

**АКАДЕМИЯ НАУК СССР**

**Ордена Трудового Красного Знамени**

**ИНСТИТУТ КРИСТАЛЛОГРАФИИ**

**им. А. В. ШУБНИКОВА**



# **Современная кристаллография**

**В ЧЕТЫРЕХ ТОМАХ**

**Том 1. СИММЕТРИЯ КРИСТАЛЛОВ.  
МЕТОДЫ СТРУКТУРНОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИИ**

**Том 2. СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ**

**Том 3. ОБРАЗОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ**

**Том 4. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ**

**Редакционная коллегия**

**академик**

**Б. К. Вайнштейн**

**(главный редактор)**

**доктор физико-математических наук**

**А. А. Чернов**

**доктор физико-математических наук**

**Л. А. Шувалов**

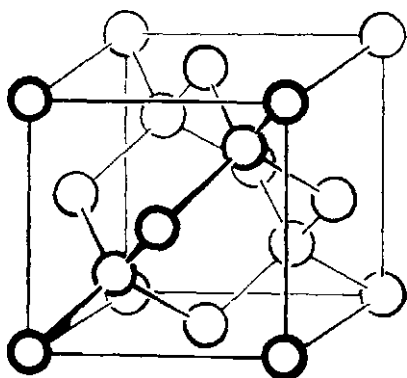
**ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА» МОСКВА 1979**

# Современная кристаллография

ТОМ ВТОРОЙ

Б. К. ВАЙНШТЕЙН, В. М. ФРИДКИН,  
В. Л. ИНДЕНБОМ

## СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА» МОСКВА 1979

**Современная кристаллография (в четырех томах).**

**Том 2. Структура кристаллов.** Вайнштейн Б. К., Фридкин В. М., Инденбом В. Л. М.: Наука, 1979.

Настоящий том посвящен описанию атомного (идеального) строения кристаллов, электронной структуры и динамики решетки, реальной структуры кристаллов с ее разнообразными дефектами.

Излагаются основы теории химической связи между атомами, рассматриваются геометрические представления в теории кристаллической структуры и кристаллохимии, энергия решетки. Описываются важнейшие классы кристаллических структур неорганических и органических соединений, а также строение полимеров, жидких кристаллов, биологических кристаллов и макромолекул.

Даны основы электронной теории кристаллической решетки, позволяющие классифицировать кристаллы по их энергетическому спектру. Рассматриваются динамика решетки и фазовые переходы.

Изложены представления о реальной структуре кристаллов с ее различными термодинамически равновесными и неравновесными нарушениями, проанализированы и математически описаны все типы дефектов, особое внимание уделено теории дислокаций.

Книга рассчитана на научных сотрудников, специалистов-практиков и производителей: физиков, химиков, кристаллографов, минералогов, инженеров, изучающих кристаллы и использующих методы и аппарат кристаллографии, а также студентов старших курсов и аспирантов. Ил. 311. Табл. 16. Библиогр. 239 назв.

Ответственный редактор второго тома

доктор физико-математических наук

С. А. СЕМИЛЕТОВ



## ПРЕДИСЛОВИЕ К ВТОРОМУ ТОМУ

Том 2 «Современной кристаллографии» посвящен строению кристаллов — он является продолжением тома 1, в котором рассматривались симметрия кристаллов, их геометрия и методы исследования атомной и реальной структуры кристаллов.

В настоящем томе излагаются представления об атомной и электронной структуре кристаллической решетки, ее динамике, о реальном микроскопическом строении кристаллов. Структура кристаллов формируется в процессе их образования и роста в определенных термодинамических условиях. Этим вопросам будет посвящен том 3 этого издания. С другой стороны, она определяет физические свойства кристаллов, которые будут предметом рассмотрения в томе 4.

В главе I настоящего тома даны основы учения об атомной структуре кристаллов, химической связи между атомами, изложены основные понятия кристаллохимии. Геометрические и симметричные принципы образования кристаллических структур, рассмотрена энергия решетки.

В главе II разобраны основные классы кристаллических структур — простых веществ, неорганических и органических соединений, металлов и сплавов. Больше, чем обычно, внимание уделено почти не находившим ранее освещения в книгах по кристаллографии вопросам строения полимеров, жидких кристаллов, биологических кристаллов и макромолекул. Главы I и II написаны Б. К. Вайнштейном.

В главе III даны основы электронной теории кристаллической решетки, излагаются представления о зонной структуре, изоэнергетических поверхностях.

Глава IV посвящена динамике решетки и фазовым переходам. Рассматриваются колебания атомов в кристаллах, теплоемкость и теплопроводность, связь термодинамических характеристик и симметрии кристаллов с фазовыми переходами. Главы III и IV написаны В. М. Фридкиным, § 8 гл. IV — Е. Б. Логиновым. Эти главы служат как бы мостом, связывающим кристаллографию с физикой твердого тела, они дают микроскопическое обоснование рассмотрению многих физических свойств кристаллов.

Наконец, структура кристаллов, не как идеализированных систем из атомов со строгой трехмерной периодичностью, а как структура реальных кристаллов со всеми разнообразными (термодинамически равновесными и неравновесными) нарушениями их идеального строения рассматривается в главе V.

Здесь классифицированы и проанализированы основные типы дефектов решетки, особое внимание уделено теории дислокаций. Эта глава облегчит понимание материала тома 3 «Рост кристаллов», в котором рассматриваются механизмы образования реальной кристаллической структуры. В то же время и она подводит читателя к тому 4 «Физические свойства кристаллов», многие из которых, особенно механические, существенно зависят от реальной структуры. Глава V написана В. Л. Инденбомом.

Авторы искренне признательны Г. Н. Тищенко, А. Г. Хачатуряну, Л. А. Фейгину, А. М. Михайлову и многим другим своим коллегам за помощь в работе над этим томом.

Литература по кристаллографии огромна. Литературные ссылки делятся на две категории. Одна из них — это основные монографии, обзоры и важнейшие оригинальные статьи, касающиеся тематики данного тома. Вторая — публикации по отдельным специальным вопросам, затрагиваемым в тексте, а также работы, из которых заимствованы иллюстрации. Данные в списке литературы работы (обеих категорий) не обязательно прямо цитируются в тексте, но пользование ссылками облегчается тем, что всегда дается полное название статьи. Некоторые оригинальные фотографии были предоставлены специально для данного издания. Авторы их указаны в подписях, всем им выражается искренняя благодарность.

# ГЛАВА ПЕРВАЯ

## ПРИНЦИПЫ ОБРАЗОВАНИЯ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ

### 1. Строение атомов

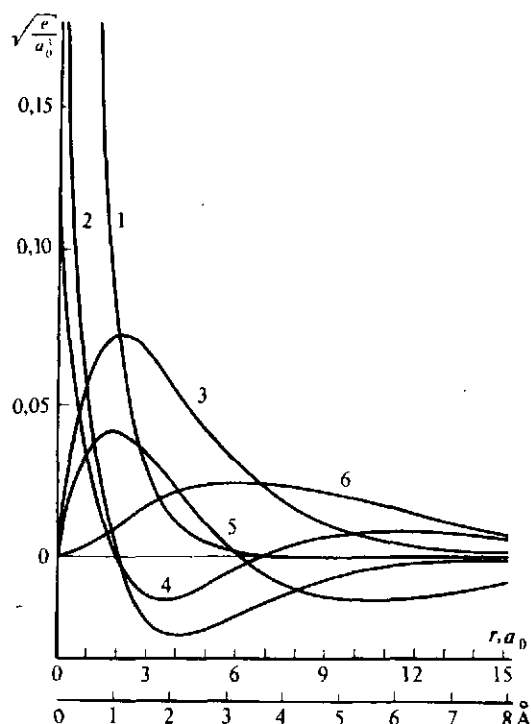
**1.1. Кристалл как коллектив атомов.** Каждый из атомов кристаллической структуры связан с ближайшими соседями, находящимися на определенных расстояниях. Он взаимодействует и со следующими атомами как непосредственно, так и через своих ближайших соседей, далее со следующими и т. д., т. е. в конечном счете со всей структурой в целом. Образование кристаллов всегда есть результат коллективного взаимодействия атомов, хотя иногда его можно приближенно рассматривать как результат парных взаимодействий. Коллектив атомов кристаллической решетки объединен и присущей ему единой системой тепловых колебаний.

Представления о химической связи, валентности и т. п. имеют большое значение в теории кристаллических структур — кристаллохимии. Однако они разработаны главным образом применительно к объяснению строения молекул. В кристалле же следует учитывать взаимодействие всей совокупности его атомов. Возьмем, например, простейшее соединение  $\text{NaCl}$ . Если записать формулу его (в соответствии с валентностями этих атомов и представлениями о положительном заряде  $\text{Na}$  и отрицательном  $\text{Cl}$ ) как  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$ , мы получаем «молекулы»  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$ , из которых, казалось бы, и должен быть построен кристалл. В действительности в структуре  $\text{NaCl}$ , так как же и в большинстве ионных, ковалентных и металлических структур, вообще нет никаких молекул, и формула  $\text{NaCl}$  реализуется в высокосимметричной упаковке этих атомов, каждый из которых окружен 6 соседями другого сорта, далее он имеет 12 соседей того же сорта и т. д. С другой стороны, в ряде кристаллов молекулы или некоторые другие устойчивые атомные группировки сохраняют свою индивидуальность. Но тогда требуют объяснения более слабые силы, которые связывают эти группировки в кристаллическую структуру. Существует и много промежуточных случаев.

Задача о «вычислении» конкретной кристаллической структуры весьма сложна. Однако обобщение громадного материала химии о межатомных связях и валентности, данных квантовой механики о природе взаимодействия атомов и коллективных взаимодействиях частиц и главным образом результатов рентгеноструктурных и других дифракционных исследований позволили сформулировать ряд положений и закономерностей, управляющих строением различного рода кристаллических структур. Некоторые из этих закономерностей строго обоснованы теорией и имеют количественное выражение, другие носят полуэмпирический характер или являются качественными. Тем не менее в целом весь этот комплекс теоретических и эмпирических данных, составляющих предмет теории атомной структуры кристаллов или кристаллохимии, позволяет надежно ориентироваться в громадном многообразии

Рис. 1  
Радиальные составляющие  $E_{nl}$  волновых функций  $\psi$  атома водорода

- 1 —  $\psi_{100}$  (основное состояние  $1s$ );  
2 —  $\psi_{200}$ ;  
3 —  $\psi_{211}$ ;  
4 —  $\psi_{300}$ ;  
5 —  $\psi_{311}$ ;  
6 —  $\psi_{322}$ .



кристаллических структур, объяснить многие особенности их строения, вычислить и предсказать ряд свойств.

В этой главе излагаются сначала общие принципы образования химической связи и их реализация при образовании кристаллов. Далее будут рассмотрены основные геометрические закономерности построения кристаллических структур и некоторые общие вопросы кристаллохимии. Затем рассмотрим основные типы кристаллических структур, классифицируя их по характеру химической связи, и остановимся также на строении полимеров, жидких кристаллов и биологических объектов.

Химическая связь между атомами в молекулах и кристаллах осуществляется за счет электронов их внешних оболочек. Поэтому, хотя атомы в кристалле всегда в той или иной мере отличны от свободных атомов, это отличие фактически касается только внешних оболочек. Взаимодействие внешних оболочек, изменения в их строении, перераспределение электронов от атома к атому или в общий «электронный газ» кристалла — все термины фактически отражают разные стороны или возможности приближенного описания состояния атомов и электронов связи в «коллективе» той или иной кристаллической структуры. Даже простейший вид связи — ионной, когда разноименно заряженные ионы электростатически притягиваются друг к другу, требует сначала объяснения того факта, в силу каких причин одному атому «выгодно» отдать электрон и стать катионом, а другому — его получить и тоже стать ионом, но другого знака — анионом. Далее возникают проблемы равновесия сил отталкивания и притяжения и т. п.

Стабильность внутренних оболочек атомов, относительная стабильность внешних оболочек и стремление к возникновению некоторых устойчивых состояний при химической связи в молекулах и кристаллах являются теми

исходными положениями, с которых химия и кристаллохимия начинают свой анализ возможного взаимного расположения атомов. Поэтому нам прежде всего нужно вспомнить некоторые основные сведения о строении атомов.

**1.2. Электроны в атоме. Атом водорода.** Электроны в атоме находятся в сферически-симметричном кулоновском поле ядра  $Ze/r$ , они взаимодействуют друг с другом, отталкиваясь за счет электростатических сил. Стационарные состояния электронов в атоме описываются уравнением Шредингера  $H\Psi = E\Psi$  и подчиняются принципу Паули. Волновая функция  $\Psi(x, y, z)$ , являющаяся решением уравнения Шредингера, в общем случае комплексна, а квадрат модуля  $|\Psi|^2 = \Psi\Psi^*$  даст плотность вероятности нахождения электронов в точке  $x, y, z$ , т. е. электронную плотность атома  $\rho(x, y, z)$ .

Рассмотрим атом водорода. В этом случае уравнение Шредингера в сферической системе координат имеет вид

$$\left( \frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \nabla^2 + \frac{e^2}{r} \right) \Psi(r, \theta, \varphi) + E\Psi(r, \theta, \varphi) = 0 \quad (1)$$

и решается аналитически.

Каждое из набора решений

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) = R_{nl}(r) \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\varphi) \quad (2)$$

характеризуется определенной комбинацией квантовых чисел  $n$  (главное квантовое число),  $l$  (орбитальное квантовое число),  $m$  (магнитное квантовое число) и собственным значением энергии

$$E_n = - \frac{2\pi^2 m e^4}{n^2 \hbar^2} \quad (3)$$

Волновые функции  $\psi$  электрона в атоме — одного электрона в атоме водорода или каждого из электронов в многоэлектронном атоме, — дающие распределение электронов в атоме, по аналогии с орбитами атома Бора называют атомными орбиталями (АО). При данном главном квантовом числе  $n$  возможно  $n^2$  комбинаций по схеме:

$$n = 1, 2, \dots; \quad l = 0, 1, \dots, (n-1); \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l. \quad (4)$$

При данном  $n$  энергия любого из набора состояний одинакова, т. е. состояния вырождены.

Решение  $\psi$  (2) состоит из радиальной  $R$  и угловой  $Y$  составляющих и в зависимости от квантовых чисел может иметь различную симметрию, что определяется видом  $Y_{lm}$  и описывается одной из точечных групп симметрии или антисимметрии. На рис. 1 изображены радиальные составляющие  $R_{nl}$  для первых состояний атома H. На рис. 2 показано пространственное строение угловых функций этого атома. На рис. 3 даны некоторые функции  $\psi$  атома H в изолиниях. В состояниях с  $l = 0$  (тогда и  $m = 0$ )  $Y_{00} = 1$ , эти состояния сферически-симметричны и называются  $s$ -состояниями (рис. 3, а). Например, орбиталь с наименьшей энергией (основное состояние) имеет вид

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right), \quad (5)$$

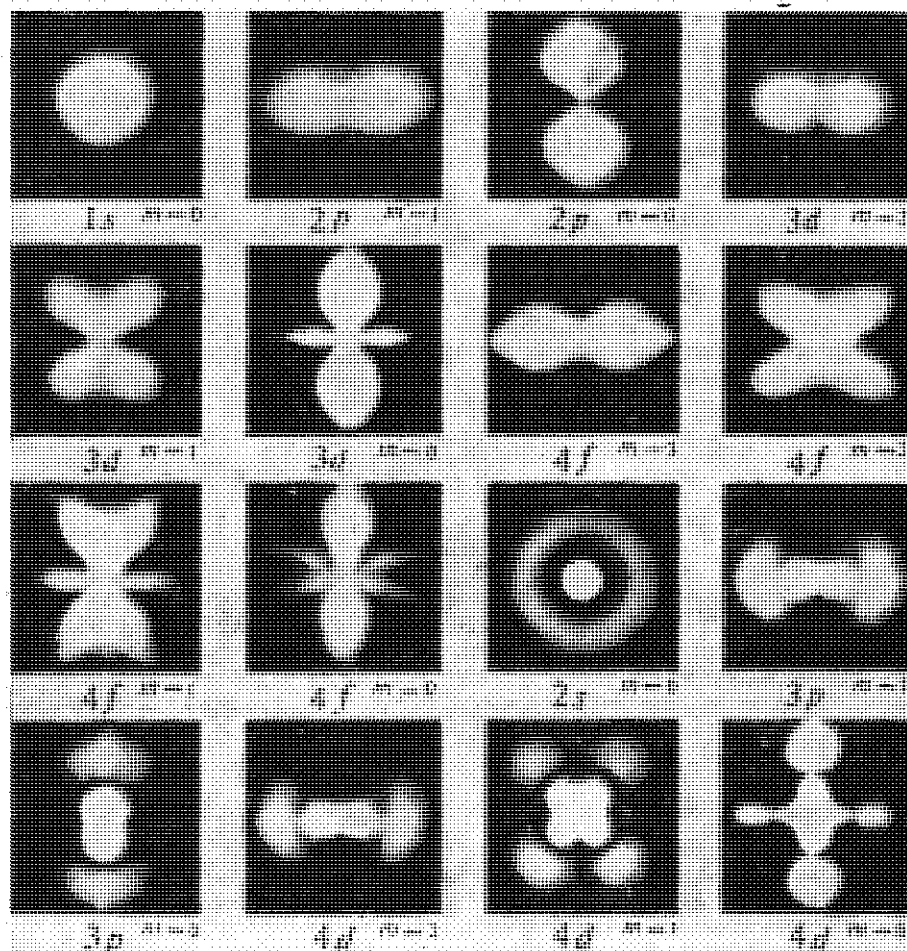
где  $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$  — боровский радиус, атомная единица длины. Состояния с  $l = 1$  называются  $p$ -состояниями, с  $l = 2$  —  $d$ -состояниями, с  $l = 3$  —  $f$ -состояниями.

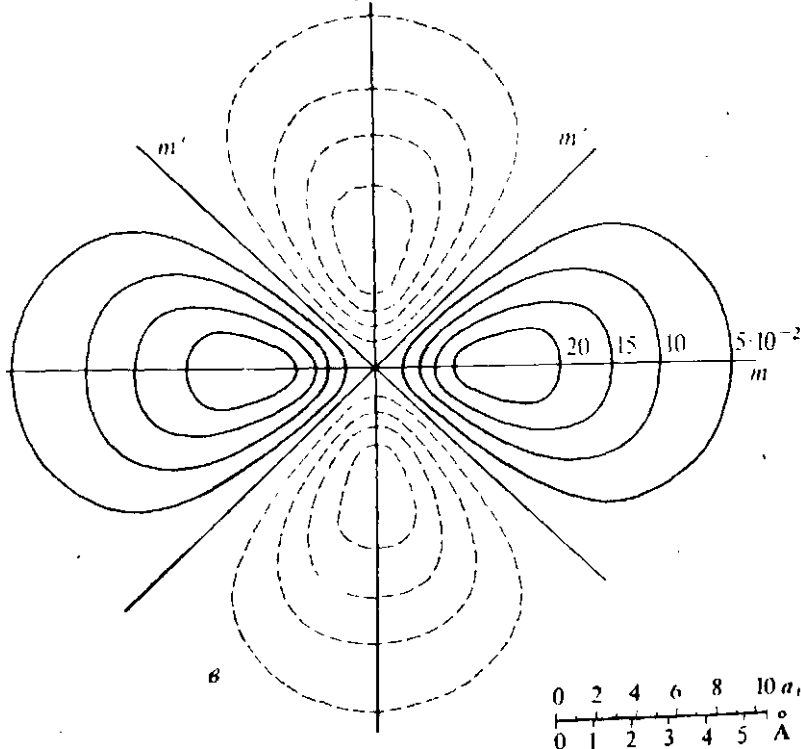
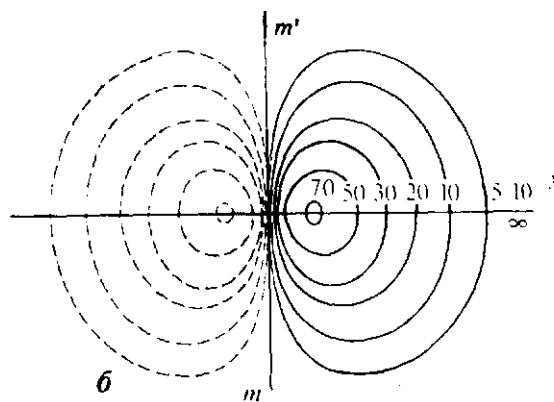
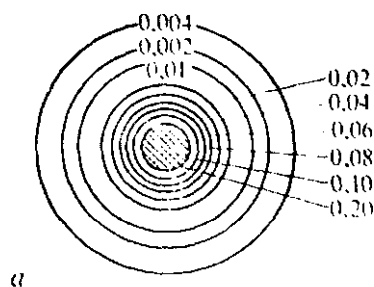
При  $l > 1$  орбитали уже не являются сферически-симметричными. Так, при  $l = 1$  возможны три  $p$ -орбитали, которые имеют вид

$$p_x = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} R_{n1} \sin \theta \cos \varphi, \quad p_y = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} R_{n1}(r) \sin \theta \sin \varphi,$$

$$p_z = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} R_{n1}(r) \cos \theta.$$

При этом электронное облако имеет цилиндрическую симметрию и вытянуто либо вдоль  $x$ , либо вдоль  $y$ , либо вдоль  $z$  — оси (рис. 3, б). Эти функции обращаются в нуль на плоскости антисимметрии  $m'$  (узловой поверхности), перпендикулярной оси цилиндрической симметрии, и по обе стороны ее зеркально равны по модулю, но противоположны по знаку, т. е. описываются группой антисимметрии  $\infty/m'$ . Орбитали с  $l = 2$  имеют более сложную конфигурацию (рис. 3, в). Еще более сложны орбитали с  $l = 3$ .





