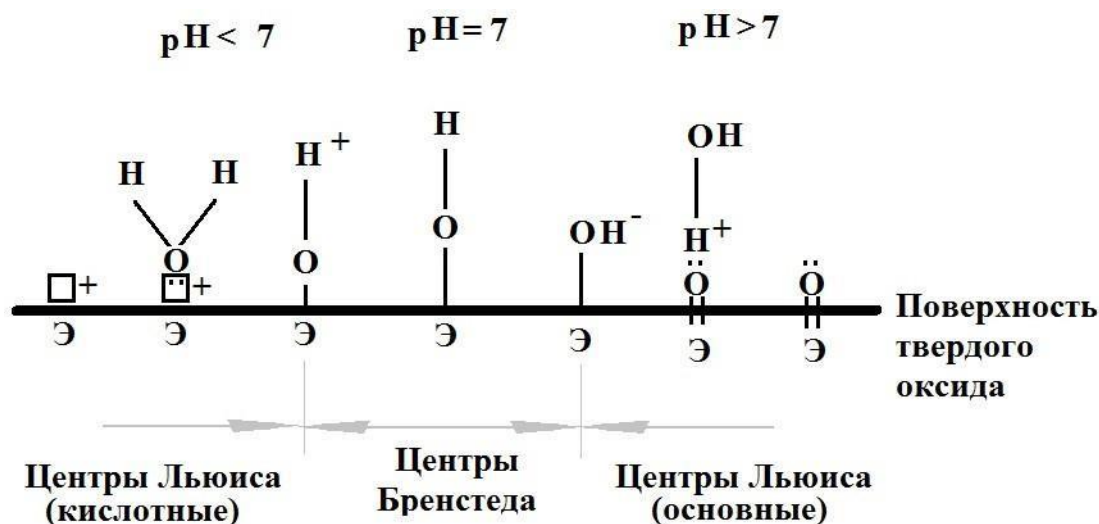


Рис 2. Распределение активных центров на поверхности твердого оксида по силе ионизации и кислотно-основным свойствам.

Силу кислотных центров поверхности твердых веществ оценивают визуально по изменению окраски адсорбированного индикатора. В случае идентичности окраски кислотной формы индикатора с адсорбированной формой, функция H_0 равна или ниже значений pK_a данного индикатора. Меньшие значения соответствуют большей кислотности твердого вещества. Аналогично при адсорбции на твердом основании кислотной формы индикатора появляется окраска, характерная для его сопряженной основной формы. Это указывает на то,

что на поверхности имеются центры основной силы. Изменением цвета

индикаторов на поверхности твердого тела в определенном интервале значений pK_a оценивается сила кислотности вещества. Промежуточная окраска адсорбированного индикатора на твердой поверхности вещества соответствует равному содержанию его кислотной и основной форм, что указывает на присутствие на поверхности кислотных и основных центров данной силы $H_0 = pK_a$.

Константа диссоциации индикатора K_a является мерой энергии химической

связи между реагирующими компонентами, в качестве которых выступают центр адсорбции и молекула индикатора. Таким образом, подбирая и применяя большое количество индикаторов с различными значениями pK_a , можно визуально оценить силу кислотно-основных центров, присутствующих на поверхности (таблица). Существует ряд других способов оценки кислотно-основных характеристик центров твердых веществ с применением инструментальных методов анализа. Концентрацию кислотных центров, например, ммоль/г или ммоль/м², измеряют после определения их силы методом аминного титрования в органических растворителях, а также фотометрическим и потенциометрическим методами в водных растворах. Свойства твердого тела зависят от его предыстории, т. е. от методов его получения и обработки. Влияние внешних электрических и магнитных полей может быть охарактеризовано, прежде всего, двумя составляющими: поляризацией (наведение или усиление электрических зарядов) внутри частиц вещества и ориентацией (расположение в пространстве частиц определенным образом, соответственно направлениям силовых линий полей). Таким образом экспериментатор может влиять на формирование внутренней структуры сорбента, а также его поверхности, если на определенном этапе реакционную смесь, предназначенную для этого синтеза подвергать действию внешних электрических и магнитных полей.