Р и с. 2

Модели углового распределения электронного облака в атоме водорода в различных состояниях

Р и с. 3

Сечения некоторых волновых функций атома водорода в изолниях

а —  $\psi_{100}(1s)$ ;

б —  $\psi_{210}(2p)$ ;

в —  $\psi_{322}(d_{xz} - y^2)$ . На изолниях указаны значения функций в  $\sqrt{e/a_0^3}$ . В отрицательных областях изолнии штриховые. Функции имеют разную симметрию:

$\psi_{100}$  — сферически-симметричная,

$\psi_{210}$  — цилиндрическая, антисимметричная ( $\sim m'$ ),

$\psi_{322}$  — тетрагональная, антисимметричная ( $\sim m'm$ ).

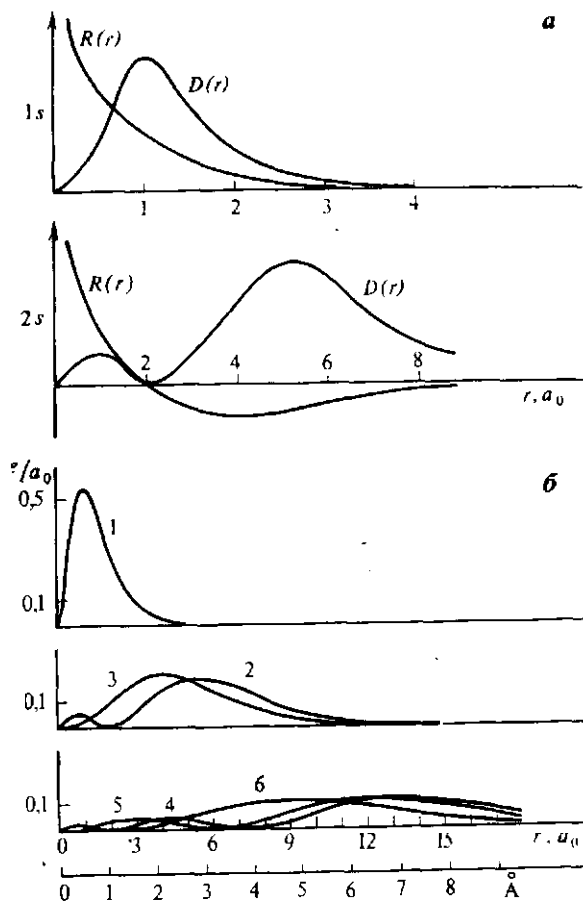
Плоскости  $m'$  являются узловыми — на них  $\psi$  обращается в нуль

0 2 4 6 8 10  $a_0$   
0 1 2 3 4 5  $\text{\AA}$

Рис. 4  
Радиальное распределение  
электронной плотности в атоме  
водорода

а — соотношение между радиальной составляющей  $R(r)$  волновой функции и радиальной функцией  $D(r)$  для функций  $\psi_{1s}$  и  $\psi_{2s}$ ;

б — функции  $D(r)$  для различных состояний  $n, l$   
1 — 1,0; 2 — 2,0; 3 — 2,1; 4 — 3,0; 5 — 3,1; 6 — 3,2 (см. рис. 1)



Все орбитали являются нормированными и ортогональными, т. е. подчиняются условиям

$$\int \psi_i \psi_j^* dv = \begin{cases} 1 & \text{при } i = j, \\ 0 & \text{при } i \neq j. \end{cases} \quad (6)$$

Первое из этих соотношений показывает, что для каждой орбитали интеграл по всему объему от плотности вероятности  $|\psi|^2$  нахождения электрона равен единице, второе — что для любой разной пары орбиталей интеграл (6) равен нулю, что отражает свойства симметрии орбиталей.

Рассмотрим радиальную функцию распределения электронов в атоме  $D(r)$ , которая получается в результате интегрирования  $|\psi|^2$  по углам. Вследствие этого исчезает зависимость от  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ , а зависимость от  $r$  дается  $R_{nl}(r)$ . Таким образом, для атома водорода и любого многоэлектронного атома радиальное распределение электронов в состоянии  $n, l$  описывается функцией

$$D_{nl}(r) = e 4\pi r^2 R_{nl}^2(r) \quad (7)$$

так, что  $D(r)dr$  дает общий заряд этих электронов в шаровом слое радиуса  $r$  и толщины  $dr$  (рис. 4, а). В атоме водорода один электрон, а в общем случае



в атоме  $Z$  электронов, поэтому

$$e \int |\psi|^2 dv = \int \rho(r) dv_r = \int D(r) dr = Ze. \quad (8)$$

На графиках радиальных функций для атома водорода (рис. 4, б) хорошо видны особенности радиального распределения электронов. Максимум  $D(r)$  для  $n = 1$  (основного состояния водорода) лежит при  $r = a_0$  — боровском радиусе первой орбиты.

Описанные закономерности строения орбиталей атома H справедливы для описания движения электрона в любом центральном поле и поэтому могут быть применены к описанию строения внешних оболочек любых атомов, если положить, что внутренние электроны вместе с ядром образуют некоторую фиксированную сферически-симметричную систему.

**1.3. Многоэлектронные атомы и периодическая система.** Задача расчета волновых многоэлектронных функций, т. е. нахождения энергетических уровней и распределения электронной плотности атомов или ионов, является сложной и в отличие от случая атома водорода аналитически не решается. Наиболее строгий метод ее решения был предложен в 1928 г. Д. Р. Хартри и усовершенствован в 1930 г. В. А. Фоком. Он известен как метод самосогласованного поля с учетом обмена. Каждый электрон атома описывается своей одноэлектронной волновой функцией — орбиталью — и рассматривается как находящийся в потенциальном поле ядра и всех остальных электронов. Можно с достаточной точностью допустить, что этот потенциал сферически-симметричен, и поэтому сохраняются типы решений по  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -состояниям. Орбитали имеют такой же вид, как для атома H (рис. 5). При этом следует принять во внимание еще спин электрона и принцип Паули: на каждой  $n$ -,  $l$ -,  $m$ -орбите может быть не один, а два электрона с противоположными спинами. Поэтому в запись орбитали  $\psi$  [формула (2)] вводят дополнительный множитель  $m_s = \pm 1/2$ , учитывающий спиновую координату, тогда  $\psi_{nlm m_s}$  называют спин-орбиталью.

Для системы из  $N$ -электронов полная волновая функция  $\Psi$  может быть сконструирована из  $N$  спин-орбиталей  $\psi_i(\xi_j)$ , где  $i$  — номера состояний,  $j$  — набор квантовых чисел [см. ниже (33)]. Функции  $\psi_i(\xi_j)$  ортонормированы

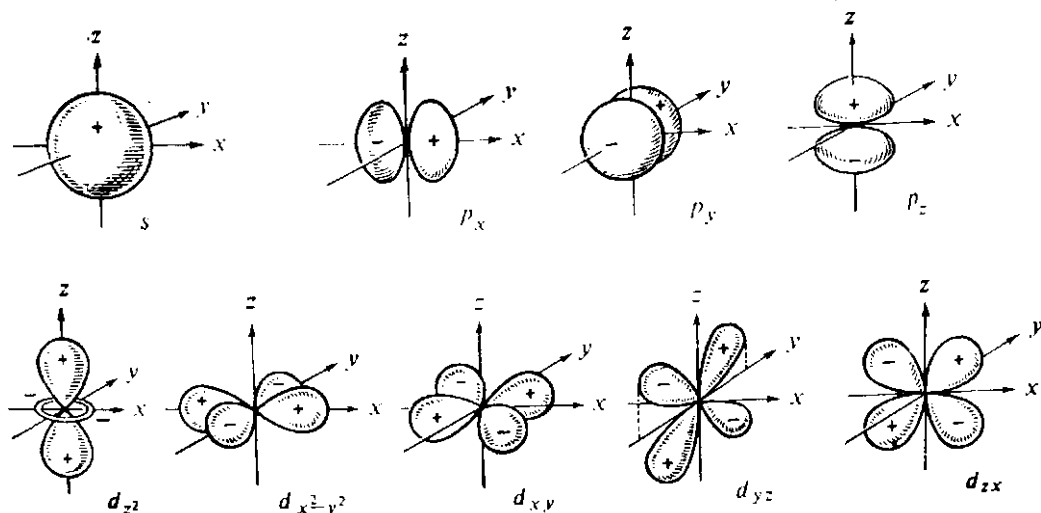


Рис. 5

Схема ориентации атомных  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -орбиталей

Таблица 1. Электронные конфигурации и орбитальные радиусы  $r_0$  элементов

| $Z$ | Элемент | Электронная конфигурация | Внешняя оболочка | $r_0$ | $Z$ | Элемент | Электронная конфигурация | Внешняя оболочка | $r_0$ |
|-----|---------|--------------------------|------------------|-------|-----|---------|--------------------------|------------------|-------|
| 1   | H       | $1s^1$                   | $1s$             | 0,529 | 44  | Ru      | $4d^7 5s^1$              | $5s$             | 1,410 |
| 2   | He      | $1s^2$ *                 | $1s$             | 0,291 | 45  | Rh      | $4d^8 5s^1$              | $5s$             | 1,364 |
| 3   | Li      | $2s^1$                   | $2s$             | 1,586 | 46  | Pd      | $4d^{10}$ *              | $4d$             | 0,567 |
| 4   | Be      | $2s^2$                   | $2s$             | 1,040 | 47  | Ag      | $5s^1$                   | $5s$             | 1,286 |
| 5   | B       | $2s^2 2p^1$              | $2p$             | 0,776 | 48  | Cd      | $5s^2$                   | $5s$             | 1,184 |
| 6   | C       | $2s^2 2p^2$              | $2p$             | 0,620 | 49  | In      | $5s^2 5p^1$              | $5p$             | 1,382 |
| 7   | N       | $2s^2 2p^3$              | $2p$             | 0,521 | 50  | Sn      | $5s^2 5p^2$              | $5p$             | 1,240 |
| 8   | O       | $2s^2 2p^4$              | $2p$             | 0,450 | 51  | Sb      | $5s^2 5p^3$              | $5p$             | 1,140 |
| 9   | F       | $2s^2 2p^5$              | $2p$             | 0,396 | 52  | Te      | $5s^2 5p^4$              | $5p$             | 1,111 |
| 10  | Ne      | $2s^2 2p^6$ *            | $2p$             | 0,354 | 53  | I       | $5s^2 5p^5$              | $5p$             | 1,044 |
| 11  | Na      | $3s^1$                   | $3s$             | 1,713 | 54  | Xe      | $5s^2 5p^6$ *            | $5p$             | 0,986 |
| 12  | Mg      | $3s^2$                   | $3s$             | 1,279 | 55  | Cs      | $6s^1$                   | $6s$             | 2,518 |
| 13  | Al      | $3s^2 3p^1$              | $3p$             | 1,312 | 56  | Ba      | $6s^2$                   | $6s$             | 2,060 |
| 14  | Si      | $3s^2 3p^2$              | $3p$             | 1,068 | 57  | La      | $5d^1 6s^2$              | $6s$             | 1,915 |
| 15  | P       | $3s^2 3p^3$              | $3p$             | 0,919 | 58  | Ce      | $4f^2 6s^2$              | $6s$             | 1,978 |
| 16  | S       | $3s^2 3p^4$              | $3p$             | 0,810 | 59  | Pr      | $4f^3 6s^2$              | $6s$             | 1,942 |
| 17  | Cl      | $3s^2 3p^5$              | $3p$             | 0,725 | 60  | Nd      | $4f^4 6s^2$              | $6s$             | 1,912 |
| 18  | Ar      | $3s^2 3p^6$ *            | $3p$             | 0,659 | 61  | Pm      | $4f^5 6s^2$              | $6s$             | 1,832 |
| 19  | K       | $4s^1$                   | $4s$             | 2,162 | 62  | Sm      | $4f^6 6s^2$              | $6s$             | 1,854 |
| 20  | Ca      | $4s^2$                   | $4s$             | 1,690 | 63  | Eu      | $4f^7 6s^2$              | $6s$             | 1,826 |
| 21  | Sc      | $3d^1 4s^2$              | $4s$             | 1,570 | 64  | Gd      | $4f^7 5d^1 6s^2$         | $6s$             | 1,713 |
| 22  | Ti      | $3d^2 4s^2$              | $4s$             | 1,477 | 65  | Tb      | $4f^9 6s^2$              | $6s$             | 1,775 |
| 23  | V       | $3d^3 4s^2$              | $4s$             | 1,401 | 66  | Dy      | $4f^{10} 6s^2$           | $6s$             | 1,750 |
| 24  | Cr      | $3d^5 4s^1$              | $4s$             | 1,453 | 67  | Ho      | $4f^{11} 6s^2$           | $6s$             | 1,727 |
| 25  | Mn      | $3d^5 4s^2$              | $4s$             | 1,278 | 68  | Er      | $4f^{12} 6s^2$           | $6s$             | 1,703 |
| 26  | Fe      | $3d^6 4s^2$              | $4s$             | 1,227 | 69  | Tm      | $4f^{13} 6s^2$           | $6s$             | 1,681 |
| 27  | Co      | $3d^7 4s^2$              | $4s$             | 1,181 | 70  | Yb      | $4f^{14} 6s^2$           | $6s$             | 1,658 |
| 28  | Ni      | $3d^8 4s^2$              | $4s$             | 1,139 | 71  | Lu      | $5d^1 6s^2$              | $6s$             | 1,553 |
| 29  | Cu      | $3d^{10} 4s^1$           | $4s$             | 1,191 | 72  | Hf      | $5d^2 6s^2$              | $6s$             | 1,476 |
| 30  | Zn      | $3d^{10} 4s^2$           | $4s$             | 1,065 | 73  | Ta      | $5d^3 6s^2$              | $6s$             | 1,413 |
| 31  | Ga      | $4s^2 4p^1$              | $4p$             | 1,254 | 74  | W       | $5d^4 6s^2$              | $6s$             | 1,360 |
| 32  | Ge      | $4s^2 4p^2$              | $4p$             | 1,090 | 75  | Re      | $5d^5 6s^2$              | $6s$             | 1,310 |
| 33  | As      | $4s^2 4p^3$              | $4p$             | 0,982 | 76  | Os      | $5d^6 6s^2$              | $6s$             | 1,266 |
| 34  | Se      | $4s^2 4p^4$              | $4p$             | 0,918 | 77  | Ir      | $5d^7 6s^2$              | $6s$             | 1,227 |
| 35  | Br      | $4s^2 4p^5$              | $4p$             | 0,851 | 78  | Pt      | $5d^9 6s^1$              | $6s$             | 1,221 |
| 36  | Kr      | $4s^2 4p^6$ *            | $4p$             | 0,795 | 79  | Au      | $6s^1$                   | $6s$             | 1,187 |
| 37  | Rb      | $5s^1$                   | $5s$             | 2,287 | 80  | Hg      | $6s^2$                   | $6s$             | 1,126 |
| 38  | Sr      | $5s^2$                   | $5s$             | 1,836 | 81  | Tl      | $6s^2 6p^1$              | $6p$             | 1,319 |
| 39  | Y       | $4d^1 5s^2$              | $5s$             | 1,693 | 82  | Pb      | $6s^2 6p^2$              | $6p$             | 1,215 |
| 40  | Zr      | $4d^2 5s^2$              | $5s$             | 1,593 | 83  | Bi      | $6s^2 6p^3$              | $6p$             | 1,130 |
| 41  | Nb      | $4d^4 5s^1$              | $5s$             | 1,589 | 84  | Po      | $6s^2 6p^4$              | $6p$             | 1,212 |
| 42  | Mo      | $4d^5 5s^1$              | $5s$             | 1,520 | 85  | At      | $6s^2 6p^5$              | $6p$             | 1,146 |
| 43  | Tc      | $4d^5 5s^2$              | $5s$             | 1,391 | 86  | Rn      | $6s^2 6p^6$ *            | $6p$             | 1,090 |

\* Последующие атомы содержат эту оболочку.

Таблица 1 (окончание)

| Z  | Элемент | Электронная конфигурация | Внешняя оболочка | $r_0$ | Z   | Элемент | Электронная конфигурация | Внешняя оболочка | $r_0$ |
|----|---------|--------------------------|------------------|-------|-----|---------|--------------------------|------------------|-------|
| 87 | Fr      | $7s^1$                   | $7s$             | 2,447 | 95  | Am      | $5f^7 7s^2$              | $7s$             | 1,757 |
| 88 | Ra      | $7s^2$                   | $7s$             | 2,042 | 96  | Cm      | $5f^6 d^1 7s^2$          | $7s$             | 1,657 |
| 89 | Ac      | $6d^1 7s^2$              | $7s$             | 1,895 | 97  | Bk      | $5f^8 6d^1 7s^2$         | $7s$             | 1,626 |
| 90 | Th      | $6d^2 7s^2$              | $7s$             | 1,788 | 98  | Cf      | $5f^9 6d^1 7s^2$         | $7s$             | 1,598 |
| 91 | Pa      | $5f^2 6d^1 7s^2$         | $7s$             | 1,804 | 99  | Es      | $5f^{10} 6d^1 7s^2$      | $7s$             | 1,576 |
| 92 | U       | $5f^3 6d^1 7s^2$         | $7s$             | 1,775 | 100 | Fm      | $5f^{11} 6d^1 7s^2$      | $7s$             | 1,557 |
| 93 | Np      | $5f^4 6d^1 7s^2$         | $7s$             | 1,741 | 101 | Md      | $5f^{12} 6d^1 7s^2$      | $7s$             | 1,527 |
| 94 | Pu      | $5f^4 7s^2$              | $7s$             | 1,784 | 102 | No      | $5f^{13} 6d^1 7s^2$      | $7s$             | 1,581 |

согласно формул (6). В результате получаются системы уравнений, решение которых последовательными приближениями определяет как волновые функции, так и поле, согласованное с этими функциями — самосогласованное поле. Начиная с атома гелия, обладающего двумя электронами, в таких уравнениях возникают обменные члены кулоновского взаимодействия.

В настоящее время на ЭВМ проведены расчеты волновых функций всех атомов и ряда ионов (рис. 6, 7). По мере возрастания числа электронов заполняются орбитали с большими квантовыми числами. Из рис. 6 видно, что, несмотря на увеличение числа электронов в оболочке с увеличением  $Z$ , в пределах данного периода оболочки стягиваются благодаря возрастанию кулоновского притяжения к ядру. Для каждого из атомов возможны переходы электронов из основного состояния в возбужденные — с другими квантовыми числами и энергиями<sup>1</sup>. Поэтому для некоторых атомов проведены расчеты и для отдельных возбужденных состояний.

Пользуясь формальной комбинаторикой квантовых чисел и зная расположение энергетических уровней атома, им соответствующих, что предопределяет заполнение их электронами, можно объяснить все основные закономерности периодической системы. На рис. 8 дан порядок заполнения уровней, в табл. 1 — их систематика. Здесь нужно отметить, что если для небольших  $n$  расчет уровней — во всяком случае относительно значения их энергий — сравнительно прост, то при больших квантовых числах он становится весьма сложным и производится с учетом экспериментальных спектроскопических и других данных.

В следующем за водородом атоме гелия  $Z = 2$ , в основном состоянии можно разместить второй электрон на той же  $1s$ -орбите, но с противоположным спином, что дает устойчивую двухэлектронную, так называемую  $K$ -оболочку.

Последующее присоединение электронов на наиболее низкие энергетические уровни согласно схеме рис. 8 возможно при  $n = 2$ , что даст при  $l = 0$  заполнение  $2s$ -уровня — Li и Be ( $Z = 3, 4$ ) — и еще шесть возможностей при  $l = 1$  и  $m = 0, +1, -1$ , соответствующих  $2p$ -состояниям атомов —

<sup>1</sup> В теории химической связи используются различные единицы энергии — электрон-вольт (эв), килокалория на моль (ккал/моль), килоджоуль на моль (кДж/моль), атомная единица энергии (а.е.е.); 1 эв = 23,06 ккал/моль = 96,49 кДж/моль 1 ккал = 4,184 кДж; 1 а.е.е. = 27,7 эв.

В, С, N, O, F, Ne ( $Z = 5 \div 10$ ). При этом сначала заполняются три  $p$ -состояния с параллельными спинами — В, С, N; затем эти же состояния заполняются электронами с антипараллельными спинами — O, F, Ne. Так получаем второй период системы Менделеева, завершающийся стабильной 8-электронной оболочкой ( $L$ -оболочкой) (см. рис. 6). Следующий уровень  $3s$  значительно отстоит от уровня  $2p$ . Дальнейшее заполнение согласно схеме рис. 8 приведет к третьему периоду ( $n = 3$ , Na — Ar) из восьми элементов с  $Z = 11 \div 18$ , соответствующая внешняя оболочка называется  $M$ -оболочкой (рис. 7, б, в). Далее идут два больших периода, каждый из которых состоит из 18 элементов:  $n = 4$ , K — Kr,  $Z = 19 \div 36$ ;  $n = 5$ , Rb — Xe,  $Z = 37 \div 54$  (внешние  $N$ - и  $O$ -оболочки соответственно). Следующий период содержит 32 элемента:  $n = 6$ , Cs — Rn,  $Z = 55 \div 86$ . Последний период,  $n = 7$ , начинается с  $Z = 87$ . В табл. 1 приведено распределение электронов в атомах по их  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -уровням. Особенности валентностей переходных элементов Sc — Ni, Y — Pd, редкоземельных элементов (лантанидов), элементов группы платины, трансурановых элементов объясняются тем, что оказывается энергетически выгодным заполнение недостроенных внутренних оболочек, а на самых внешних орбиталях при этом может оставаться одинаковое количество электронов.

Электронная плотность атома в целом  $\rho_{ат}$  представляет собой быстро спадающую функцию (рис. 9, а). Она может быть характеризована радиальными функциями (7) электронной плотности каждой из оболочек (рис. 7), а общая радиальная электронная плотность атома является их суммой (рис. 9, б):

$$D(r) = e^4 \pi r^2 \sum R_{nl}^2(r). \quad (9)$$

«Слоистость» строения атома ясно видна только на радиальной функции, отличающейся от реальной электронной плотности  $\rho(r)$  (рис. 9, а) интегрированием по углам и возникающим вследствие этого множителем  $4\pi r^2$ . Максимумы радиальной функции представляют собой наложение квадратов атомных орбиталей, близких по радиусу.

Функции электронной плотности атома в целом, так же как и функции, описывающие строение отдельных оболочек, простираются на бесконечность, однако фактически эти функции затухают довольно быстро. Распределение электронов в атоме можно характеризовать среднеквадратичным радиусом атома  $\langle r \rangle_{ат}$

$$\bar{r}^2 = \int D(r) r^2 dr / Ze, \quad \langle r \rangle_{ат} = \sqrt{\bar{r}^2}, \quad (10)$$

где  $Z$  определяется по формуле (8). С возрастанием числа электронов  $Z$  возрастает и заряд  $Ze$  ядра, к которому они стягиваются. В результате  $\langle r \rangle_{ат}$  убывает. Согласно статистической теории атома

$$\langle r \rangle_{ат} \sim Z^{-1/2}. \quad (11)$$

Эта статистическая зависимость испытывает ряд колебаний в зависимости от заполнения оболочек и возникновения новых оболочек (рис. 10).

Рис. 6

Строение электронных оболочек (квадрат волновых функций) для первых десяти атомов периодической системы в основном состоянии и электронная плотность составляющих орбиталей (Wahl, 1970)

Изотония наименьшей плотности —  $1 e/a_0^3$ , каждая следующая изотония соответствует уменьшению плотности вдвое, последняя изотония —  $4,9 \cdot 10^{-4} e/a_0^3$ . Указана энергия каждой орбитали в атомных единицах энергии (1 а. е. э. = 27,7 эв) и полная энергия атомов

Электронная плотность

атома

атомных орбиталей

1s

2s

2p<sub>x</sub>

2p<sub>y</sub>

2p<sub>z</sub>

H  
1s



-0.5



-0.5

He  
1s<sup>2</sup>

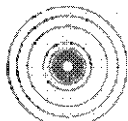


-2.861680



-0.91799

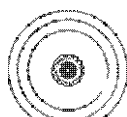
Li  
1s<sup>2</sup>2s



-7.23644



-2.37774



-0.18632

0 5 10 a<sub>0</sub>

Be  
1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>



-14.57302



-4.3266



-0.30927

B  
1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p



-24.52906



-7.69533



-0.48470



-0.30983

C  
1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>2</sup>



-37.63133



-11.32590



-0.70562



-0.43333



-0.43333

N  
1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>3</sup>



-54.40093



-15.62898



-0.94528



-0.56754



-0.56754



-0.56754

O  
1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup>



-74.89939



-20.60890



-1.24427



-0.62186



-0.62186



-0.62186

F  
1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>5</sup>



-99.40033



-26.38265



-1.57245



-0.72994



-0.72994



-0.72994

Ne  
1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>



-128.5471



-32.77233



-1.99031



-0.85034



-0.85034



-0.85034

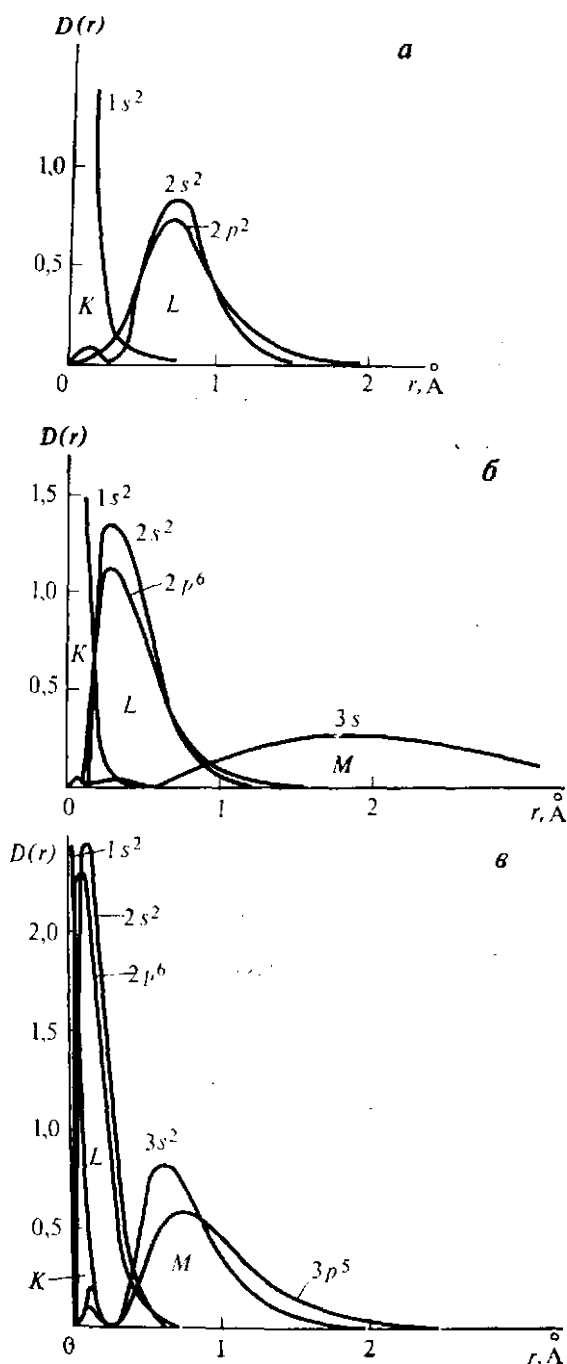


Рис. 7  
Радиальные функции  $D(r)$   
для электронных оболочек  
атомов углерода (а), натрия  
(б), хлора (в)

Каждую из оболочек можно характеризовать радиусом, соответствующим положению максимума ее радиальной функции, так называемым орбитальным радиусом

$$r_{oi} = r [\max (R_i^2(r) r^2)]. \quad (12)$$

В качестве характеристики размера атома естественно принять орбитальный радиус  $r_0$  внешней оболочки. В табл. 1 приведены электронные конфигурации атомов и орбитальные радиусы  $r_0$  внешних оболочек по Веберу и Кроммеру (Weber, Crommer, 1965), близкие к ним результаты дают расчеты Братцева (1966).

Несмотря на возрастание числа электронов в данной оболочке по мере ее заполнения при увеличении  $Z$ , ее орбитальный радиус уменьшается из-за увеличения кулоновского притяжения к ядру (рис. 10). При возникновении новой оболочки ее радиус  $r_0$  значительно увеличивается, а далее при возрастании  $Z$  оболочка снова сближается к ядру. Таким образом, с возрастанием  $Z$  величина  $r_0$  изменяется «зубцами», понижаясь внутри периодов и резко возрастающая по мере возникновения новых оболочек, что отражается и на ходе величины  $\langle r \rangle_{ат}$  [формула (10)]. В среднем же  $r_0$ , так же как и  $\langle r \rangle_{ат}$ , с увеличением атомного номера  $Z$  возрастает.

Знание электронного строения атомов важно для многих разделов кристаллографии. Помимо того, что оно дает сведения о геометрических характеристиках атомов, оно является исходным для теории химической связи, позволяет вычислять функции атомного рассеяния рентгеновских лучей и электронов и т. д. В частности, уменьшение  $\langle r \rangle_{ат}$  с увеличением  $Z$  означает, что на картинах синтеза электронной плотности кристаллов пики  $\rho_{ат}$  более тяжелых атомов всегда будут более острыми. Пики раз-

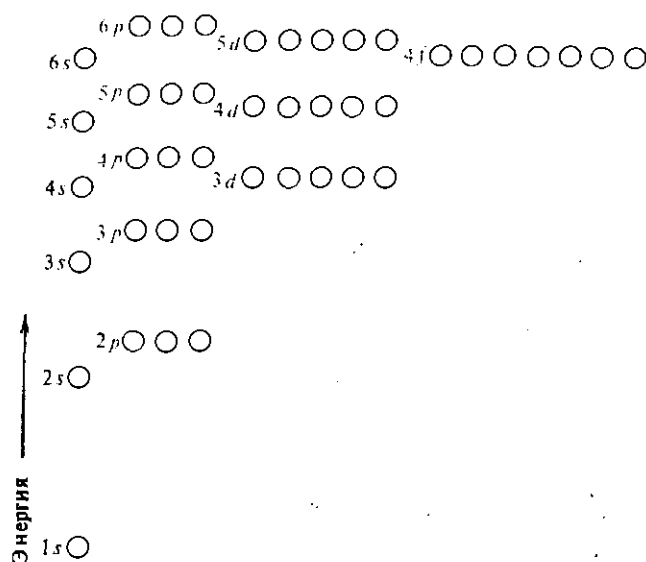


Рис. 8  
Приблизительная последовательность значений энергии атомных орбиталей

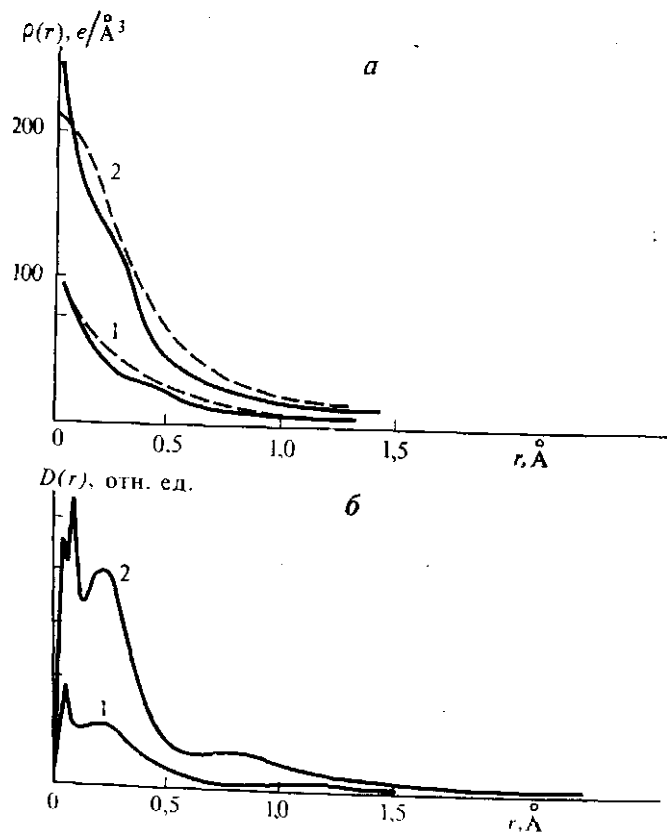
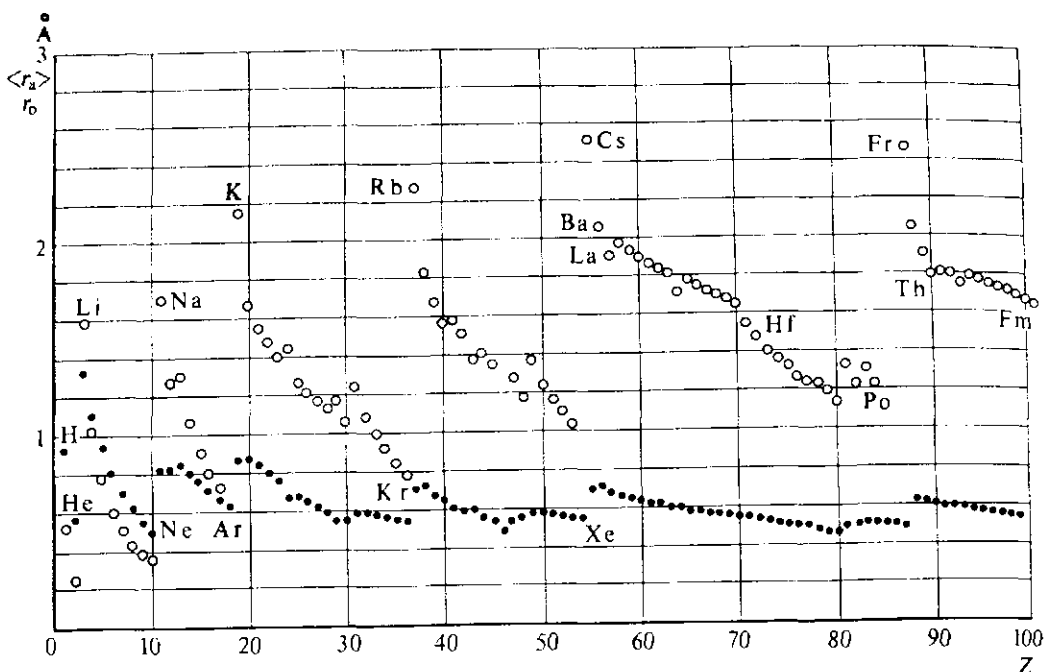


Рис. 9  
Форма пиков электронной плотности  $\rho(r)$  атомов магния и рубидия (а) и радиальная электронная плотность  $D(r)$  этих атомов (б)  
а — штриховой линией указана электронная плотность атома, размытая его тепловыми колебаниями в решетке;  
б — пикеты представляют собой наложение друг на друга ряда орбиталей: 2s, 3s, 3p (ср. рис. 7)



Р и с. 10

Среднеквадратичные атомные радиусы  $\langle r \rangle_{\text{ат}}$  (точки) орбитальные радиусы  $r_0$  (кружки) внешних оболочек нейтральных атомов в зависимости от атомного номера  $Z$

мываются дополнительно и тепловым движением атомов (рис. 9, а, штриховая линия; см. также т. 1, гл. IV, п. 1.5), однако и тепловое движение меньше у тяжелых атомов, чем у легких. В свою очередь, дифракционные методы дают экспериментальное подтверждение выводов теории.

В исследованиях распределения  $\rho(r)$  в кристаллах при помощи рентгеноструктурного анализа и построения синтезов Фурье электронная плотность выявляется в виде суммы пиков электронной плотности отдельных атомов  $\rho(r) = \sum \rho_{\text{ат}j}(r - r_j)$ , а не в виде совокупности их радиальных функций. Экспериментальные результаты исследований распределения  $\rho(r)$  в кристаллах находятся в хорошем согласии с теорией. Однако поскольку электронная плотность каждого атома спадает быстро и в кристалле дополнительно размазывается тепловым движением (рис. 9, а), на обычных синтезах Фурье в распределении  $\rho(r)$  отдельные атомные оболочки не разрешаются. Тем не менее разделить их во внешних оболочках, а также выявить перераспределение электронов, обусловленное возникновению химической связи, можно при помощи разностных синтезов Фурье (см. т. 1, гл. IV, п. 7.10), о чем мы подробнее скажем ниже.

## 2. Химическая связь между атомами

**2.1. Типы химической связи.** Химическая связь возникает при сближении атомов и обуславливается взаимодействием их внешних электронных оболочек. Если такая связь (в молекуле или кристалле) образовалась, это означает, что имело место понижение общей, а значит, и потенциальной энергии системы. Теория должна объяснить не только связывание атомов, но и все



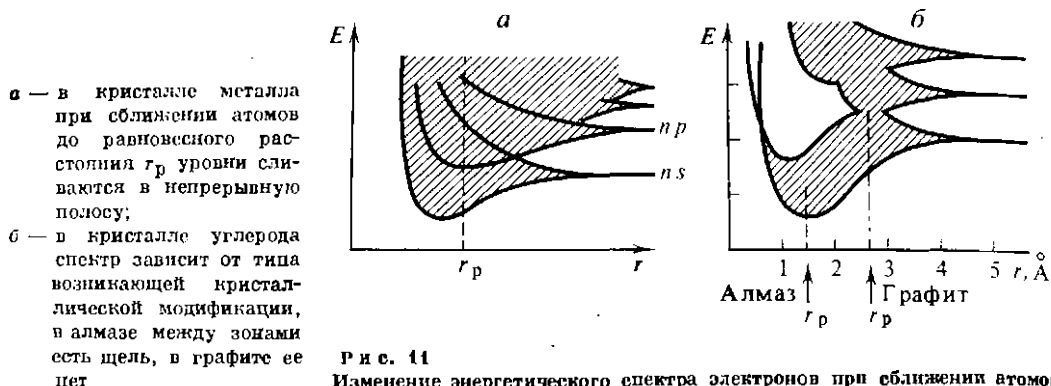
экспериментальные данные о валентности, должна объяснить имеющую в ряде случаев место направленность связей, их насыщенность, дать согласующиеся с опытом значения энергии связей, наконец, она должна служить основой для расчетов свойств молекул и кристаллов. Связывание атомов в конечном счете есть результат электростатического взаимодействия ядер и всех электронов атомов. Такая система не может быть проанализирована на основе классических представлений, и ее полное описание может быть лишь квантовомеханическим. Основные принципы теории проверяются на примере рассмотрения и расчета простых молекул. В то же время анализ сложных многоатомных систем и расчет их сопряжены с большими математическими трудностями и требуют введения тех или иных упрощающих предположений. Весь этот комплекс вопросов является предметом квантовой химии и квантовой теории твердого тела.

Согласно сложившейся терминологии различают полярный (гетерополярный), ковалентный (гомополярный), металлический, ван-дер-ваальсовый типы связей между атомами и еще один специальный вид связи — так называемую водородную. Первые три типа более прочны, чем два последние. Это разделение на типы связей, особенно между первыми тремя, как мы увидим ниже, в какой-то мере условно. Все типы сильной химической связи обязаны взаимодействию между собой внешних орбиталей сблизившихся атомов и образованию общих электронных состояний новой системы — молекулы или кристалла. При этом собственные функции, описывающие распределение электронов в объекте, непрерывны в его объеме. Однако это распределение для каждого типа связи имеет определенные добавочные признаки. При повышении концентрации электронов у одних атомов и понижении ее у других возникает кулоновское притяжение или отталкивание — *ионная* связь. Если обобществленные внешние электроны сосредоточиваются в большей мере на пространственно-фиксированных относительно связываемых атомов орбиталях, то мы говорим о *ковалентной* связи. Если обобществленные внешние электроны распределены по всей решетке кристалла, то имеет место *металлическая* связь.

Изолированный атом имеет дискретную систему энергетических уровней. В системе из  $N$  атомов, расположенных далеко друг от друга, каждый уровень по существу  $N$ -кратно вырожден. Если представить себе изменение системы этих уровней по мере сближения атомов, то оно сводится к тому, что вырождение за счет взаимодействия снимается, уровни расщепляются. Поскольку уровней очень много, при объединении атомов в кристалл они сливаются в непрерывные зоны. Характер электронного энергетического спектра кристалла зависит как от составляющих его атомов, так и от расстояний между ними (см. гл. III). Так, для металлов (рис. 11, а) уровни сливаются в непрерывную полосу, над заполняющим нижнюю часть полосы электронами имеются свободные уровни. При ковалентной или ионной связи (рис. 11, б) в спектре кристалла между заполненной нижней и следующей зонами имеется разрыв — щель.

Так как спектр зависит от межатомных расстояний, то при фазовых переходах, в особенности вызываемых давлением, в некоторых кристаллах происходит изменение характера связи. При очень больших давлениях все кристаллы должны металлизироваться.

Наиболее простое качественное объяснение получает ионная связь как электростатическое притяжение разноименно заряженных ионов. Но все остальные типы связей, в том числе и ионная, могут быть полностью поняты только на основе квантовомеханического подхода.



Нужно также иметь в виду, что наряду с теми кристаллами, в которых связь может быть отнесена в основном к одному из трех указанных типов, во множестве других кристаллов связь имеет промежуточный характер, и тогда в ней можно условно выделять, скажем, ионную и ковалентную составляющие и т. д.

Несколько особняком стоят молекулярные кристаллы. В них связь внутри молекул ковалентная, а объединение молекул в кристалл происходит за счет слабых ван-дер-ваальсовых сил или водородных связей. Имеется ряд особых случаев, примером которых могут служить комплексные соединения.

Любой тип взаимодействия между атомами в кристалле или молекуле может быть приближенно, а во многих случаях и достаточно точно описан моделью центральных сил при помощи найденной теоретически или эмпирически кривой потенциальной энергии взаимодействия  $u(r)$  (рис. 12). Эта кривая характеризуется следующими основными параметрами. Условие  $du/dr = 0$  определяет расстояние  $r_p$  минимума от начала координат — равновесное межатомное расстояние — и энергию  $u_p(r_p)$  данной межатомной связи при абсолютном нуле. Это относится к взаимодействию пары атомов. Равновесные значения межатомных расстояний в решетке кристалла определяются условием  $dU/dr = 0$ , где  $U$  — энергия решетки в целом, которая может быть вычислена из энергии парных взаимодействий  $u(r)$  (см. ниже п. 3.2). Вторая производная  $d^2u(r)/dr^2$  кривой  $u(r)$  в минимуме характеризует «жесткость» связи. Жесткость связи (макроскопически проявляется в фоновом спектре кристалла, его упругости, так что высокие частоты и большие величины упругих констант соответствуют более жестким связям. Крутой подъем кривой в сторону меньших  $r$  характеризует взаимную «непроницаемость» атомов. Соответствующая макроскопическая характеристика кристаллов — их сжимаемость — дает возможность эмпирически подобрать аналитическое выражение для описания сил отталкивания. Этот крутой подъем позволяет оперировать в кристаллохимии моделями атомов в виде жестких шаров, соприкасающихся между собой в кристаллической структуре. Асимметрия потенциальной ямы, т. е. более пологий ход кривой  $u(r)$  в сторону больших  $r$ , ведет к увеличению амплитуды и ангармонизма тепловых колебаний с ростом температуры, что дает увеличение межатомных расстояний, т. е. тепловое расширение кристалла. Ангармонизм колебаний объясняет также различного рода нелинейные эффекты в акустике и оптике кристаллов. Нужно отметить, что для ковалентной связи приближение центральных сил хотя и

описывает в основном взаимодействие, но является недостаточным: ковалентные силы связи являются направленными (см. гл. II, § 4).

Характер химической связи находит свое выражение в макроскопических физических свойствах кристаллов. Чем прочнее связь (обычно при этом межатомные расстояния короткие), тем выше механические свойства кристаллов — твердость, упругость, тем меньше коэффициент термического расширения, тем выше температура плавления. Наиболее прочны и тверды ковалентные кристаллы (например, алмаз) или ионно-ковалентные (например, тугоплавкие окислы типа  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ). Но и среди них по мере ослабления связи и увеличения межатомных расстояний происходит переход к относительно менее прочным кристаллам с более низкой температурой плавления (интервал температур плавления  $\sim 2500\text{—}500^\circ\text{C}$ ). Еще более широк разброс характеристик механических свойств металлов, среди которых есть как весьма прочные и тугоплавкие, так и легкоплавкие, вплоть до жидких при обычных температурах (ртуть). Но специфической особенностью металлов является их высокая пластичность. Наименее прочны, мягки, легкоплавки и обладают большими коэффициентами термического расширения молекулярные кристаллы органических соединений, что объясняется слабостью вандер-ваальсовой связи.