3.1. Определение кислотно-основных свойств поверхности сорбентов фотометрическим методом с применением индикаторов

Для исследования поверхности сорбентов с целью определения количества функциональных групп и их идентификации используется индикаторный метод, который основан на том, что индикатор, адсорбируясь на поверхности, меняет свою окраску, которая является мерой кислотности (основности) поверхности, содержащей активные центры Льюиса и Бренстеда. Распределение активных центров на поверхности твердого вещества по кислотной силе является одним из основных параметров, по которому можно контролировать поверхность и изменения ее в различных процессах. Для этой цели используют набор индикаторов Гаммета с различными значениями pK_a .

Выполнение анализа по данной методике состоит в следующем. В мерных

колбах вместительностью 100 см^3 готовят стандартные водные растворы красителей концентрации $C_{\text{ind}} \cong 10^{-4}$ моль/л. В первую серию калиброванных пробирок емкостью 5 см^3 из мерных колб вносят определенные объемы растворов красителей V_k , разбавляют до 5 см^3 дистиллированной водой, перемешивают и через 10 мин фотометрируют на фотоколориметре или на спектрофотометре в кюветах с длиной оптического пути 10 мм относительно растворителя — дистиллированной воды при длине волны, соответствующей максимальному поглощению каждого красителя в пределах абсорбционности (A) 0,12–1,4. Измеряют значения абсорбционности A_0 растворов красителей до сорбции на образце. После фотометрирования содержимое кювет переливают обратно в пробирку и добавляют

навески образца $m_1 \cong 0,010\text{ г}$. После установления адсорбционного равновесия в течение 2 ч измеряют значения величины абсорбционности A_1 . Параллельно

проводится холостой опыт, для чего во вторую серию калиброванных пробирок

емкостью 5 см^3 помещают навески образца m_2

m_1 , добавляют объем дистилли-

рованной воды $V_{\text{H O}} = 5 \text{ см}^3 - V_{\text{K}}$ и выдерживают в течение 2 ч. Затем раствор

декантируют в другую пробирку, добавляют определенный объем красителя V_{K} , доводят до 5 см^3 дистиллированной водой, выдерживают в течение 30 мин и измеряют значение абсорбционности A_2 .

При измерениях возможны следующие случаи:

1) если при сорбции индикатора на образце значение pH раствора не изменяется, тогда абсорбционность раствора индикатора до сорбции должна быть больше, чем после сорбции, т.е. $A_0 > A_1$;

2) если взаимодействие индикатора с поверхностью образца не происходит вообще, то все три значения абсорбционности равны между собой:

$$A_0 \equiv A_1 \equiv A_2;$$

3) если взаимодействие индикатора с поверхностью образца приводит к изменению значений pH среды, но сорбции не происходит, то абсорбционность раствора в «холостом» опыте равна абсорбционности раствора индикатора A_1

$$A_2 \equiv A_1;$$

4) в случае адсорбции индикатора на поверхности образца с изменением значения pH среды величина абсорбционности A_2 может быть как больше, так и меньше A_0 . Абсорбционность раствора индикатора после сорбции A_1 может быть больше абсорбционности раствора до сорбции A_0 в случае, если величина A_2 больше A_0 .

Изменение абсорбционности в результате адсорбции на поверхности образца ΔA находят по разности A_1 и A_2 :

$$\Delta A = |A_0 - A_1| \pm |A_0 - A_2|.$$

Количество индикатора с соответствующей K_a , адсорбированного на поверхности, эквивалентное количеству адсорбционных центров, кислотно-основные свойства которых не ниже этих свойств индикатора, рассчитывают по формуле:

$$g_{\text{ind}} = \frac{C_{\text{ind}} \times V_{\text{ind}}}{A_0} \times \left(\left| \frac{A_0 - A_1}{m_1} \right| \pm \left| \frac{A_0 - A_2}{m_2} \right| \right),$$

где g_{ind} — количество индикатора, адсорбированного на поверхности образца, моль/г;

C_{ind} — концентрация раствора индикатора, моль/мл; V_{ind} — объём стандартного раствора индикатора, см³;

A_0, A_1, A_2 — абсорбционности растворов соответственно окислению;

m_1, m_2 — навески образца, г.

Знак «-» соответствует однонаправленному изменению A_1 и A_2 относительно A_0 , т.е. A_1 и A_2 меньше A_0 или A_1 и A_2 больше A_0 .

Знак «+» соответствует разнонаправленному изменению A_1 и A_2 относительно A_0 .