Электрические свойства кристаллов определяются энергетическим спектром их электронов (см. т. 4). Ионные кристаллы, как правило, являются диэлектриками, ковалентные — диэлектриками или полупроводниками, металлы — проводниками, молекулярные кристаллы — диэлектриками.

Тип химической связи выражается и в оптических свойствах. Высоким показателем преломления обладают ионные и ковалентные кристаллы, они обычно прозрачны, в видимой или инфракрасной области, могут быть и окрашены, т. е. поглощать свет в некоторых участках видимого спектра. Для ионных кристаллов это связано с присутствием катионов переходных или редкоземельных элементов. Молекулярные кристаллы обычно прозрачны. Металлы же обладают металлическим блеском, т. е. непрозрачны, но хорошо отражают свет.

Здесь приведены лишь самые общие, суммарные характеристики выражения типа химической связи в физических свойствах кристаллов. Далее, в этом и последующих томах, этот вопрос будет рассматриваться более подробно.

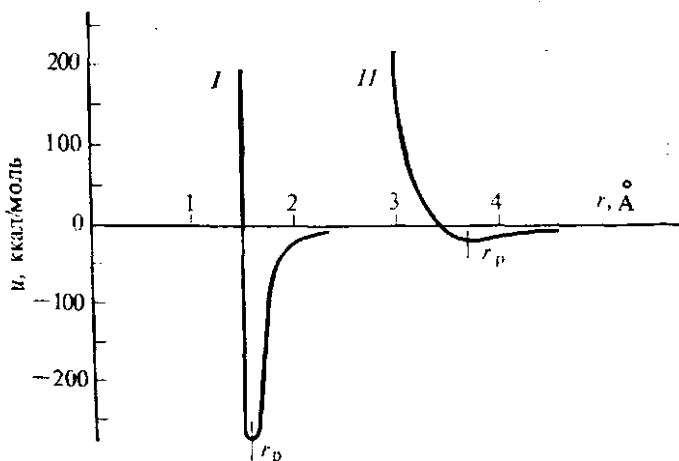


Рис. 12

Характер хода кривых потенциальной энергии межатомного взаимодействия для ковалентной, ионной и металлической связей (I) и вандер-ваальсовой связи (II)

Разумеется, как мы уже говорили, многие свойства кристаллов определяются не только идеальной кристаллической структурой и характерным для нее типом связи, но и реальной структурой с присущими ей равновесными и неравновесными дефектами.

Обратимся теперь к рассмотрению основных типов химической связи. Как уже говорилось, квантовомеханический подход позволяет объяснить и наиболее точно рассчитывать все виды химической связи. Вместе с тем ионная связь характеризуется в основном простым кулоновским взаимодействием, и поэтому мы начнем ее рассмотрение с классических позиций, а далее изложим и основы квантовомеханического рассмотрения.

**2.2. Ионная связь.** В тех случаях, когда при взаимодействии внешних электронов соседних атомов происходит сдвиг распределения электронов от одного из них к другому, возникают заряженные ионы, притягивающиеся электростатически. Такую связь называют ионной.

Если образуется двухатомная молекула с ионным характером связи, то она, естественно, обладает дипольным моментом

$$M = rZ', \quad (13)$$

где  $Z'$  — заряд иона;  $r$  — расстояние между центрами ионов. В кристалле нахождение иона в поле ионов противоположного знака вызывает поляризацию электронной оболочки, т. е. некоторую ее деформацию, соответствующую симметрии окружающего поля. При этом суммарный дипольный момент может возникать (например, в сегнетоэлектриках), но может и не возникать (например, в структурах типа NaCl). Обычно ионная связь имеет место в относительно простых структурах, состоящих из атомов типичных металлов и неметаллов.

Возможность образования химической связи атомом и ее характер во многом определяются стабильностью внешней электронной оболочки атома. Эту величину можно характеризовать потенциалом ионизации атома  $I^+$ , т. е. энергией, потребной на отрыв первого валентного электрона. Наименьшими потенциалами ионизации  $I^+$  обладают щелочные и щелочноземельные металлы (4—5 эв), наибольшими — благородные газы и галогены (24—12 эв). Таким образом, атомы металлов легко отдают свои внешние электроны, энергия их ионизации невелика, и после этого они остаются со стабильной внутренней оболочкой. С другой стороны, атомы неметаллов стремятся присоединять к себе электроны, особенно если это присоединение ведет к образованию стабильных электронных оболочек типа благородных газов. При присоединении одного недостающего (до заполнения внешней оболочки) электрона выделяется энергия — энергия сродства  $I^-$ . Это наиболее ярко выражено для галогенов: для F  $I^- = 3,5$  эв; для Cl — 3,8 эв, для Br — 3,6 эв. Кислород легко захватывает один электрон:  $I^- = 1,46$  эв, но присоединение второго ведет уже к перевесу электростатической энергии отталкивания и является энергетически невыгодным.

Рассмотрим образование ионной связи на примере  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ . Энергия ионизации Na 5,1 эв, сродство Cl к электрону — 3,7 эв. Следовательно, для образования пары таких ионов требуется энергия 1,4 эв. Расстояние между этими ионами в молекуле около 2,4 Å, и электростатическая энергия притяжения около 10 эв. Эта величина намного превышает 1,4 эв, что и обуславливает связь между  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ . То же справедливо и для кристалла, хотя расчет электростатической энергии для него сложнее. Таким образом, и в общем случае энергия системы, построенной из притягивающихся друг к другу ионов,

в целом оказывается ниже суммы исходных энергий нейтральных атомов, несмотря на то, что энергия ионизации металлических атомов в общем балансе имеет противоположный знак.

Взаимодействие двух ионов является кулоновским, но при соприкосновении их начинают играть роль силы отталкивания между электронными оболочками. Потенциал отталкивания описывается зависимостью вида  $br^{-n}$ ,  $n = 6 \div 9$ , параметры  $b$  и  $n$  могут быть найдены из сжимаемости кристаллов. Таким образом,

$$u_{\text{ион}}(r) = -Z_1'Z_2'e^2r^{-1} + br^{-n}, \quad (14)$$

где  $Z_1'$ ,  $Z_2'$  — эффективные заряды ионов. В более общем виде это соотношение можно переписать как

$$u(r) = -ar^{-m} + br^{-n} \quad (15)$$

( $n > m$ ), тогда оно может быть применено и для описания других типов связи, разумеется с новыми значениями констант. Условие минимума  $du/dr = 0$  дает равновесные значения  $r_p$  и  $u_p = u(r_p)$ :

$$r_p = \sqrt[n-m]{\frac{nb}{ma}}, \quad u_p = \frac{-a}{r_p^m} \left(1 - \frac{m}{n}\right). \quad (16)$$

Теперь можно выразить  $a$  и  $b$ , а значит, и  $u(r)$  через  $r_p$  и  $u_p$ :

$$u(r) = u_p \frac{nm}{n-m} \left[ -\frac{1}{m} \left(\frac{r_p}{r}\right)^m + \frac{1}{n} \left(\frac{r_p}{r}\right)^n \right]. \quad (17)$$

Для ионной связи здесь  $m = 1$ . Для описания потенциала отталкивания в ионных кристаллах более точной, чем степенная, оказывается экспоненциальная зависимость  $\exp(-\alpha r)$  (см. ниже (35)), значение  $\alpha^{-1}$  составляет около 0.35 А. Взаимодействие в ионных кристаллах по формуле (14) должно быть дополнено также учетом ван-дер-ваальсовых сил, действующих между ионами, учетом поляризуемости ионов в поле друг друга.

Характер кривой потенциальной энергии взаимодействия для ионной связи показан на рис. 12. Значение энергии ионной связи обычно составляет около 100 ккал/моль, например для газообразного LiF — 137 ккал/моль, для NaBr — 88 ккал/моль.

Как обсуждалось выше, при объединении атомов в молекулу или кристалл преимущественно за счет ионной связи фактически всегда имеет место и ковалентное взаимодействие, обязанное обобществлению внешних электронов. Даже в кристаллах наиболее ярких представителей ионной связи, таких, как галогениды щелочных металлов, некоторая, правда весьма небольшая, доля энергии связи приходится на ковалентное взаимодействие.

Химиков и кристаллохимиков всегда интересовал вопрос, как можно описать склонность атомов к образованию ионной связи, и если связь не чисто ионная, а ионно-ковалентная, то как оценить долю ионности связи. Для этого используют понятие электроотрицательности (ЭО) элементов. В свое время, основываясь на термохимических данных, Л. Поллинг дал полуэмпирическую шкалу ЭО. Эти значения для некоторых атомов приведены в табл. 2.

При соединении двух атомов электроны сдвигаются к тому из них, у которого ЭО больше. Естественно, что ЭО больше у анионов, чем у катионов, значения ЭО уменьшаются при опускании по группам периодической системы. Величина разности электроотрицательностей соединяющихся атомов  $\Delta\epsilon_0$  приблизительно характеризует долю и энергию ионной составляющей. Сог-

Таблица 2. Электроотрицательности (ЭО) по Полингу, потенциалы ионизации  $I^+$  и средство к электрону  $I^-$  некоторых атомов<sup>1</sup>

| Элемент | ЭО  | Орбиталь | $I^+$ , эв | $I^-$ , эв | Элемент | ЭО  | Орбиталь | $I^+$ , эв | $I^-$ , эв |
|---------|-----|----------|------------|------------|---------|-----|----------|------------|------------|
| H       | 2,2 | s        | 13,60      | 0,75       | Cl      | 3,2 | p        | 15,03      | 3,82       |
| Li      | 1,0 | s        | 5,39       | 0,82       | K       | 0,8 | s        | 4,34       | 1,46       |
| Be      | 1,6 | σ        | 9,92       | 3,18       | Ca      | 1,1 | s        | 7,09       | 2,26       |
| B       | 2,0 | s        | 14,91      | 5,70       | Sc      | 1,3 | σ        | 7,21       | 4,03       |
| C       | 2,6 | тетр     | 14,61      | 1,34       | Cr      | 1,6 | —        | —          | —          |
| N       | 3,0 | p        | 13,94      | 0,84       | Fe      | 1,8 | —        | —          | —          |
| O       | 3,4 | p        | 17,28      | 1,46       | Zn      | 1,6 | —        | —          | —          |
| F       | 4,0 | p        | 20,86      | 3,50       | Br      | 3,0 | p        | 13,10      | 3,54       |
| Na      | 0,9 | s        | 5,14       | 0,47       | Rb      | 0,8 | s        | 4,18       | 0          |
| Mg      | 1,2 | σ        | 7,10       | 1,03       | Sn      | 1,8 | p        | 6,94       | 0,87       |
| Al      | 1,6 | p        | 6,47       | 1,37       | Te      | 2,3 | p        | 11,04      | 2,58       |
| Si      | 1,9 | тетр     | 11,82      | 2,73       | I       | 2,6 | p        | 12,67      | 3,23       |
| P       | 2,2 | σ        | 10,73      | 1,42       | Cs      | 0,7 | —        | —          | —          |
| S       | 2,6 | p        | 12,39      | 2,38       | Ba      | 0,9 | —        | —          | —          |

<sup>1</sup> Приведены только некоторые значения  $I^+$  и  $I^-$ , соответствующие наиболее часто встречающимся состояниям данного атома. Для других типов орбиталей атомов (а также в зависимости от гибридизации) эти значения иные: например, для s-состояния углерода  $I^+ = 21,91$  эв,  $I^- = 8,91$  эв и т. п.

ласно Полингу, при  $\Delta_{ЭО} \approx 3,0$  связь почти полностью (на  $\sim 90\%$ ) ионная, при  $\Delta_{ЭО} < 1$  ионная составляющая менее 20%. Энергия ионной составляющей приблизительно равна  $30\Delta_{ЭО}^2$  кал/моль.

Более строго понятие ЭО для атомов, участвующих в той или иной химической связи, можно определить через значения их потенциалов ионизации  $I^+$  и энергий сродства к электрону  $I^-$  для соответствующего валентного состояния (примеры этих значений для некоторых атомов в одном из их состояний даны в табл. 2; см., например, Урусов, 1975).

При таком подходе электроотрицательность  $\chi$  выражается как полусумма потенциала ионизации и энергии сродства:

$$\chi = \frac{(I^+ + I^-)}{2}. \quad (18)$$

Определенной нормировкой ЭО Полинга и  $\chi$  (18) могут быть приведены друг к другу. Ионность связи  $\epsilon$  определяется формулой

$$\epsilon = \frac{(I^+ + I^-)_{\text{кат}} - (I^+ + I^-)_{\text{ан}}}{(I^+ + I^-)_{\text{кат}} + (I^+ + I^-)_{\text{ан}}} = \frac{2(\chi_{\text{кат}} - \chi_{\text{ан}})}{(I^+ + I^-)_{\text{кат}} + (I^+ + I^-)_{\text{ан}}}, \quad (19)$$

в которую входят соответствующие величины для катионов и анионов. Согласно формуле (19)  $\epsilon$  составляет для NaCl 0,82; для LiF 0,83; для KCl 0,92; для RbCl 0,94; тогда как для HCl  $\epsilon = 0,18$ . Физической характеристикой, описывающей ионность связи, является эффективный заряд<sup>1</sup> иона  $Z'$ .

<sup>1</sup> Нужно отметить, что понятие эффективного заряда в частично ионной, частично ковалентной связи является в определенной мере условным, так как зависит от выбора области интегрирования заряда, соответствующей каждому атому, а также электродам связи.

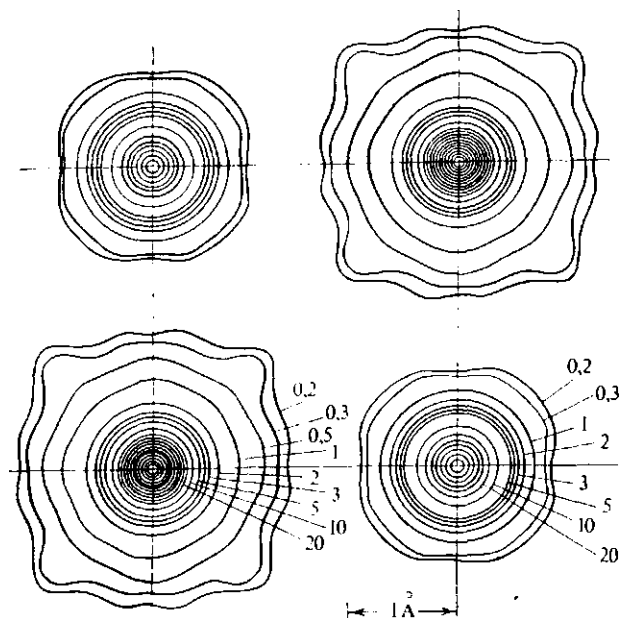


Рис. 13

Электронная плотность кристалла NaCl — сечение трехмерной функции  $\rho(x, y, z)$  по плоскости  $z = 0$ , проходящее через центры атомов Na и Cl [Brill, 1967]

Рассмотрим экспериментальные рентгенографические данные по распределению электронной плотности в кристалле NaCl (рис. 13). Эти данные показывают, что имеет место перераспределение электронов от Na к Cl: по результатам разных авторов число электронов в  $\text{Na}^+$  10,3—10,15 (11 в нейтральном атоме) и в  $\text{Cl}^-$  17,7—17,85 (17 в нейтральном атоме), т. е. эффективный заряд составляет около 0,8  $e$ . Электронная плотность в значительной области между атомами падает практически до нуля. Для LiF эти данные таковы: Li — 2,1 $e$ , F — 9,9  $e$ , т. е. эффективный заряд 0,9  $e$ . Оценку эффективных зарядов в ионных кристаллах можно сделать также на основе данных рентгеновской спектроскопии, измерений ИК-спектров, диэлектрической проницаемости и других методов. Так, в  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  оценка эффективных

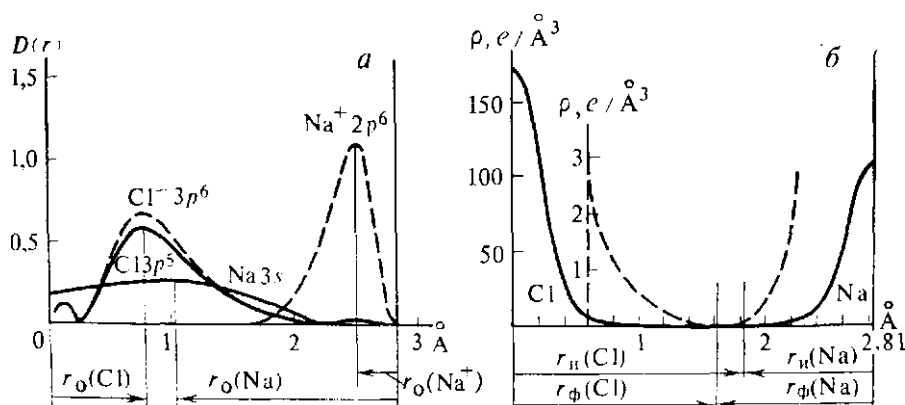


Рис. 14

Сопоставление теоретического распределения радиальной плотности  $D(r)$  внешних валентных орбиталей ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  (пунктирные линии) и нейтральных атомов Na и Cl (сплошные линии) (а) и полученного экспериментально распределения  $\rho(r)$  между этими атомами (одномерное сечение  $\rho(x, 0, 0)$  из рис. 13) (б)

$r_o$  — орбитальные,  $r_{и}$  — эффективные ионные;  $r_{ф}$  — физические ионные радиусы

зарядов анионов приводит к значениям около 0,7  $e$ , катионов — 1,2—1,4  $e$ . В силикатах эффективный заряд Mg 1,5—1,0  $e$ , Al 2,0  $e$ , Si (по разным оценкам) — от 1,0 до 2,0  $e$ . Ион кислорода в окислах и силикатах имеет эффективный отрицательный заряд 0,9—1,1  $e$ .

Величина эффективного заряда иона  $Z'$  может быть связана со значением формальной валентности атома  $n$  множителем  $\varepsilon$ , определяющим, таким образом, степень ионизации атома:

$$Z' = \varepsilon n. \quad (20)$$

Степень ионизации  $\varepsilon$  (20), находящаяся экспериментально, оказывается практически совпадающей с величиной  $\varepsilon$  из формулы (19), определяемой как степень ионности связи.

Таким образом, для одновалентных ионов степень ионизации  $\varepsilon$  и эффективные заряды  $Z'$  близки к единице. В то же время для двух- и тем более трехвалентных ионов «целочисленная» ионизация  $\varepsilon = 1$ , приводящая к значению заряда  $Z' = n$ , равного валентности, никогда не имеет места.

Часто встречающиеся в литературе написания вида  $O^{2-}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Nb^{4+}$  и т. д. следует понимать лишь как указывающие формальное значение валентности, но не как действительную величину заряженности, которая всегда меньше и не является целочисленной. Иногда встречающиеся символы вида  $C^{4-}$ ,  $Te^{6+}$  и т. п. не имеют никакого физического смысла. Остановимся теперь на распределении электронов в ионах.

Характер заполнения орбиталей в анионах в кристалле по сравнению с таковым в свободных атомах не претерпевает существенных изменений. Так, например, квантовомеханический расчет распределения электронов в MgO (о таких расчетах см. п. 2.6) показал, что в кристалле этого диэлектрика, имеющего четыре валентные зоны, одной из них соответствует  $s$ -состояние, а трем другим — три  $p$ -состояния атома кислорода (см. ниже рис. 25,  $d-3$ ).

При ионизации атома металла, когда он становится катионом, внешней для него становится заполненная внутренняя оболочка, имеющая намного меньший, чем исходная внешняя, орбитальный радиус, который при ионизации почти не меняется. Так,  $r_0(\text{Na}) = 1,713 \text{ \AA}$ ,  $r_0(\text{Na}^+) = 0,278 \text{ \AA}$ . Орбитальные же радиусы внешних оболочек анионов, которые получили недостающие им для полного заполнения электроны, почти точно совпадают с орбитальными радиусами внешних оболочек этих же нейтральных атомов. Например,  $r_0(\text{F}) = 0,396 \text{ \AA}$ ,  $r_0(\text{F}^-) = 0,400 \text{ \AA}$ ,  $r_0(\text{Cl}) = 0,725 \text{ \AA}$ ,  $r_0(\text{Cl}^-) = 0,742 \text{ \AA}$ ,  $r_0(\text{Br}) = 0,851 \text{ \AA}$ ,  $r_0(\text{Br}^-) = 0,869 \text{ \AA}$ . Другими словами, электронное строение анионов практически совпадает с таковым для нейтрального атома, но их внешняя электронная оболочка становится более «плотной».

Теперь рассмотрим на том же примере NaCl распределение радиальной плотности  $D(r)$ , сравнив его с расстоянием между этими атомами в кристалле. Для этого построим график теоретически рассчитанных радиальных функций внешних оболочек как для нейтральных атомов, так и для ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ , отложив их навстречу друг другу от концов отрезка, равного межатомному расстоянию в кристалле (рис. 14,  $a$ , ср. рис. 7). Нужно отметить устойчивость такого графика — он хорошо показывает, где перекрываются волновые функции, но не действительный характер перекрывания, так как на самом деле налагаются не радиальные функции  $D(r)$  (7), (9) (имеющие множитель  $r^2$ , благодаря которому и возникают максимумы), а волновые функции  $\Psi$ , быстро спадающие с увеличением  $r$ . В отношении же положения максимумов имеет место следующее. Для нейтральных атомов максимум радиальной функции внешней  $3s$ -оболочки Na совпадает по положению с таковым для внешней



**3p<sup>5</sup>-оболочки Cl.** Для катиона Na<sup>+</sup> внешней становится 2p<sup>6</sup>-оболочка, орбитальный радиус которой равен 0,278 Å, а максимум электронной плотности его бывшей 3s-оболочки после понижения преобразовался и включился в 3p-оболочку аниона Cl<sup>-</sup>, оставшись фактически на том же расстоянии от центра атома Na. Поскольку при этом оказывается, что максимумы указанных функций совпадают, то приблизительно

$$d(\text{Na}^+\text{Cl}^-) \approx r_0(\text{Na}) + r_0(\text{Cl}), \quad (21)$$

т. е. расстояние между ионами Na<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup> приблизительно равно сумме орбитальных радиусов нейтральных атомов.

Если взять сумму  $r_0(\text{Na}^+) + r_0(\text{Cl}^-)$ , то она окажется намного меньше, чем наблюдаемое расстояние  $d(\text{A}^+\text{B}^-)$ , и отличается от него приблизительно на величину  $\Delta$ , которая есть расстояние между внешней орбиталью  $r_0$  металлического атома и ближайшей к ней внутренней орбиталью  $r_0'$ , которая становится наружной при ионизации:

$$d(\text{A}^+\text{B}^-) = r_0(\text{A}^+) + r_0(\text{B}^-) + \Delta. \quad (22)$$

Величина  $\Delta$  для некоторых металлов такова (Å):

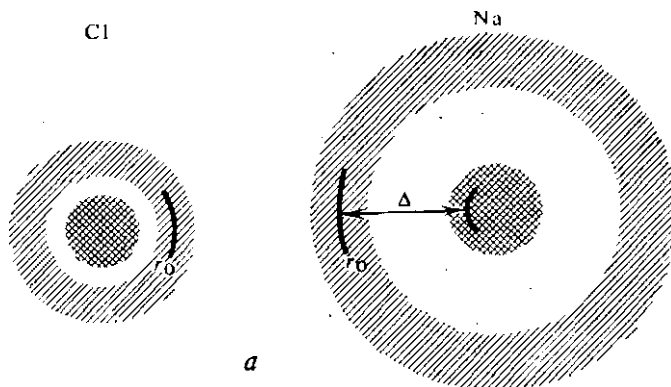
| Li   | Be   | Na   | Mg   | Al   | K    | Ca   | Rb   | Sr   |
|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 1,40 | 0,90 | 1,43 | 1,03 | 1,09 | 1,57 | 1,15 | 1,55 | 1,14 |

Физический смысл величины  $\Delta$  следующий. В соответствии с принципом Паули и энергетическими уровнями, определяемыми решением уравнения Шредингера, значения  $\Delta$  указывают кратчайшие расстояния от внутренней орбитали катиона, на которых (и не ближе, чем на  $\Delta$ ) могут расположиться следующие электроны — независимо от того, образуют ли они внешнюю орбиталь нейтрального металлического атома или являются электронами внешней орбитали соседнего аниона. Ионизация атома металла (в нашем примере Na) в кристалле действительно имеет место, так как его внешний электрон включился в оболочку аниона. Но расстояние этого электрона до ядра Na фактически не изменилось, оно регулируется величиной  $\Delta$ . Отметим еще раз, что схема наложения радиальных функций (рис. 14) указывает только место перекрывания орбиталей. Картина же ионизации и контактов катионов и анионов схематически дана на рис. 15.

На реальном сплите электронной плотности  $\rho(r)$  (рис. 13) месту перекрывания максимумов радиальных функций соответствует «край» атома Cl, а область низких значений  $\rho(r)$  расположена между внешними оболочками ионов Na<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup> и определяется величиной  $\Delta(\text{Na})$  (рис. 15).

Все сказанное относилось к тому случаю, когда внешняя оболочка катиона ионизована практически полностью, как это имеет место в одновалентных катионах. В двух- и трехвалентных катионах с внешней орбитали уходят не все электроны, они, как и в рассмотренном выше случае, встраиваются в оболочку анионов. Схемы наложения радиальных функций (рис. 14) и действия величины  $\Delta$  (рис. 15), регулирующие расстояния между атомами, остаются в силе. Однако на внешней орбитали катиона на расстоянии, соответствующем  $r_0$ , остается часть электронов, она не является полностью пустой (как это показано на рис. 15 для Na, см. также рис. 47). Реальному перекрыванию внешних орбиталей катиона и аниона в этом случае соответствует уже не чисто ионный характер связи, между ионами возникает и ковалентное взаимодействие, к рассмотрению которого мы переходим.

**2.3. Ковалентная связь. Метод валентных связей.** Существование химической связи между нейтральными атомами в молекулах и кристаллах не могло быть

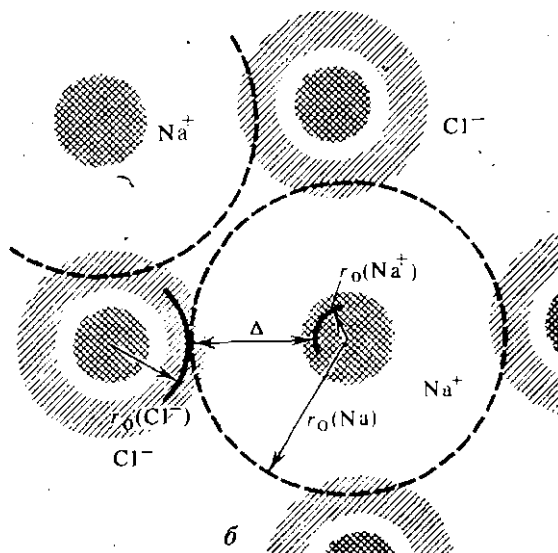


a

Рис. 15

Схематическое представление нейтральных атомов Na и Cl (a) и их ионизации в кристалле NaCl (б)

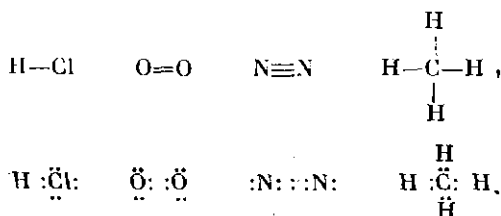
$\Delta$  — расстояние между внешней ионизируемой 3s-орбиталью Na и ближайшей внутренней его 2p-орбиталью. Внутренние оболочки условно показаны крестообразной штриховкой. Внешняя оболочка иона  $\text{Cl}^-$  (включая в себя электрон от  $\text{Na}^+$ ) находится на расстоянии  $\Delta$  от внутренней оболочки атома Na, теперь ставшего ионом  $\text{Na}^+$



б

интерпретировано столь простым классическим путем, как ионная связь. Между тем такая (ковалентная) связь типична для большинства молекул и многих кристаллов.

По мере накопления громадного экспериментального материала химии и кристаллохимии и развития теории строения атома становилось все яснее, что ковалентная связь обязана взаимодействию внешних валентных электронов сближившихся атомов. Ковалентной обычно называют направленную химическую связь, осуществляемую парами электронов. Каждой химической валентности (изображаемой черточкой на схеме) соответствует два электрона (две точки на схеме), например:



Такая двухэлектронная связь устойчива. В окружении атомов, считая как их собственные валентные электроны, так и электроны присоединившихся атомов общими, можно выделить восьмерки—октеты электронов. С квантовомеханической точки зрения эти формальные правила качественно интерпретируются как стремление к образованию пар электронов с антипараллельными спинами и стабильных орбиталей.

Первое квантовомеханическое объяснение химической связи было дано в 1927 г. В. Гайтлером и Ф. Лондоном, проводившим количественный расчет молекулярного иона  $H_2^+$  и молекулы  $H_2$ . Широкое развитие этих представлений и применение к объяснению строения молекул и кристаллов обязано работам Л. Полинга и многих других исследователей.

Если два или большее количество атомов начинают сближаться с некоторого бесконечно большого расстояния, т. е. такого, когда их можно рассматривать как изолированные стабильные системы с присущими им орбиталями и уровнями энергии, то начиная с некоторого расстояния они начнут взаимодействовать друг с другом, превращаясь в новую систему со своими характеристиками. Для расчета такой системы в качестве исходных выбираются некоторые функции  $\Psi$ . Варьируя их, решение улучшают, критерием чего является достижение и понижение минимума энергии. В качестве исходных можно, вообще говоря, выбирать любые функции, однако естественно воспользоваться для этого атомными орбиталями и решать задачу методами теории возмущений.

В. Гайтлер и Ф. Лондон рассмотрели молекулу водорода, состоящую из протонов  $a$ ,  $b$  и электронов 1, 2. Волновые функции отдельных атомов —  $\psi_{a1}$  и  $\psi_{b2}$ . При их сближении электрон 1 может взаимодействовать с протоном  $b$ , а электрон 2 — с протоном  $a$ . Волновая функция сблизившихся атомов имеет вид

$$\Psi = c_1 \psi_{a1} \psi_{b2} + c_2 \psi_{a2} \psi_{b1}, \quad (23)$$

электроны взаимодействуют с обоими ядрами. Уравнение Шредингера для этой системы имеет два решения с энергиями (добавочными к исходной энергии несблизившихся атомов водорода)

$$E = \frac{H_{11} \pm H_{12}}{1 \pm S_{12}}, \quad (24)$$

где

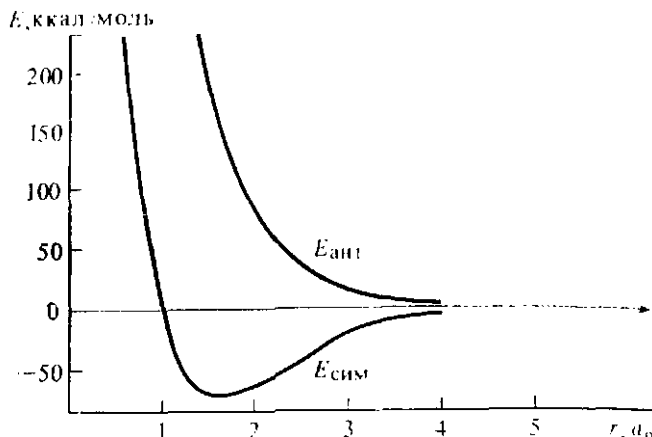
$$H_{11} = H_{22} = \iint e^2 \left( \frac{1}{r_{ab}} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} \right) \psi^2(r_{a1}) \psi^2(r_{b2}) dv_1 dv_2, \quad (25)$$

$$H_{12} = \iint e^2 \left( \frac{1}{r_{ab}} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} \right) \psi(r_{a1}) \psi(r_{a2}) \psi(r_{b1}) \psi(r_{b2}) dv_1 dv_2, \quad (26)$$

$$S_{12} = \iint \psi_{a1} \psi_{a2} \psi_{b1} \psi_{b2} dv_1 dv_2 = \int \psi_{a1} \psi_{b1} dv_1 \int \psi_{a2} \psi_{b2} dv_2 = S_{ab}^2. \quad (27)$$

Здесь интегралы  $H_{11} = H_{22}$  представляют собой просто электростатическую энергию взаимодействия обоих атомов. Интеграл  $H_{12}$  также описывает электростатические взаимодействия четырех частиц, но в него входят произведения  $e\psi(r_{a1})\psi(r_{a2})$ ,  $e\psi(r_{b1})\psi(r_{b2})$ , являющиеся следствием неразличимости электронов 1 и 2. Этот интеграл не может быть истолкован на основе классических представлений. Интеграл  $H_{12}$  называют обменным интегралом, он описывает обменную часть энергии системы, которая в основном и определяет энергию связи молекулы. Аналогичные обменные члены возникают в случае

Рис. 16  
Зависимость энергии  $E_{\text{сим}}$  и  $E_{\text{ант}}$  двух невозбужденных атомов водорода от расстояния между ядрами (по Гайтлеру и Лондону)



расчета любой многоэлектронной системы в приближении одноэлектронных функций, в том числе и при расчете атомов методом самосогласованного поля, о чем мы говорили выше. Интеграл  $S_{ab}$  называют интегралом перекрывания.

Решение (24) со знаком плюс называют симметричным с энергией  $E_{\text{сим}}$ , расположение спинов электронов для него антипараллельное. Решение (24) со знаком минус называют антисимметричным с энергией  $E_{\text{ант}}$ , оно антисимметрично по координатам, расположение спинов для него — параллельное. На рис. 16 показаны кривые зависимости энергий  $E_{\text{сим}}$  и  $E_{\text{ант}}$  (24) от расстояния до ядра. Из рисунка видно, что  $E_{\text{сим}}$  имеет минимум, т. е. соответствует образованию ковалентной связи.  $E_{\text{ант}}$  всюду положительна, т. е. не дает связи, хотя и определяет физически возможное состояние, при котором атомы отталкиваются. Этот расчет молекулы водорода является приближенным, в него позже внесен был ряд усовершенствований, которые привели к превосходному соответствию теории с опытными значениями: энергия связи  $E = 4,747$  эв  $= E_{\text{экссп}}$ , расстояние  $d_{\text{H-H}} = 0,741$  А  $= d_{\text{экссп}}$ .

Приведенное рассмотрение молекул  $\text{H}_2$  явилось прообразом одного из методов расчета химической связи — *метода валентных связей* (ВС), в котором волновая функция всей системы составляется аналогично формуле (23) из одноэлектронных волновых функций отдельных атомов с учетом возможности всех перестановок электронов, и решение уравнений Шредингера с варьированием коэффициентов  $c$  позволяет найти минимум энергии системы.

Таким образом, природа ковалентной связи с точки зрения метода ВС объясняется квантовомеханически. Ковалентная связь осуществляется в молекуле водорода парой электронов с антипараллельными спинами. Ковалентная связь между многоэлектронными атомами образуется согласно тем же принципам. Электроны, образующие ковалентную связь, могут быть предоставлены в орбиталь, как мы видели, по одному каждому из соприкасающихся атомов. Однако возможен и иной случай возникновения двухэлектронной ковалентной связи, когда у одного из соединяющихся атомов (или группировок) — донора — есть избышек электронов, не занятых ни в какой связи, а у другого — акцептора — свободная орбиталь, не занятая электронами. Такую ковалентную связь, в которой опять же на каждую валентность приходится два электрона, называют донорно-акцепторной.

**2.4. Гибридизация. Соприжение.** Все АО, кроме  $s$ , не имеют сферической симметрии. Поэтому на основе комбинирования их с  $s$ -орбиталями и между собой можно объяснить направленные ковалентные связи. Образование таким путем

направленных связей называют гибридизацией. Например,  $sp$ -гибридизация — сочетание  $s$ - и  $p$ -орбиталей — дает направленную  $sp$ -орбиталь,  $sp^2$ -гибридизация, т. е. сочетание одной  $s$ - и двух  $p$ -орбиталей, дает тригональные связи (рис. 17).

Вклад каждой АО в результирующую гибридизованную орбиталь определяется условием ортонормированности АО. При этом направление получающихся связей может не совпадать с направлением максимума плотности, который имеют исходные АО. Это видно из рис. 17. Другим примером является тетраэдрическое расположение одинарных связей атома углерода, таких, как в метане  $\text{CH}_4$ , алмазе, многих углеводородах. Эту связь объясняют  $sp^3$ -гибридизацией, при которой образуются четыре равноценные орбитали вида

$$\varphi_i = \frac{1}{2}(\psi_s \pm \psi_{px} \pm \psi_{py} \pm \psi_{pz}). \quad (28)$$

Здесь  $\psi_s$  сферически-симметрична,  $\psi_p$  — вытянуты вдоль трех взаимно перпендикулярных осей  $x$ ,  $y$ ,  $z$  (рис. 18). Однако гибридизация дает тетраэдрическую направленность результирующей орбитали; например, все знаки (плюс) в формуле (28) дают орбиталь  $\varphi_{[111]}$ , вытянутую в направлении  $[111]$ , соответственно три других случая —  $\varphi_{[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]}$ ,  $\varphi_{[1\bar{1}\bar{1}]}$ ,  $\varphi_{[\bar{1}11]}$ . Тетраэдрические связи широко распространены — они определяют структуру Ge, Si, многих полупроводниковых соединений.

Кроме направленных ковалентных связей — линейной, тригональной, тетраэдрической — известны и другие виды направленных связей. Так, тетраэдрические связи атомов переходных металлов, имеющих электроны в  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -состояниях, объясняют гибридизацией  $d^3s$ -состояний. Наблюдающиеся плоские квадратные конфигурации, как, например, в ионе  $[\text{PtCl}_4]^{-2}$ , объясняют  $dsp^2$ -гибридизацией. октаэдрические —  $sp^3d^2$ -гибридизацией и т. д.

Образование гибридизованных орбиталей энергетически выгодно, что можно объяснить тем, что пары электронов, отталкиваясь электростатически, располагаются на максимальном удалении друг от друга. Число пар электронов зависит от участия в образовании связи  $s$ -,  $p$ - или еще и  $d$ -электронов. В зависимости от числа пар максимальное удаление приводит к их расположению на вершинах следующих фигур: 2 — линия, 3 — треугольник, 4 — тетраэдр, 5 — тригональная бипирамида, 6 — октаэдр, 8 — квадратная антипризма и т. п.

Кроме пар электронов, занятых в связи, другие пары электронов могут оставаться на свободных орбиталях. Такие пары называют неподеленными.

Например, в молекуле воды  $\text{H}_2\ddot{\text{O}}$  две неподеленные пары. Если истолковать направленные связи с этой точки зрения, то деформацию валентных углов объясняют тем, что неподеленные пары электронов отталкивают поделенные несколько сильнее, чем последние друг друга. Угловую структуру молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , таким образом, объясняют тетраэдрической гибридизацией и наличием двух неподеленных пар (рис. 19). Аналогично истолковывают и строение пирамидальной молекулы  $\text{NH}_3$  и т. п. Теоретические расчеты (см. ниже) и экспериментальные исследования распределения электронной плотности методом разностных деформационных<sup>1</sup> синтезов выявляют максимумы, обязанные неподеленным парам электронов (рис. 20).

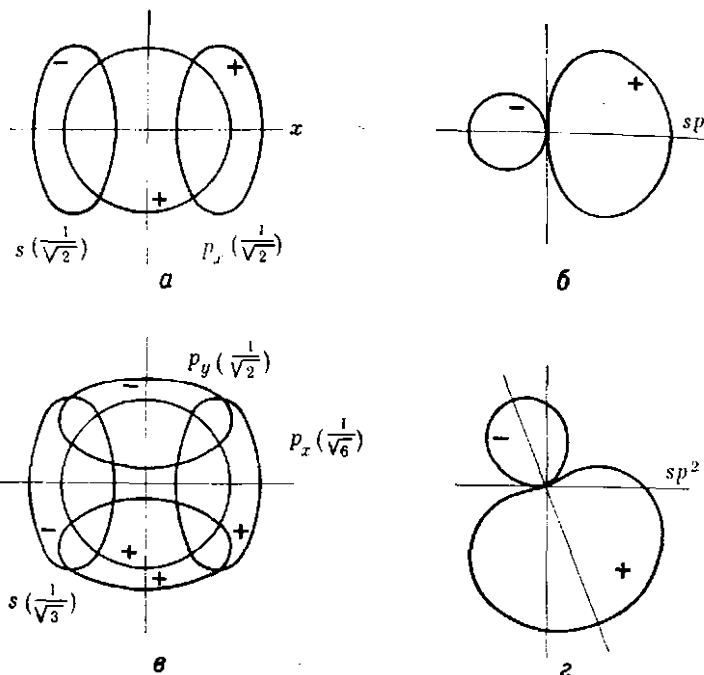
<sup>1</sup> Как рассматривалось в т. 1, гл. IV, деформационный синтез представляет собой разность истинной электронной плотности и идеализированной сферически-симметричной электронной плотности несвязанных атомов, т. е. выявляет именно деформацию электронной плотности, обязанную химической связи.

Р и с. 17

Схема возникновения гибридных атомных  $sp$ -орбиталей (а, б) и одной из  $sp^2$ -орбиталей (в, г), образующих тригональные связи атома углерода

а, в — положение  $s$ - и  $p$ -АО (указаны веса АО);

б, г — результирующие гибридные орбитали, их положительные области соответствуют суперпозиции положительных областей исходных АО



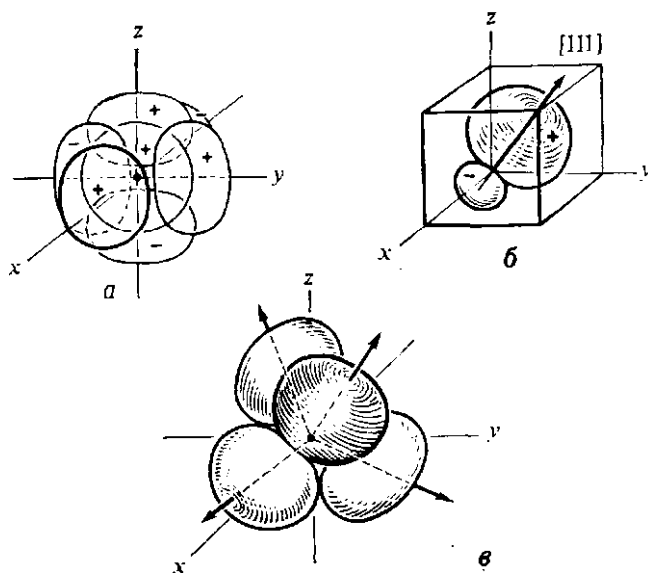
Р и с. 18

Схема, показывающая возникновения тетраэдрической гибридизации атома углерода

а — наложение одной  $s$ - и трех  $p$ -орбиталей (положительные области  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$  направлены по положительным направлениям осей  $x$ ,  $y$ ,  $z$ );

б — возникающая гибридная  $sp^3$ -орбиталь;

в — четыре таких орбитали, направленные по осям тетраэдра (показаны только положительные области)



Если ковалентная связь образуется двумя или тремя парами электронов, то возникают кратные — двойные или тройные — связи, более прочные и более короткие, чем одинарные.