Кривые распределения центров адсорбции строят в координатах

$$g_{ind} = f(pK_a).$$

Поверхность объекта исследований анализируют по порядку распределения кислотно-основных центров с использованием набора индикаторов с $pK_a = -4,4 \div +17,12$ (см. таблица).

Если известны параметры посадочной площадки красителя при адсорбции на сорбенте, рассчитывается удельная поверхность образца:

$$S = \omega \times N \times E, \text{ м}^2 / \text{г},$$

где ω — посадочная площадка красителя, м²;

N — число Авогадро, моль⁻¹;

E — сорбционная емкость, моль/г.

Кислотно-основные индикаторы

Индикатор	pK_a	Индикатор	pK_a
2,4-Динитроанилин	-4,4	2,4,6-Трихлорфенол	+6,0
2,4-Дихлор-6-нитроанилин	-3,22	Бромкрезоловый пурпурный	+6,4

2-Нитродифениламин	-2,1	о-Нитрофенол	+6,9
4-Хлор-2-нитроанилин	-0,91	п-Нитрофенол	+7,1
о-Нитроанилин	-0,29	Бромтимоловый синий	+7,3
Пикриновая кислота	+0,71	Феноловый красный	+8,0
Кристаллический фиолетовый	+0,8	м-Нитрофенол	+8,4
м-Нитроанилин	+1,1	м-Хлорфенол	+9,02
Бриллиантовый зелёный	+1,3	п-Хлорфенол	+9,38
Фуксин(основание)	+2,1	Пирокатехин	+9,45
п-Нитроанилин	+2,5	Фенол	+10,0
о-Хлорнитроанилин	+2,64	Нильский голубой А	+10,5
м-Хлорнитроанилин	+3,34	Тропеолин О	+11,8
Метиловый оранжевый	+3,46	Индигокармин	+12,9
п-Хлорнитроанилин	+3,98	Гликоль	+14,18
Бромфеноловый синий	+4,1	2,4,6-Тринитро-м-ксилол	+16,50
Метиловый красный	+5,0	м-Динитробензол	+16,8
Хризоидин	+5,5	2,4-Динитротолуол	+17,12

Контрольные вопросы

1. Чем определяются кислотно-основные свойства поверхностей твердых оксидов?
2. Дайте определение функции Гаммета.
3. Какую информацию можно получить с помощью индикаторного метода анализа поверхности твердого оксида?
4. Какую химическую природу могут иметь центры Бренстеда и центры Льюиса на поверхности ZnO , Al_2O_3 , TiO_2 , MgO , BeO , целлюлозы?
5. На поверхности какого вещества (см. вопрос 4) имеются наиболее кислотные центры?

Библиографический список

1. Комиссаренков А.А. и др. Сорбционные технологии / СПбГТУРП. — СПб. — 2015.
2. Нечипоренко А.П. Кислотно-основные свойства поверхности твердых веществ: метод. указ. — Л. : ЛТИ. им. Ленсовета. — 1989.
3. Нечипоренко А.П. Донорно-акцепторные свойства поверхности твердофазных систем. Индикаторный метод: учеб. пособие — СПб.: Лань, 2017. — 281 с.
4. Третий этап. Моделирование химических технологий на основе сорбционных процессов с применением внешних физических или

химических факторов

Цель данного этапа— выяснить, существует ли влияние какого-либо внешнего физического или химического фактора в процессе коагуляции силикатов на адсорбцию кислотно-основных индикаторов получаемыми сорбентами.

Возможно также изучение влияния внешних физических факторов на процесс адсорбции.

В результате выполнения данного этапа студент получает графически выраженную зависимость влияния изучаемого фактора на процесс адсорбции. Также результатом может быть построение изотермы адсорбции в тестовых и модифицированных условиях. По результатам

анализа полученных кривых студент делает вывод о характере влияния изучаемых факторов на адсорбцию. Таким образом, завершается выполнение курсовой работы, итогом которой должны стать выводы.

4.1. Примерный план исследовательской работы «Применение магнитного поля в процессе синтеза силикагеля»

1. Пользуясь указаниями пункта № 2, проведите синтез образца силикатного сорбента.

2. Проведите аналогичный синтез образца силикатного сорбента, используя для его модификации магнитное поле. Коагуляцию в магнитном поле осуществляют под действием постоянного магнита. Магнитный поток в сосудах на магнитной мешалке типа ММ-5, измеренный в динамических условиях с помощью измерителя ИМП-05 с последующим пересчетом на статические условия опыта, не превышает $\Phi \leq 0,1$ Вб.