Однако по своим характеристикам — энергии, расстоянию между связанными атомами, реакционной способности — в ряде соединений не все связи являются целочисленными — одинарными, двойными или тройными, хотя формулу соединения можно записать с классическими валентными черточками, например  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ . При таком чередовании формально

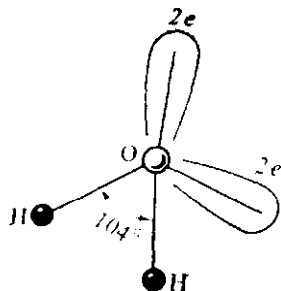


Рис. 19



Рис. 20

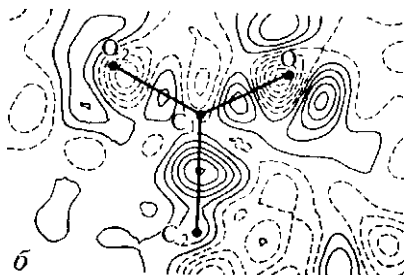


Рис. 19

Схема строения молекулы воды, на которой указано расположение двух неподеленных электронных пар. Молекула имеет два положительных выступа — протоны, и два отрицательных выступа, где концентрируются неподеленные пары  $2e$

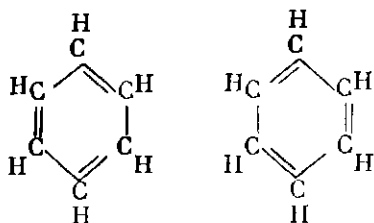
Рис. 20

Разностная деформационная электронная плотность в группировке  $C_2-C_1$  молекулы  $\alpha$ -глицина (разность между совокупностями сферически-симметричных  $\rho_{ат}$  свободных атомов и  $\rho$  связанных атомов)

а — теоретический расчет разностной плотности; б — экспериментальная деформационная плотность, построенная на основе данных рентгеновского и нейтронографического экспериментов.

Изолинии проведены через 0,08  $e/\text{\AA}^2$ . Отчетливо видны максимумы около атомов  $O_1$  и  $O_2$ , объясняемые электронной плотностью неподеленных пар. Другие максимумы объяснены ковалентной связью (Almlöf, Kvick, Thomas, 1973)

целочисленных связей свойства их частично или полностью выравниваются, становятся промежуточными между свойствами «чистых» двойных и одинарных связей. Это называют «сопряжением». Другой классический пример — бензол, для которого можно написать две основные целочисленные валентные схемы



(29)

с одинарными и двойными связями. Но в действительности все связи в бензоле равноценны — они «полуторные». Равноценные связи такого же характера (порядок их  $4\frac{1}{3}$ ) присущи гексагональной сетке атомов углерода в графите (см. ниже рис. 27, 89). Чем выше порядок связи, тем связь короче. Зависимость межатомного расстояния в различных соединениях от порядка связи дана ниже на рис. 41.

Физическая сущность явления сопряжения и образования нецелочисленных связей состоит в том, что фактически электроны не фиксированы на определенной связи, а принадлежат молекуле в целом и условие «кратности» нахождения пары электронов на связи энергетически выгодно во многих, но не обязательно во всех случаях.

Интерпретация нецелочисленных связей в сложных многоатомных молекулах может быть связана с написанием для них классических валентных схем. Так, равноценность связей в бензоле можно формально получить, образовав «наложение» двух формул (29). Такого рода структуры, получающиеся суперпозицией нескольких структур, соответствующих возможным классическим формулам, Л. Полинг называл резонансными. Концепция резонанса позволяла давать качественное и полуколичественное (с расчетом, аналогичным (25)—(27)) описание строения многих молекул.

Однако, поскольку исходные структуры, между которыми происходит «резонанс», сами по себе не существуют, эта концепция является условной.

Более адекватное физической реальности описание нецелочисленных связей дает метод молекулярных орбиталей, который мы рассмотрим ниже.

Таким образом, основным типом двухэлектронной связи не исчерпывается все разнообразие ковалентных взаимодействий между атомами. Кроме уже упомянутых соединений с промежуточными, нецелочисленными связями известны также так называемые электроноизбыточные и электрондефицитные соединения. В первых из них двухэлектронные орбитали все полностью использованы, но есть еще электроны, не находящиеся на них. Связь в этих соединениях сравнительно слабая.

В электрондефицитных соединениях (типичным их примером являются борowodороды) электронов не хватает на образование двухэлектронных орбиталей, однако и в этом случае ковалентное взаимодействие остается возможным.

**2.5. Метод молекулярных орбиталей (МО).** Этот метод является основным в современной квантовой химии. Теория валентных связей рассматривает связи между любой парой атомов с точки зрения взаимодействия пар электронов, орбитали которых принадлежат сближающимся атомам — являются одноцентровыми. Можно, однако, исходить из более общего предположения: рассматривать орбитали одного электрона в поле всех ядер, составляющих молекулу (или кристалл) — *многоцентровые одноэлектронные функции*, и далее учитывать взаимодействие таких орбиталей между собой. При этом уравнение Шредингера решается для фиксированных покоящихся ядер (адиабатическое приближение Борна — Опенгеймера).

Далее полагают, что, когда электрон приближается к одному из ядер, его движение должно быть сходно с тем, которое задавалось бы соответствующей АО. Так, в случае двухатомной молекулы, рассматривая движение каждого электрона сразу в поле обоих атомов, в качестве исходного приближения МО составляют из АО:

$$\psi_M = c_a \psi_a \pm c_b \psi_b,$$

в общем случае многоатомной молекулы

$$\psi_{Mi} = \sum_p c_{ip} \psi_p, \quad (30)$$

где  $i$  — номер МО;  $p$  — номер АО;  $c_{ip}$  — коэффициенты, определяющие вес АО в МО. Для молекулы водорода из  $1s$ -орбиталей можно (рис. 21, а, б) построить две МО с электронными плотностями:

$$|\psi_M|^2 \sim \psi_a^2 + \psi_b^2 \pm 2\psi_a\psi_b. \quad (31)$$

Перекрытие атомных орбиталей описывается интегралом перекрывания

$$S = \int \psi_a \psi_b dv. \quad (32)$$

Если этот интеграл положителен, то электроны концентрируются между атомами, и может возникнуть связывающая МО, которой соответствует знак плюс в формуле (31). Для связывающих МО электроны находятся между ядрами сблизившихся атомов и, таким образом, стягивают их. На рис. 21, а показана рассчитанная теоретически электронная плотность молекулы  $H_2$ , а на рис. 21, б дана картина деформационной разностной плотности, получаемая вычитанием из плотности молекулы сферически-симметричной плотности от-



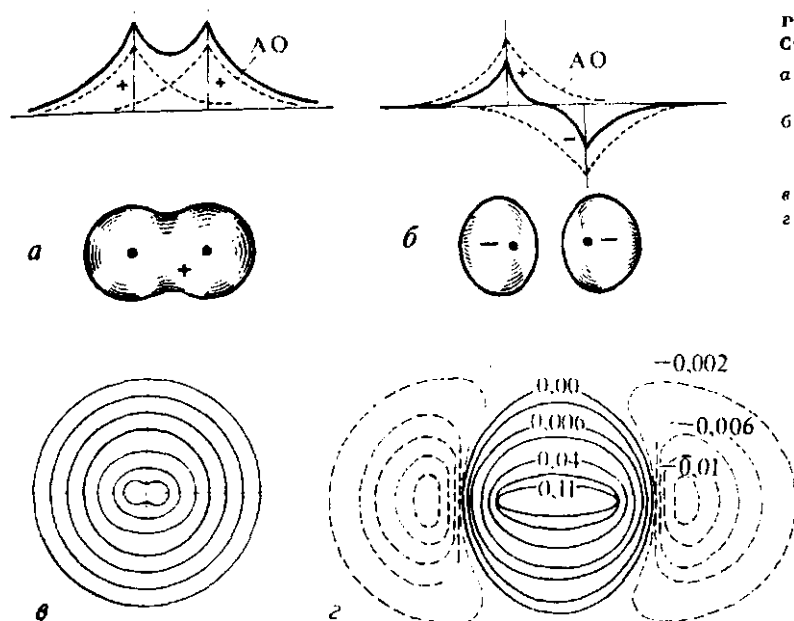


Рис. 21

Строение молекулы  $H_2$ 

а — схема возникновения связывающих МО;

б — схема возникновения антисвязывающих (разрыхляющих) МО;

в — электронная плотность;

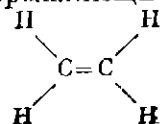
г — разностная деформационная плотность (на рис. «, г масштаб увеличен)

дельных атомов  $H$ . Максимум между ядрами  $H$  на рис. 21, г и минимум за ядрами показывают перераспределение электронов за счет образования ковалентной связи, максимум соответствует интегралу перекрывания (32). Если интеграл перекрывания (32) отрицателен, то возникают разрыхляющие МО, вероятность пребывания электронов между атомами мала и, находясь в стороне от обоих ядер, электроны таких орбиталей ослабляют связь. Наиболее низким энергетическим уровням молекулы соответствуют те, которые отвечают образованию связывающих МО. Нужно отметить, что знак интеграла перекрывания просто определяется из свойств симметрии и антисимметрии атомных орбиталей (рис. 22). Если молекула имеет определенную симметрию, то ее МО описываются неприводимыми представлениями соответствующей точечной группы  $G^n$ .

На рис. 22 показаны важнейшие типы связывающих МО, образующиеся при комбинации АО. Так называемые  $\sigma$ -связи возникают при комбинации  $s$ -АО или направленных вдоль линии связи  $p$ -АО. Другой тип связей, а именно  $\pi$ -связи, возникает при комбинации  $p$ -АО, нормальных к линии связи, или  $p-d$ -АО, или  $d-d$ -АО;  $\delta$ -связи возникают из «параллельных»  $d$ -АО. Из такого рода МО складывается, например, распределение электронов в связях двухатомных молекул второго периода — от  $Li_2$  до  $F_2$ . Распределение электронной плотности  $\rho(r)$  в некоторых таких молекулах ( $Li_2$ ,  $O_2$ ) показано на рис. 23.

Для объяснения и расчета кратных (двойных, тройных) связей из исходных волновых функций атомов, участвующих в связях, строят их линейные комбинации, причем могут комбинироваться волновые функции разных типов —  $s$ ,  $p$ ,  $d$  и т. п. Электроны при этом могут быть как на связывающих, так и на разрыхляющих МО. В общем случае порядок связи определяется как разность чисел пар электронов, находящихся на связывающих и разрыхляющих

МО. На рис. 22, г показана схема МО плоской молекулы этилена



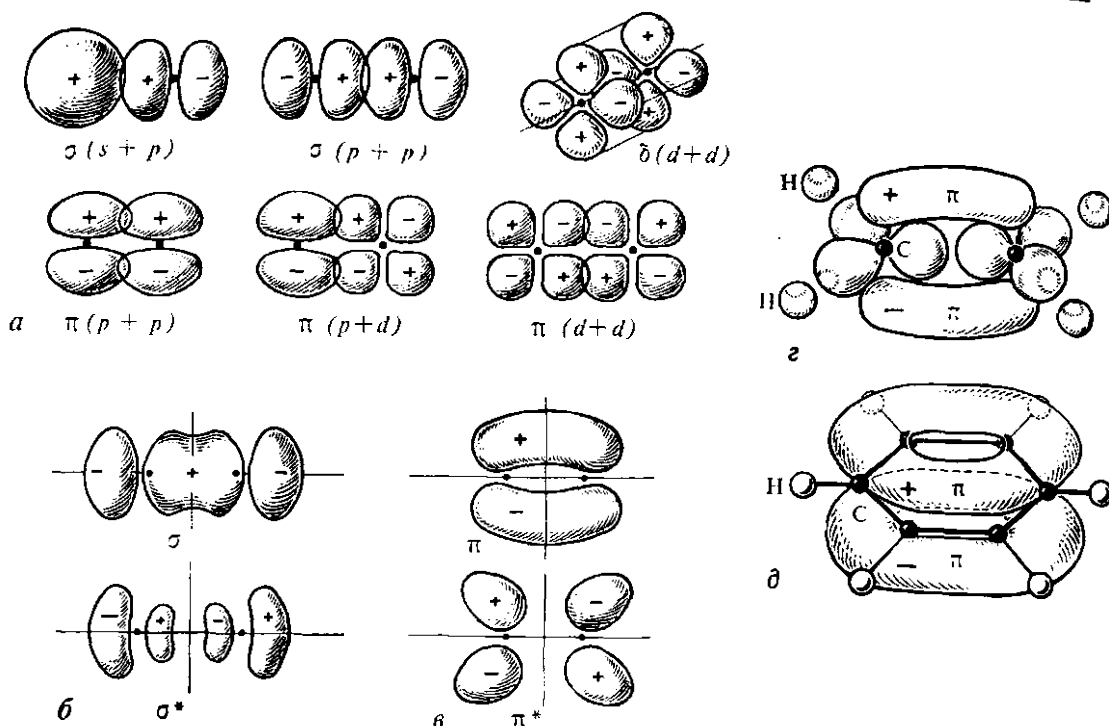


Рис. 22

Схема возникновения важнейших молекулярных орбиталей

а — комбинации АО (существенна симметрия АО, знак лепестков, симметрия наложения); б, в — примеры связывающих и антисвязывающих МО (последние обозначены звездочкой).  $\sigma$ -МО получается из комбинации АО  $p + p$  со знаками, указанными на рисунке, а  $\sigma^*$ -МО — при перемете знака правой  $p$ -АО. Аналогично получаются  $\pi$ - и  $\pi^*$ -МО; г, д — химическая связь в молекулах этилена  $C_2H_4$  и бензола  $C_6H_6$  соответственно. Тригональные гибридные  $sp^2$ -АО (показанные только на г) образуют одновалентные связи атомов С между собой и связи С—Н. Дополнительная связь между атомами С осуществляется за счет  $\pi$ -МО.  $\pi$ -орбитали лежат над и под плоскостями молекул, образуя в случае этилена «бананы», а в случае бензола — «баранки»

$sp^2$ -гибридизация атомов С на основе  $s$ -,  $p_x$ - и  $p_y$ -АО и комбинация этих орбиталей с  $s$ -АО атома Н дает МО с атомами Н и  $\sigma$ -связь С—С. Второму «валентному штриху» соответствует  $\pi$ -МО, возникшая из  $p_z$ -АО. Образование нецелочисленных связей с точки зрения теории МО интерпретируется как результат возникновения охватывающих всю молекулу МО. Например, в бензоле такой сплошной каркас образует  $\pi$ -МО (рис. 22, д).

Одиарные  $\sigma$ -связи цилиндрически-симметричны относительно линии связи. Это означает, что вокруг них возможно вращение соединяемых ими атомных группировок — в той мере, насколько это позволяет стерическое взаимодействие других входящих в данные группировки атомов (см. ниже рис. 138). Другие ковалентные связи — кратные, нецелочисленные — строятся из МО определенной симметрии, чем почти всегда фиксируется азимутальное расположение связываемых ими группировок, т. е. вращение вокруг этих связей невозможно.

Расчеты методом МО конкретных многоатомных молекул и тем более кристаллов весьма сложны. Задача заключается в нахождении многоэлектронной волновой функции данной системы методом самосогласованного поля (ССП). Чрезвычайная сложность этих расчетов сделала их

## Электронная плотность

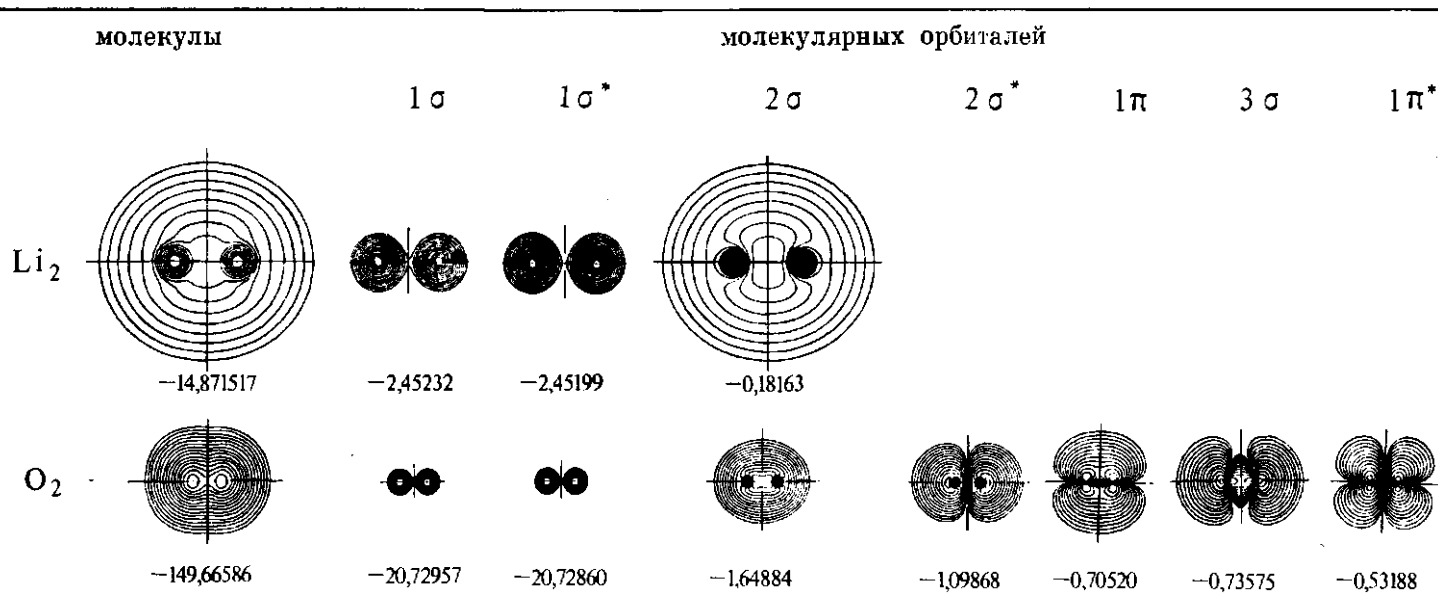


Рис. 23

Распределение электронной плотности в молекулах  $\text{Li}_2$  и  $\text{O}_2$  и электронная плотность отдельных молекулярных орбиталей этих молекул

Обозначения те же, что и на рис. 6, но добавлены еще три внешних изолинии. Связывающие орбитали —  $1\sigma$ ,  $2\sigma$ ,  $3\sigma$ ,  $1\pi$ , разрыхляющие —  $1\sigma^*$ ,  $2\sigma^*$ ,  $1\pi^*$ . Глубокие орбитали  $1\sigma$  и  $1\sigma^*$  внутренних оболочек очень мало отличаются от исходных АО (Wahl, 1970)

возможными только с появлением мощных современных электронно-вычислительных машин. Основной метод, применяемый для решения таких задач, — это метод линейных комбинаций атомных орбиталей и составляемых из них молекулярных орбиталей: ССП—ЛКАО—МО-метод. Основой расчета является выбор «базиса» — совокупности исходных атомных функций, описывающих электронные состояния изолированных атомов (или ионов). Почти всегда можно сузить базис, полагая внутренние оболочки неизменными, и принимать во внимание волновые функции лишь внешних оболочек, которые ответственны за химическую связь. Далее образуют одноэлектронные МО в виде линейных комбинаций АО, а полная волновая функция  $\Psi(1, 2, \dots, N)$  молекулы представляется в форме детерминанта из этих МО:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \dots & \psi_1(N) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \dots & \psi_2(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(1) & \psi_N(2) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix}. \quad (33)$$

Цифра в аргументах орбиталей  $\psi_i$  означает три орбитальные и спиновую координаты электрона. Для МО выполняется принцип Паули — на каждой из них может быть не более двух электронов, отличающихся спиновой координатой. Функции  $\psi_i$  ортонормированы, вследствие чего, в частности, появляется множитель  $1/\sqrt{N!}$ . Функция  $\Psi$  является антисимметричной. Чем больше число  $N$  исходных АО в базисе, тем точнее можно аппроксимировать МО, однако расчеты весьма усложняются, поскольку число одноэлектронных интегралов вида (25) при этом приблизительно пропорционально  $\sim 1/2 N^2$ , а двухэлектронных — вида (26)  $\sim N^4$ . В качестве базисных, вообще говоря, могут быть выбраны разнообразные функции, лишь бы на небольших расстояниях от ядер они были близки к функциям, описывающим изолированные атомы. Большую роль в выборе базиса играют соображения упрощения расчетов. Используются численные хартри-фоковские атомные орбитали или более удобные для вычислений экспоненциальные водородоподобные орбитали Слейтера вида  $r^{n-1} \exp(-\beta r) Y_{lm}$ , а также гауссовы аппроксимации  $r^{n-1} \exp(-\alpha r^2) Y_{lm}$ . При проведении неэмпирических расчетов, так называемых расчетов *ab initio*, принимают во внимание все электроны системы, положения ядер могут быть заданы, но в более общем случае и они не фиксируются. Эти расчеты очень сложны, поэтому чаще производят полумэмпирические вычисления только для валентных электронов или их части, фиксируя ядра и остальные электроны. В расчетах сравнительно простых молекул, например типа  $\text{CO}_2$ , обычно используют базисы из нескольких десятков слейтеровских или гауссовых функций, число интегралов оказывается порядка  $10^5 - 10^6$ , что требует многих часов машинного времени. Так, число интегралов в одном из расчетов молекулы  $\text{SO}_3$  составило  $3,5 \cdot 10^6$ . Ввиду большой сложности решения такого рода задач при расчетах применяются различные приближения.

**2.6. Ковалентная связь в кристаллах.** Задача расчета химической связи в кристаллах решается универсальным способом — необходимо найти решение уравнения Шредингера  $H\Psi = E\Psi$  для кристалла. Ввиду того, что число  $N$  атомов в кристаллах громадно, нахождение этого решения может показаться невозможным. Однако важнейшим упрощающим обстоятельством является наличие у кристалла трансляционной периодичности. Потенциал кристалла, определяющий гамильтониан  $H$ , периодичен:  $v(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r} + \mathbf{t})$ , где  $\mathbf{t}$  — любая

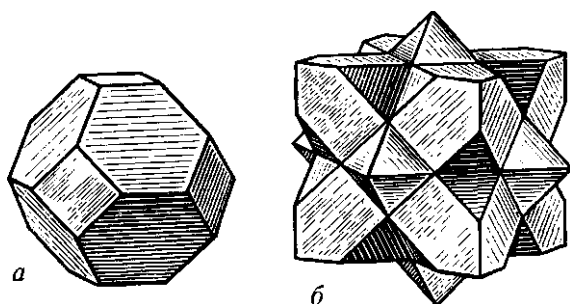


Рис. 24  
Первая и вторая зоны Бриллюэна для структуры типа меди

трапсия решетки. С другой стороны, волновая функция  $\Psi$  по той же причине может быть представлена как сумма блоховских функций

$$\psi_i = \chi(\mathbf{r}) \exp 2\pi i \mathbf{k} \mathbf{r}, \quad (34)$$

где  $\mathbf{k}$  — волновой вектор электрона в обратной решетке. Решение уравнения Шредингера и выражается через функции Блоха. Это рассмотрение приводит к зонной теории электронов в кристалле, которая разбирается в гл. III этого тома. Зонная теория предсказывает разрешенные значения энергии свободных электронов в кристалле  $E(\mathbf{k})$ . Такой подход является общим, и он применим, разумеется, не только к случаю ковалентной связи, но также и металлической, и ионной.

Поведение электронов в кристалле, их взаимодействие с решеткой определяется их волновой природой, и при этом возникают явления в сущности те же, которые наблюдаются при дифракции электронов, направляемых на кристалл извне (т. 1, гл. IV, § 8). Собственные свободные электроны также испытывают отражения от плоскостей решетки, что приводит к фундаментальному следствию — не все значения энергий  $E(\mathbf{k}) = \hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2m$  оказываются возможными. Допустимые значения вектора  $\mathbf{k}$  ограничиваются в обратном пространстве многогранниками — зонами Бриллюэна (рис. 24). Как будет показано в гл. III, внутри них  $\mathbf{k}$  (а значит и  $E$ ) принимает практически непрерывный ряд значений (в действительности этих значений  $N$ , где  $N$  — число ячеек в объеме кристалла). Внутри зоны энергия представляет собой непрерывную функцию от  $\mathbf{k}$ . Математические методы, которые используются для решения уравнения Шредингера для кристалла, в значительной мере зависят от характера связи в рассматриваемом кристалле. Если связь электронов с атомами сильная, как в случае ионных и ковалентных кристаллов, то эти методы ближе к уже разбиравшимся методам анализа ковалентной связи в молекулах. В металлах же, когда часть электронов полностью обобществляется, становится возможным применять и другие подходы (см. п. 2.8). Во всех случаях можно представить потенциал решетки как сумму потенциалов атомов  $v(\mathbf{r}) = \sum v_a(\mathbf{r} + \mathbf{t})$ , причем взаимное перекрытие  $v_a$  и определяет в конечном счете характер распределения электронов связи между атомами. Далее потенциал также разлагают в ряд Фурье  $v(\mathbf{r}) = \sum v_{\mathbf{H}} \exp 2\pi i \mathbf{H} \mathbf{r}$  и получают

систему уравнений для функций  $\psi_i$  (34), коэффициентов Фурье потенциала  $v_{\mathbf{H}}$  и значений энергии  $E(\mathbf{k})$ . Существенным упрощающим обстоятельством служит то, что внутренние оболочки (атомные остовы) остаются неизменными, и могут быть исключены из рассмотрения, а важен лишь сравнительно медленно меняющийся потенциал на периферии атомов и между ними.

Расчет зонной структуры и волновых функций электронов в ковалентных кристаллах производится на основе описанных схем. Ввиду того, что ковалентная связь осуществляется электронами, локализованными на МО между парами соседних атомов, весьма хорошее описание ее можно получить на основе ССП-ЛКАО-МО-метода с разложением атомных функций по сферическим гармоникам вида (2). Совокупность электронов  $N$  атомов кристалла рассматривается как распределенная по  $2N$  двухцентровым орбиталям вида (30). Действительно, характеристики связи в одинарной тетраэдрической связи C—C в органической молекуле или в алмазе весьма близки. Аналогичные тетраэдрические связи возникают в кристаллах Si, Ge, в соединениях  $A^{IV}B^{IV}$ , причем в последних они уже носят донорно-акцепторный характер. Другие методы — так называемых ортогонализированных плоских волн — псевдопотенциала (см. п. 2.8), также позволяют рассчитывать характеристики ковалентной связи в кристаллах.

Для ковалентных кристаллов структура энергетических уровней такова, что энергия, необходимая для перевода электрона из полностью заполненной  $1s$ -полосы («валентной зоны») в свободную  $2s$ -полосу («зону проводимости»), велика. Эта энергия (ширина запрещенной зоны) составляет для алмаза 5,4 эв, для типичных полупроводников  $\sim 1$ —2 эв, (см. рис. 11). При этом определенным состояниям атомов ( $s$ ,  $p$  и т. д.) оказывается возможным сопоставить соответствующие энергетические зоны кристалла.

Рассмотрим в качестве примера расчет электронной плотности ковалентных кристаллов типа алмаза (Ge, Si, GaAs, ZnSe и др.), проведенный методом псевдопотенциалов (Walter, Cohen, 1971). После решения уравнения Шредингера находятся волновые функции  $\psi_{n,k}(\mathbf{r})$  валентных зон  $n$ , электронная плотность каждого состояния пропорциональна  $|\psi_{n,k}|^2$ , а полная электронная плотность равна  $e \sum |\psi_{n,k}|^2$  (см. формулу (38)). Для  $n = 1$  (и 2) валентная плотность сходна с  $s$ -состояниями свободных атомов (рис. 25, а), для  $n = 3$  (и 4) (рис. 25, б) — с  $p$ -состояниями. Суммарное распределение (рис. 25, в) отражает тетраэдрическое  $sp^3$ -состояние с повышенной плотности валентных электронов между атомами. Для GaAs и в большей степени для ZnSe выражена ионная составляющая связи. Так, для ZnSe первая зона — состояние с  $n = 1$  (рис. 25, г) — ясно описывает полную составляющую связи: соответствующий заряд сконцентрирован вокруг Se. Суммарное распределение валентной плотности ZnSe имеет и ковалентный «мостик» на связи аналогично Ge.

Примером применения этих методов для ионной структуры может служить расчет  $\rho(\mathbf{r})$  для кристалла MgO методом псевдопотенциалов (Зароченцев, Файн, 1975). Для нахождения блоховских функций и распределений  $\rho_n(\mathbf{r})$ , соответствующих четырем валентным зонам, использовались псевдопотенциалы, найденные из экспериментальной зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости от энергии. Как видно из рис. 25, д — з,  $\rho_n(\mathbf{r})$  валентных зон весьма похожи на распределение заряда в соответствующих атомных состояниях. Атом Mg согласно расчету использован практически полностью. Состояния O соответствуют  $s$ - и трем  $p$ -состояниям (напомним, что электронная плотность внутренних заполненных оболочек исключена). Заряд O составляет 0,9  $e$ .

Для оценки энергии и спловых констант ковалентных связей достаточно хорошее приближение дают полученные полуэмпирическим путем или аппроксимацией точных расчетов кривые потенциальной энергии взаимодействия  $u(r)$  вида, показанного на рис. 12. Силы притяжения удовлетворительно описываются выражением вида  $ar^{-m}$  ( $m = 4$ );

При уменьшении  $r$  и переходе через минимум резко возрастают короткодействующие силы отталкивания, обуславливаемые электростатическому отталкиванию ядер и электронных оболочек разных атомов, которое превышает притяжение ядер к электронам и обменную энергию [формула (26)]. Можно аппроксимировать отталкивание выражением  $br^{-m}$ , и тогда для ковалентных сил будут применимы формулы вида (15), (17) ( $m = 4$  и  $n = 6 \div 9$ ). Квантовомеханические расчеты потенциала отталкивания дают экспоненциальную зависимость, и тогда для ковалентных сил

$$u(r) = -ar^{-m} + c \exp(-\alpha r), \quad m = 4. \quad (35)$$

Из условия  $du/dr = 0$ , которое определяет равновесное расстояние  $r_p$  и энергию  $u_p = u(r_p)$ , найдем

$$u(r) = \frac{u_p}{m - \alpha r} \left( \frac{\alpha r_p^{m+1}}{r^m} + m \exp \alpha(r - r_p) \right). \quad (36)$$

Энергия ковалентных связей зависит от их порядка и в случае тройных и двойных связей является наиболее высокой из всех видов связей: например, в  $N_2$  (тройная связь) — 225 ккал/моль, в двойной связи  $C=C$  — 150 ккал/моль. В одинарных связях (или на единицу порядка связи) она составляет от 70—60 ккал/моль (для наиболее сильных связей) до 40—30 ккал/моль и менее (например, для  $F_2$  — 36 ккал/моль). Большей энергии связи соответствуют меньшие расстояния  $r_p$ . Константа  $\alpha$  может быть вычислена через вторую производную  $d^2u/dr^2$  в точке минимума. Для ковалентной связи эта производная велика; связь жесткая, она мало меняет свои характеристики, и в частности значение  $r_p$ , при переходе от молекул к кристаллу. Напомним, что даже у наиболее характерных ионных соединений имеется некая малая составляющая ковалентной связи. Аналогично, за исключением таких истинно ковалентных кристаллов, как, например, алмаз, в других ковалентных соединениях, построенных из атомов различных сортов, имеется полная составляющая связи. Например, в боразоне BN (структурном аналоге алмаза) уже имеет место перенос заряда от бора к азоту, то же относится к другому соединению со структурой этого типа — ZnS, где эффективные заряды оцениваются в 0,5—0,8  $e$ , и ZnSe, о котором мы уже говорили.

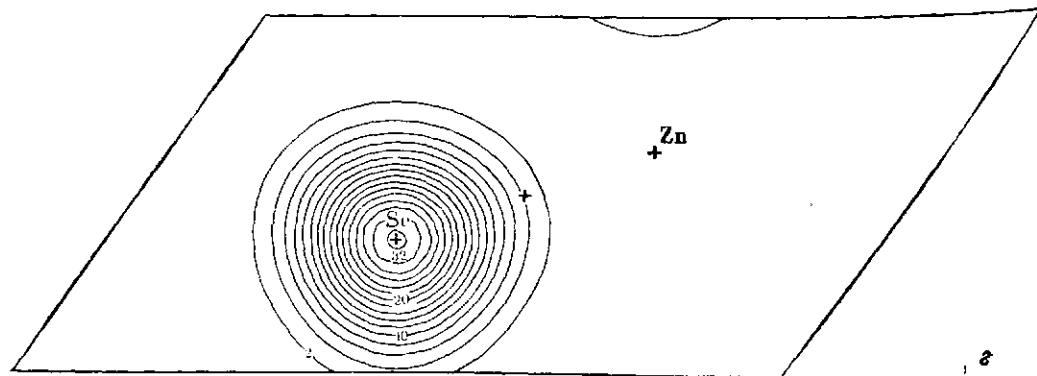
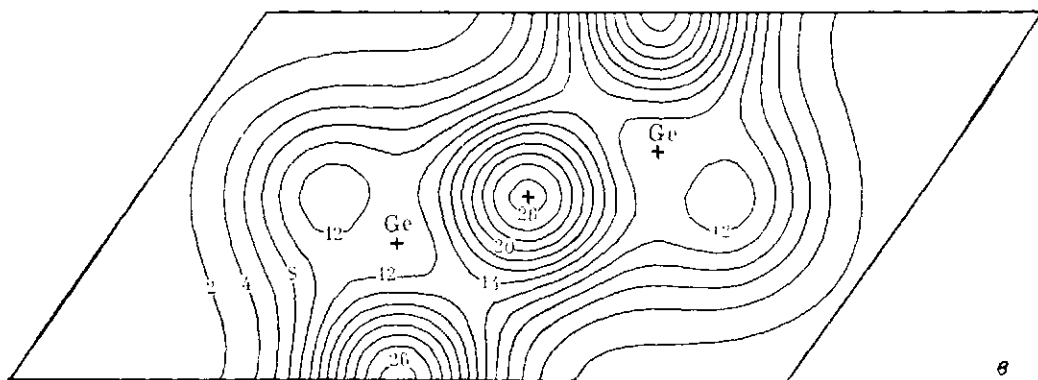
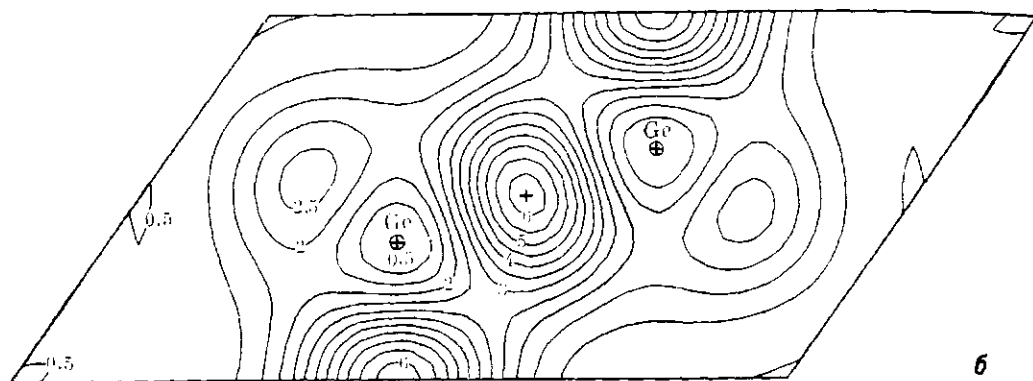
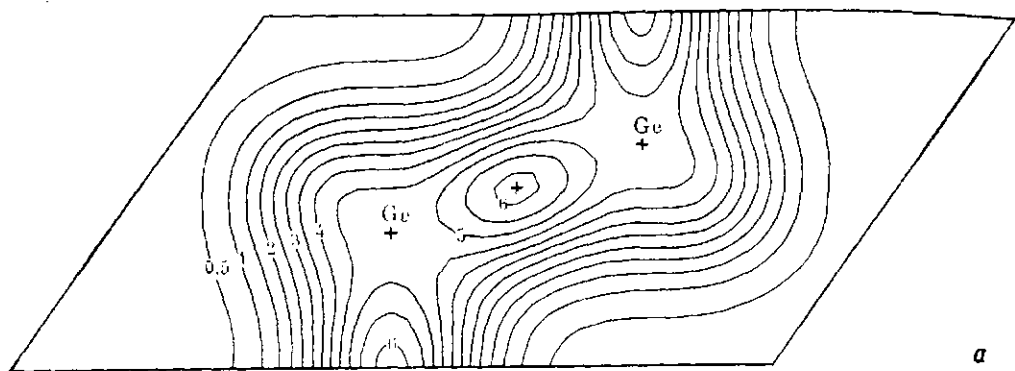
Такую частично ионную (и) и частично ковалентную (к) связи в рамках метода ВС можно описать волновой функцией

$$\Psi = a_{\text{и}}\Psi_{\text{и}} + a_{\text{к}}\Psi_{\text{к}}, \quad (37)$$

где степень ионности  $\epsilon = a_{\text{и}}^2/(a_{\text{и}}^2 + a_{\text{к}}^2)$ . Оценку степени ионности можно сделать и по теории МО-ЛКАО, и тогда она приводит к выражению (19).

Учет ионной составляющей легко сделать, добавив к выражению (35) первый член  $ar^{-1}$  из (14) — электростатическое притяжение, коэффициент  $a$  определяется эффективными зарядами.

Полуэмпирические формулы вида (35), (36) дают оценку энергии лишь в функции межатомного расстояния между связанными атомами. Между тем для ковалентной связи характерна также направленность связей. Направленность характеризуется соответствующей энергией деформации валентных углов. Возможны также повороты группировок, связанных одинарной связью, вокруг этой связи, что определяет долю так называемой торсионной энергии. Эти вклады в энергию учитываются соответствующими формулами; мы их рассмотрим ниже в гл. II, § 6.





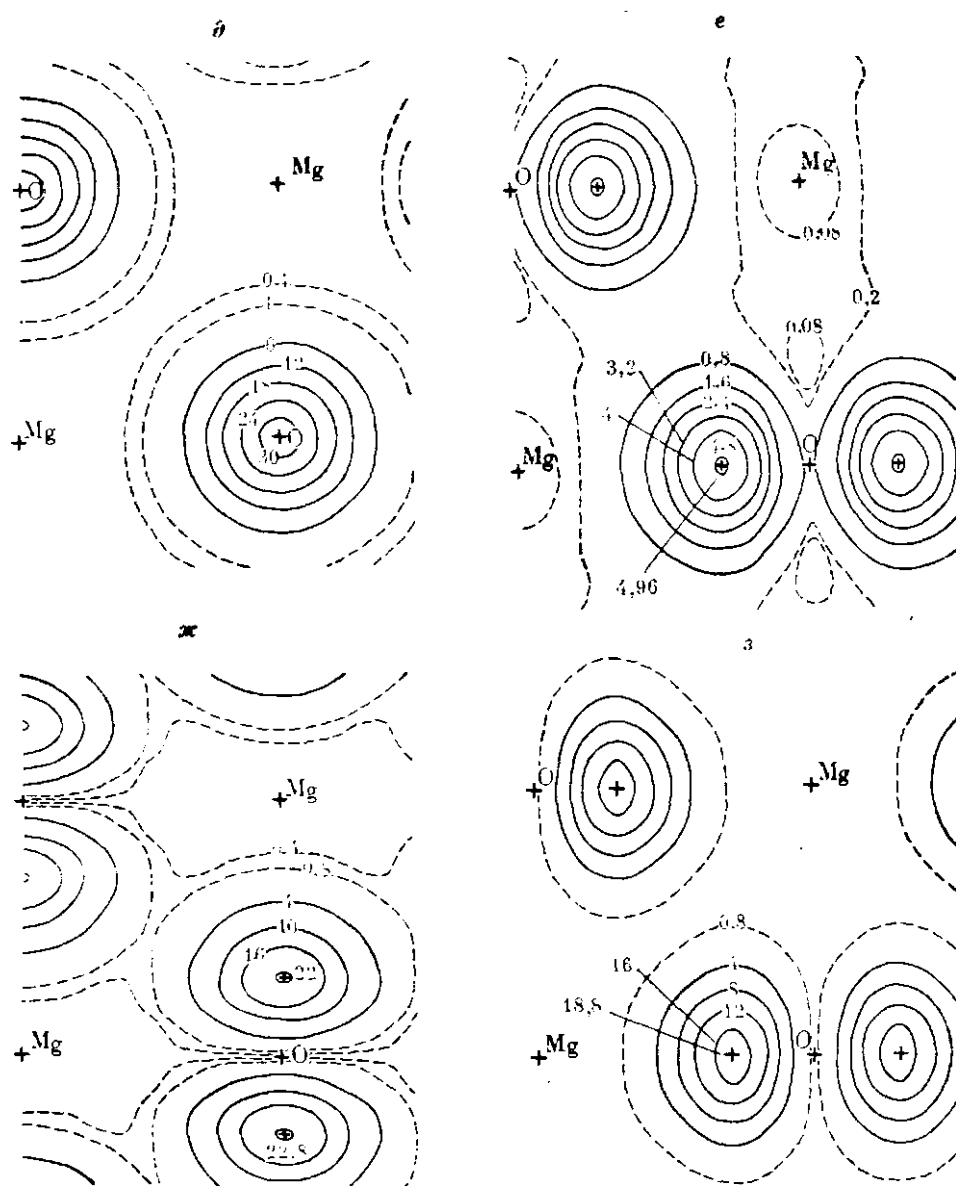


Рис. 25

Рассчитанное теоретически распределение валентной электронной плотности в проходящих через центры атомов плоскостях (110) кристаллов Ge (а, б, в) и ZnSe (г) и в плоскости (100) кристаллов MgO (д—з)

а — электронная плотность первой валентной зоны  $p_1$  (s-типа) Ge; б — электронная плотность третьей зоны  $p_3$  (p-типа) Ge; в — полная электронная плотность ( $sp^3$ -типа) Ge; г — электронная плотность первой зоны ZnSe, показывающая сдвиг заряда к Se (ионную составляющую связи) (Walter, Cohen, 1971); д — электронная плотность  $p_1$  MgO (s-типа); е —  $p_2$ , ж —  $p_3$ , з —  $p_4$  (все p-типа) (Зароченцев, Файн, 1975)

**2.7. Электронная плотность в ковалентной связи.** Электронная плотность любой системы — атома, молекулы или кристалла — описывается квадратом ее волновой функции  $|\Psi|^2$ . При описании с помощью ортогональных орбиталей  $\psi_i$  вида (6), (33) электронная плотность имеет вид

$$\rho(r) = e |\Psi|^2 = e \sum_{i=1}^N |\psi_i|^2. \quad (38)$$

Каждый атом представляет собой весьма концентрированный сгусток электронной плотности, подавляющая часть его электронов, а в том числе и значительная часть орбиталей электронов связи, находится в пределах пика сравнительно небольшого радиуса (рис. 9). Электронам, осуществляющим ковалентную связь, соответствует некоторая область волновой функции  $\Psi$  и отвечающее ей повышение значений электронной плотности между атомами, соответствующее интегралу перекрывания (32).

Рассмотрим в качестве примера структуру какого-либо элемента, например алмаза С, и подобно проведенному построению для NaCl (см. рис. 14), отложим от концов отрезка, соединяющего ближайшие атомы, навстречу другу другу радиальные функции  $D(r)$  [формула (7)] исходных атомов. Максимумы этих функций для внешних орбиталей обеих  $p$ -оболочек окажутся приблизительно в одном месте (рис. 26, а). (Напомним, что как мы уже говорили выше, это построение условно, оно показывает место наибольшего перекрывания волновых функций, но не действительный характер этого перекрывания). На суммарном распределении электронной плотности кристалла максимума  $\rho(r)$  на линии межатомной связи нет. Можно сказать только, что в случае образования ковалентной связи суммарная плотность электронов вдоль этой связи, т. е. на прямой, соединяющей связанные атомы, выше, чем на том же расстоянии от атома, но в другом, не соответствующем связи направлении. Она также выше, чем практически близкая к нулю электронная плотность между атомами в случае чисто ионной связи (рис. 13). В то же время, если исключить путем вычитания электронную плотность внутренних оболочек, то для распределения валентных электронов такой максимум наблюдается.