3. Проведите холостой опыт — осуществите синтез образцов следующим образом:

- в первом случае проведите синтез под действием внешнего магнита, но без введения хиральной органической матрицы;
- во втором случае проведите синтез без магнитного поля и без введения матрицы.

4. Синтезировав таким образом четыре образца и следуя инструкциям из пункта № 3, получите для каждого из них спектр распределения кислотно-основных центров адсорбции органических индикаторов и сравните их. Какие выводы можно сделать?

Библиографический список

1. Дмитриевич И.Н. и др. Физико-химические методы анализа. Ч.1. Электрохимические методы анализа: учебное пособие для студентов заочной формы обучения / СПбГТУРП. — СПб., 2014.

2. ГОСТ 16187-70-ГОСТ 16190-70. Сорбенты. Методы испытаний.

3. ГОСТ 12597-67 Сорбенты. Метод определения массовой доли воды в активных углях и катализаторах на их основе.

4. Иванов А.Р., Прилепский Э.Б. Попытка получения сорбента, селективного по отношению к биологически активным компонентам эфирного масла *Eucalyptus Dives*.// Вестник СПбТУ, 2005. Сер.4. Вып. 3. — С.45 — 47.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ И ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА РАБОТЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

Общие правила работы в лаборатории

1. До начала работы, используя учебное пособие (практикум), учебник и конспект лекций, подготовьтесь к ней.

2. В химической лаборатории работайте в халате. В лаборатории запрещается снимать и развешивать верхнюю одежду, громко разговаривать, принимать пищу, курить.

3. Звуковые сигналы мобильных телефонов во время занятий должны быть отключены.

4. Запрещается покидать помещение лаборатории без разрешения преподавателя.

5. Запрещается без разрешения преподавателя включать и выключать электричество на рабочих столах, водяные краны, приборы.

6. Рабочее место содержите в чистоте, не загромождайте его лишними предметами. На рабочем столе должно находиться только то, что нужно для выполнения текущей работы.

7. Храните портфели, сумки и другие вещи в специально отведенных местах.

8. Реактивы, предназначенные для общего пользования, находятся в специально отведенных для них местах (под тягой, на полках рабочих мест или на специальных столах), нельзя перемещать их оттуда. После взятия требуемого количества реактива немедленно возвращайте на место пробки или пипетки от них, чтобы не спутать пробки от разных реактивов. Если к бутылке с раствором не прилагается пипетка, используйте чистую пипетку, которую после этого промойте. Твердые реактивы берите из тары шпателем или фарфоровой ложкой.

9. Если реактив взят в избытке и не израсходован полностью, нельзя возвращать его обратно в тару (склянку или банку).

10. По окончании работы уберите свое рабочее место, выключите приборы, которые Вы использовали, закройте краны с водой. Сдайте свои рабочие места лаборанту.

11. Запрещается проводить опыты, не относящиеся к данной работе, без разрешения преподавателя.

12. При создании нестандартной ситуации в лаборатории немедленно сообщите преподавателю и выйдите из лаборатории.

Техника безопасности и меры предосторожности

1. Все опыты, связанные с применением или образованием ядовитых веществ, а также вредных паров и газов, проводите только в вытяжном шкафу, дверцы которого должны быть опущены на треть.

2. В случае прекращения работы вентиляционных установок все опыты в вытяжных шкафах должны быть прекращены.

3. Запрещается проводить любые опыты с взрывчатыми и огнеопасными смесями.

4. Опыты с легковоспламеняющимися веществами проводите в малых количествах (не более 2 мл) и вдали от открытого огня.

5. При нагревании растворов и веществ в пробирке используйте держатель. Не обращайтесь отверстие пробирки в сторону работающих.

6. Не наклоняйтесь над сосудом, в котором происходит нагревание или кипячение жидкости, во избежание попадания брызг в лицо.

7. При необходимости определить запах паров (выделяющегося газа) легким движением ладони направьте струю газа от горла сосуда к себе и осторожно вдохните.

8. При разбавлении концентрированных кислот и щелочей небольшими порциями вливайте кислоту (или концентрированный раствор щелочи) в воду, непрерывно помешивая образующийся раствор.

9. Если склянка с легко воспламеняющейся жидкостью опрокинулась или

разбилась, немедленно выключите все находящиеся вблизи источники открытого огня, засыпьте разлитую жидкость песком, соберите его и перенесите в предна- значенный для этого железный ящик.

10. При попадании концентрированного раствора кислоты на кожу промойте место ожога струей воды в течение нескольких минут. После этого можно либо промыть обожженное место 2–3%-м раствором соды, либо вымыть с мылом.

11. При ожоге концентрированными растворами щелочей промойте обожженное место струей воды до тех пор, пока кожа не будет казаться скользкой, после чего промойте 1%-м раствором уксусной кислоты и снова водой.

12. При термическом ожоге охладите пораженное место, для чего поместите его под струю холодной воды. После охлаждения смажьте мазью от ожогов.

13. При сильных ожогах после оказания первой помощи обратитесь к врачу.

14. При попадании раствора любого реактива в глаз немедленно промойте его большим количеством воды, после чего сразу же обратитесь к врачу.

15. При отравлении газообразными веществами (сероводородом, хлором, парами брома) выйдите (выведите пострадавшего) на свежий воздух, а затем обратитесь к врачу.

Требования пожарной безопасности во время работы в кабинете химии

1. Подготовить к работе необходимое оборудование и приборы, проверить их исправность.

2. Убедиться в наличии и исправности первичных средств пожаротушения, а также укомплектованности медицинской аптечки необходимыми медикаментами.

3. Кабинет химии запрещается использовать в качестве классной комнаты для занятий по другим предметам и для проведения сборов.

4. Пребывание учащихся в лаборантской и в помещении кабинета химии разрешается только в присутствии учителя (преподавателя) физики.

5. Студенты не допускаются к выполнению обязанностей лаборанта кабинета химии.

6. Лабораторные работы, лабораторный практикум учащимися проводятся

только в присутствии учителя (преподавателя) химии или лаборанта.

7. Запрещается пользоваться разбитой или треснутой стеклянной посудой, применять приборы и устройства, не соответствующие требованиям безопасности труда, а также самодельные приборы. Не применять оборудование, приборы, провода и кабели с открытыми токоведущими частями.

8. Не оставлять без присмотра работающие электронагревательные приборы; не пользоваться приборами с открытой спиралью.

9. Все электрические приборы должны иметь указатели напряжения, на которые они рассчитаны и полярность.

10. Категорически запрещается применять бензин в качестве топлива в спиртовках.

Правила работы с химическими реактивами

Сыпучие реактивы из банки (тары) отбирают шпателем или фарфоровой ложкой, растворы (жидкости) наливают из склянок либо отбирают прилагаемыми (вставленными в пробку) пипетками. Просыпанный (пролитый) реактив или реактив, по ошибке взятый в избытке, нельзя возвращать обратно в тару. Его следует утилизировать. Утилизация отходов (остатков) реактивов и нейтрализация полученных в результате экспериментов смесей производится следующим образом: водные растворы неопасных веществ (кислот и оснований малой концентрации) выливают в раковину. Отходы органических растворителей, солей серебра и ртути собирают в вытяжном шкафу в отдельные склянки с соответствующими надписями. Растворы, содержащие аммиак, сероводород, хлор и другие опасные летучие вещества, следует выливать в раковину под тягой. После этого сосуд ополаскивают водой и эту воду тоже выливают в раковину под тягой. Только после этого сосуд можно окончательно вымыть в обычной раковине.

Мытье посуды

Стеклянную посуду считают чистой, если вода не образует отдельных капель на стенках, а стекает равномерной пленкой. Удалять загрязнения со стенок посуды можно различными методами: механическими, химическими или комбинируя их.

К механическим способам можно отнести мытье посуды теплой водой с помощью щеток (ершей) или мытье паром. Физико-химические методы заключаются в удалении загрязнений с помощью органических растворителей (бензин, ацетон, спирты и др.), поверхностноактивных моющих средств или фосфата натрия. Химические методы — мытье посуды хромовой смесью, раствором перманганата калия, смесью соляной кислоты и пероксида водорода, концентрированным раствором щелочи или серной кислотой.

Библиографический список

1. <https://kopilkaurokov.ru/himiya/prochee/laboratornaiarabotapokhimiitiekhnikabiezopasnostiosnovnyiepravilarabotyvkhimichieskoilaboratorii>
2. <https://40420s024.edusite.ru/p25aa1.html>