Это показывают как теоретические расчеты (рис. 25, б, в), так и экспериментальные данные, получаемые из прецизионных рентгенографических исследований с построением синтеза Фурье. Рассмотрим эти результаты. На

Р и с. 26

Электронная плотность одной ковалентной связи С—С

- а — перекрывание максимумов радиальной плотности валентных орбиталей атомов С;  
б — экспериментально найденное распределение электронной плотности по линии ковалентной связи С—С (кривая I) и в направлении «между связями» (кривая II)

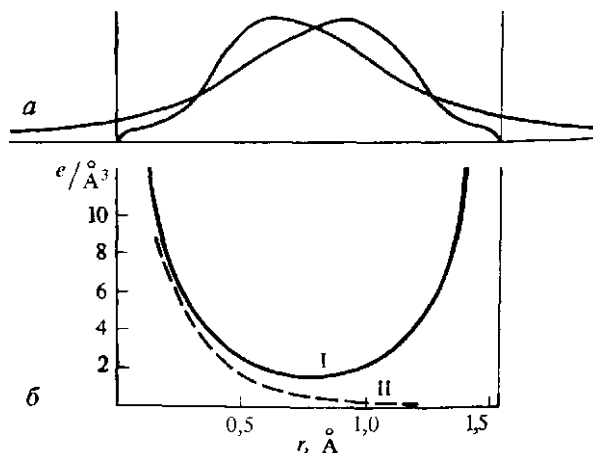
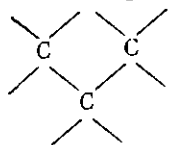


рис. 27, а показан трехмерный синтез Фурье электронной плотности классического представителя кристаллов с ковалентной связью — алмаза — по плоскости, проходящей через один из пронизывающих структуру рядов атомов



. Между атомами С имеются «мостики» повышенной плотности. Повышение  $\rho$  фиксируется максимумами разностной плотности (рис. 27, б).

Аналогичные очень точные данные для Si получены при помощи нахождения структурных амплитуд не из интенсивностей, а на основе маятникового решения динамической теории (см. т. 1, гл. IV, § 3). Стандартное отклонение значений  $\rho$  составляет  $0,007 \text{ e \AA}^{-3}$ . На рис. 27, в, г даны картины валентной разностной электронной плотности Si (вычтены электроны внутренних оболочек). Пики валентной плотности вытянуты вдоль линий связи и приблизительно цилиндрически-симметричны относительно нее. Высота их  $0,69 \text{ e \AA}^{-3}$  хорошо согласуется со значением теоретического расчета  $0,65 \text{ e \AA}^{-3}$ . На рис. 27, д, е показана деформационная разностная плотность (полностью вычтено сферически-симметричное распределение). Согласно этим данным, деформационная разностная электронная плотность связи Si—Si несколько меньше, чем связи С—С в алмазе. По этим и другим данным деформационная плотность  $\rho_{\text{деф}}$  одинарной связи в максимуме имеет значение  $0,3\text{--}0,4 \text{ e \AA}^{-3}$ . Суммарный заряд пика валентных электронов на связи по теоретическим данным составляет около  $0,1 \text{ e}$ .

В случае кратных связей электронная плотность, естественно, выше. На рис. 27, ж приведена валентная плотность связей между атомами углерода в графите ( $1s^2$ -электроны исключены). Эти связи гибридизированы, их порядок  $1\frac{1}{3}$ .

Такого же рода сведения получены в исследованиях структуры органических молекул в кристаллах при помощи комбинирования рентгеновских и нейтронографических данных (напомним, что последние дают точные позиционные параметры ядер и параметры анизотропных тепловых колебаний). Примеры даны на рис. 28 (см. также рис. 20). Так, при исследовании циануровой кислоты (рис. 28, а) разностный деформационный синтез хорошо выявляет максимумы, обязанные ковалентной связи, неподеленные электроны атомов О, отток электронов (отрицательная электронная плотность) от внешней части атомов Н. Те же особенности выступают на разностных валентном (рис. 28, б) и деформационном (рис. 28, в) синтезах дейтеро- $\alpha$ -глицилглицина (дейтерированный кристалл удобнее исследовать нейтронографически). Рис. 28, г, д, е представляют собой сечения разностных деформационных синтезов бутатриеновой группировки для представителя кумуленов — тетрафенил-бутатриена. Эксперимент проведен при  $100^\circ \text{ K}$ . Здесь интересны характеристики двойных связей С=С. Значения  $\rho_{\text{деф}}$  в их пиках  $0,9 \text{ e \AA}^{-3}$  для внутренней и  $0,75 \text{ e \AA}^{-3}$  для внешней связей, что, естественно, больше значений, характерных для одинарных связей. Сечения, перпендикулярные связям (проведенные через среднюю точку связи), являются эллиптическими, т. е. эти связи (в отличие от одинарных) не обладают цилиндрической симметрией. Заряд во внешней связи С=С удлинен вдоль нормали к плоскости бутатриена, а во внутренней — в этой плоскости. Это совпадает с предсказаниями классической теории  $\pi$ -электронов (ср. рис. 22, г) в кумуленовых системах.

Деформационные и валентные разностные синтезы позволяют также интегрированием по (положительному или отрицательному) пикам электронной

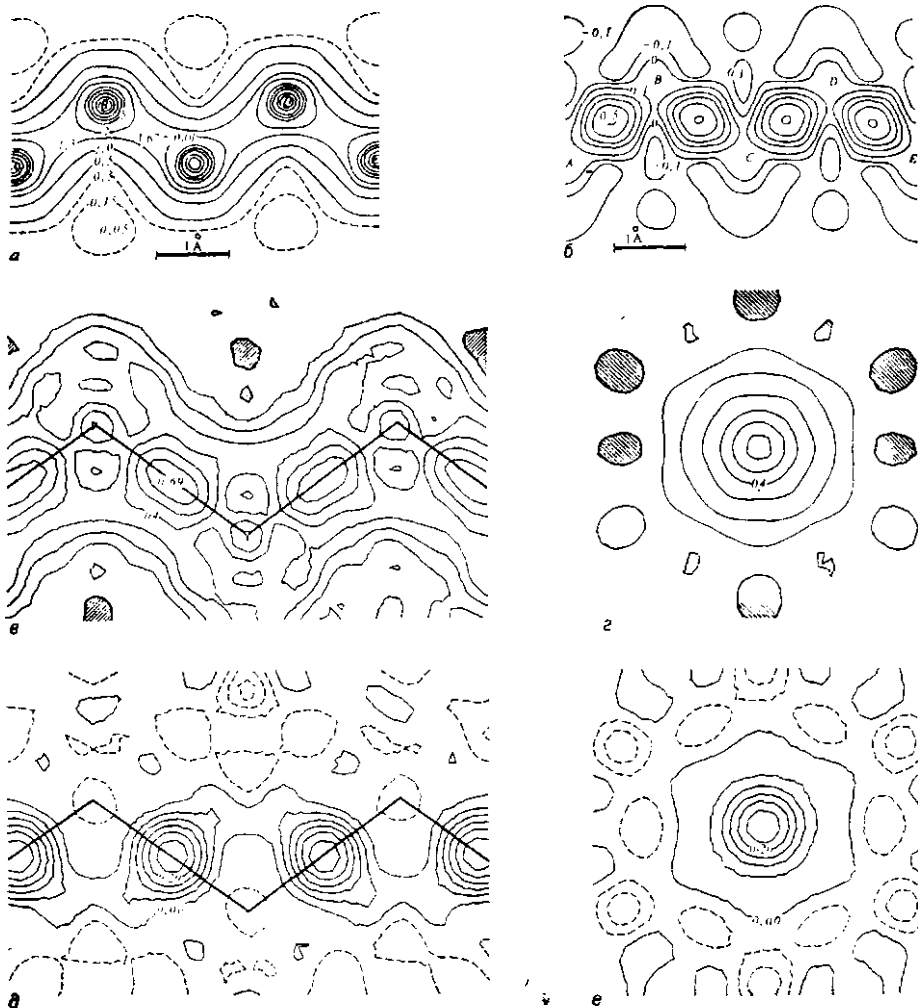
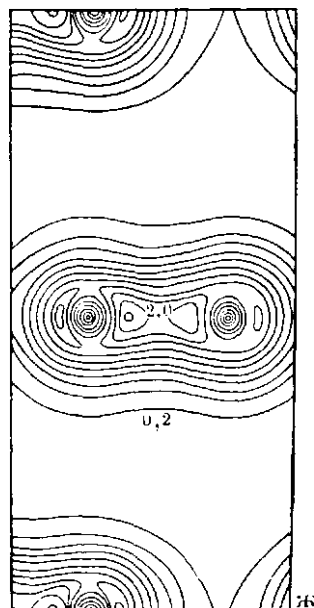
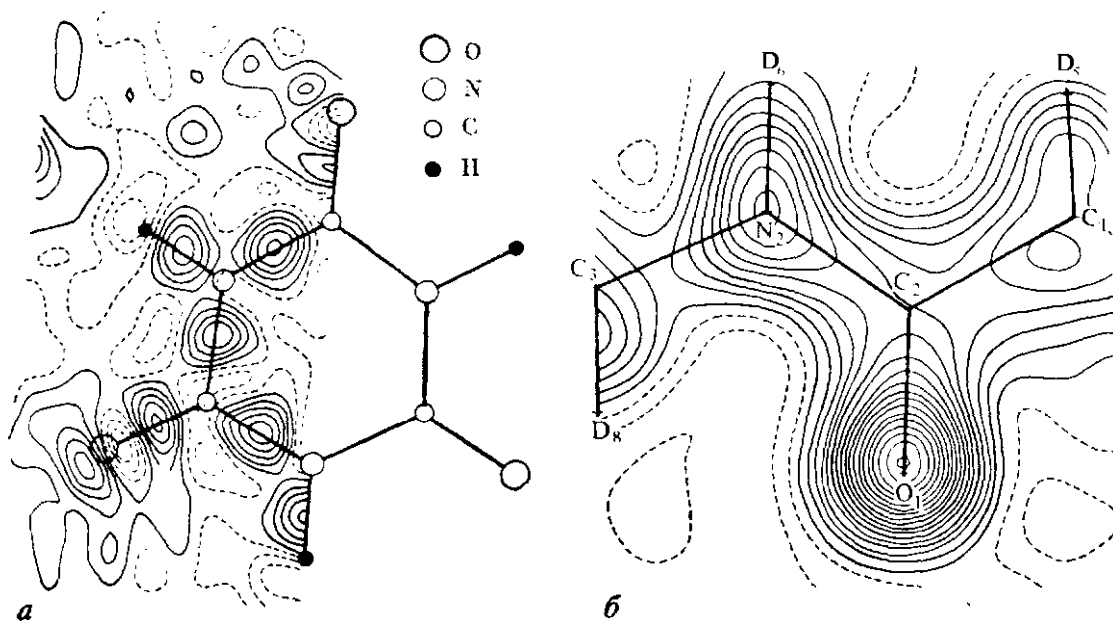


Рис. 27

Синтезы электронной плотности алмаза, кремния и графита

- а — сечение  $\rho(xyz)$  алмаза, проходящее через центры атомов С (высота пика  $17.4 \text{ e}/\text{\AA}^3$ );
- б — разностный деформационный синтез по тому же сечению (Brill, 1967);
- в, г — электронная плотность валентных электронов в кристалле Si по плоскости связей Si—Si (в) и перпендикулярно связи Si—Si посередине ее (г); изолинии проведены через  $0.1 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ;
- д, е — то же, для деформационной разностной плотности; изолинии проведены через  $0.05 \text{ e}/\text{\AA}^3$ , отрицательные изолинии — штриховые (Yang, Correns, 1974);
- ж — электронная плотность валентных электронов связи между атомами С в графите (вертикальное сечение пчелки) (Chen, Trusciano, Stewart, 1977). См. также рис. 39, а





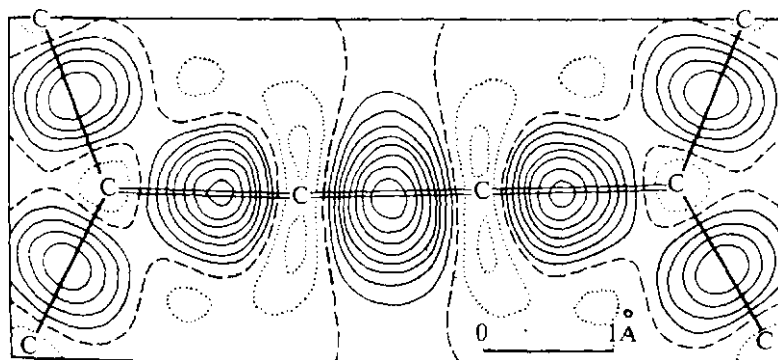
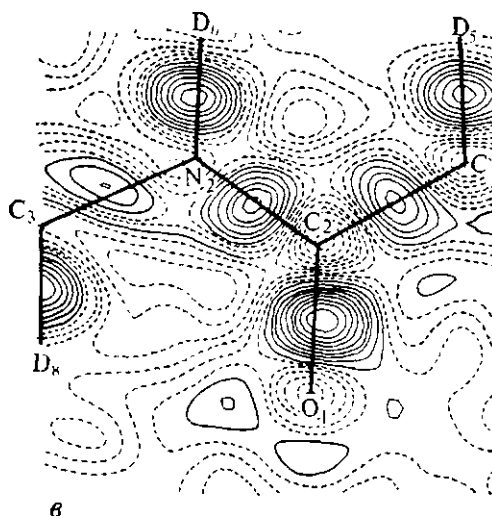
Р и с. 28

Разностные синтезы электронной плотности некоторых органических молекул, построенные на основании прецизионных рентгенографических и нейтрографических данных и теоретических расчетов распределения электронной плотности в свободных сферически-симметричных атомах

а — деформационная плотность  $\rho_{\text{д.ф}}$  пирувовой кислоты (Correns, Vos, 1971);

б, в — валентная  $\rho_{\text{вал}}$  и деформационная  $\rho_{\text{д.ф}}$  плотности в пептидной группировке дейтерированного  $\alpha$ -глицилглицина (Griffin, Correns, 1975);

г — е — деформационная плотность бутатриеновой группировки в тетрафенил-бутатриене — в плоскости группировки (г) и перпендикулярно внешней (в) и внутренней (е) связи C—C (Berkovitch-Yellin, Leiserowitz, 1975)



2

плотности, расположенному на месте вычитаемого атома, установить его заряд. Оказывается, что некоторое перераспределение заряда в молекуле от атома к атому почти всегда имеет место. Так, в молекуле дейтеро- $\alpha$ -глицилглицина  $O_2CCD_2NDCOCD_2ND_3$  атомы O имеют отрицательный заряд около  $-0,5 e$ , N — около  $-0,4 e$ , у атомов C, связанных с O, положительный заряд  $+0,3$  —  $+0,4 e$ , связанных с D — слабый отрицательный  $-0,1 e$ , все атомы D заряжены положительно  $+0,1$  —  $+0,3 e$ . Аналогично интегрированием по соответствующим пикам можно установить суммарный заряд электронов связи.

На основании прецизионных рентгенографических данных развиваются методы параметрического описания найденного экспериментально электронного распределения валентно-связанных атомов в различных системах. Один из таких подходов — разложение  $\rho$  по набору базисных функций  $\varphi$

$$\rho(xyz) = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \varphi_{\mu} \varphi_{\nu}^* \quad (39)$$

и нахождение коэффициентов  $P_{\mu\nu}$ . В качестве базисных функций можно выбирать слейтеровские или гауссовы ортонормированные орбитали, как и в (33), учитывают также анизотропное тепловое движение. На основе такого описания с учетом симметрии системы можно далее подсчитывать заселение электронами  $q(A)$  атомов и  $q(AB)$  связей между атомами, сравнивать полученные данные с предсказаниями теории. При этом наблюдаются как совпадения отдельных результатов с теоретическими, так иногда и расхождения, например, в форме и распределении областей электронной плотности, соответствующих неподеленным парам.

**2.8. Металлическая связь.** В ковалентной связи происходит суперпозиция и некоторое перераспределение электронов внешних оболочек атомов, причем орбитали этих электронов в основном локализованы между парами соседних атомов. При этом дискретные энергетические уровни атомов заменяются и образуют в кристалле квазипрерывную заполненную полосу.

Природа металлической связи та же, что и ковалентной, а именно обобществление внешних электронов, однако характер локализации этих электронов оказывается иным. У атомов металлов внешняя орбита заполнена небольшим количеством электронов, энергия ионизации отрыва внешних электронов  $I^+$ , которую можно рассматривать как меру стабильности орбиты, невелика (см. табл. 2). Чаще всего это сферически-симметричная  $s$ -орбита, сравнительно протяженная. При сближении металлических атомов и образовании кристаллов металлов или сплавов эти орбиты оказываются перекрывающимися с большим числом таких же соседних орбит, например в металлах с границентрированной кубической решеткой — с 12-ю (рис. 29). Поэтому представление о локализации внешних электронов вблизи данного атома или между парами атомов теряет смысл, и вся система их, описываемая общей для всего кристалла волновой функцией  $\Psi$ , характеризуется приблизительно равномерным значением ее в пространстве между атомами. Это соответствует и классическим представлениям электронной теории о наличии в металлах «газа» свободных электронов.

Как уже говорилось в п. 2,6, методы расчета металлической связи основаны на зонной теории. В металлах электроны имеют возможность свободно переходить в непосредственно примыкающие к заполненным уровням свободные уровни, что и обуславливает металлические свойства. Поскольку зона полностью не заполнена, то поверхность векторов  $k$ , соответствующая максимальной энергии, называемая поверхностью Ферми, не касается граней зоны

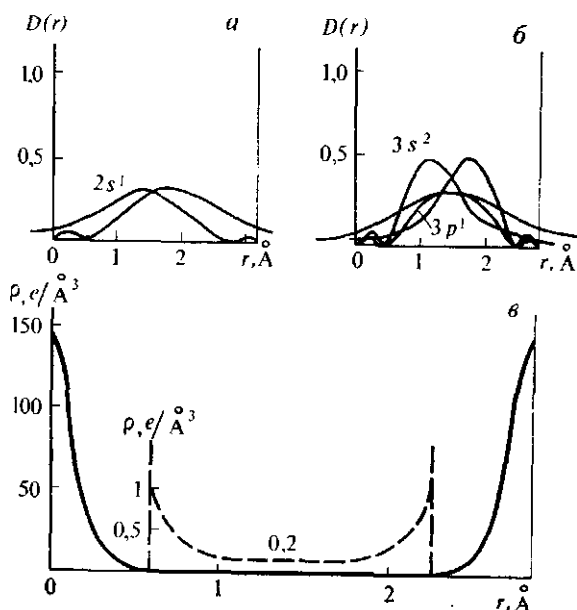


Рис. 29  
Распределение электронной плотности в структуре металлов

Перекрывание радиальных функций внешних электронов в Li (а) и Al (б). Экспериментально найденное распределение электронной плотности в алюминии (а) по линии Al—Al (штриховая кривая, относящаяся к периферии атомов, дана в увеличенном масштабе)

Бриллюэна или образует в периодическом обратном пространстве «каналы» (см. подробнее гл. III).

В методах расчета решеток металлов используют различные модели. Поскольку общими для атомов решетки металлов являются только внешние электроны, решать задачу, например для щелочных металлов, можно представляя потенциал решетки как сумму потенциалов ионных остатков с оболочкой благородного газа, в поле которых движутся электроны проводимости (одноэлектронное приближение). Если разбить весь объем решетки на равные многогранники Дирихле (см. т. 1, гл. II, рис. 111), окружающие данный атом (такое построение для металлов называется разбиением на ячейки Вигнера — Зейтца (т. 1, гл. II, § 8)), то можно принять, что внутри них в пределах заполненной оболочки остова потенциал сферически-симметричен, а вне оболочек меняется мало, являясь практически постоянным. «Сшивая» решения на границах оболочек многогранников, можно найти общее решение.

В одноэлектронном приближении пренебрегают взаимодействием, обусловленным кулоновским отталкиванием между свободными электронами. Существует ряд методов, позволяющих учесть и эти эффекты, а также обменное взаимодействие и спиновые эффекты. В итоге в расчете на один атом металла можно получить упрощенные выражения для энергии вида

$$u(r) = -\frac{a}{r} + \frac{b_1}{r^2} + \frac{b_2}{r^3} + b_3, \quad (40)$$

где константы вычисляются теоретически или полуэмпирически из данных по сжимаемости и т. д. Выражение (40) с первыми двумя членами можно получить и из классических представлений о взаимодействии отрицательно заряженного газа с положительными ионными остовами. Кривые энергии для щелочных металлов, полученные при помощи квантовомеханических расчетов, даны на рис. 30. Важно подчеркнуть, что ввиду коллективного характера взаимодействия эти кривые справедливы только для кристалла, они не описывают взаимодействия между парой атомов, например в «молекуле»  $\text{Me}_2$ .

Физическим же содержанием сил сцепления в структуре металла оказывается то, что возникающее в ней распределение потенциала позволяет внешним электронам занять более низкие энергетические уровни, чем в свободных атомах.

В случае металлов с несколькими электронами на внешней оболочке характер взаимодействия усложняется, поскольку не все эти электроны являются свободными, т. е. не все уходят в зону проводимости. Поэтому определенную составляющую в силы сцепления вносит и ковалентное взаимодействие. Чисто металлическая связь является ненаправленной, т. е. она сферически-симметрична, в соответствии с чем многие структуры металлов, например Na, K и ряда других, являются кубическими плотноупакованными. В то же время для многих металлов проявляются эффекты направленности: они имеют кубическую объемноцентрированную или гексагональную структуру.

Квантовомеханические расчеты здесь весьма сложны и сделаны лишь в нескольких случаях. В таких расчетах для многовалентных металлов используют метод псевдопотенциалов. В этом методе вместо истинной волновой функции, которая должна быть ортогональной со всеми волновыми функциями электронов на внутренних оболочках и поэтому имеет сложный осциллирующий вид в пределах ионных остовов металла, вычисляется так называемая псевдоволновая функция, совпадающая с истинной волновой функцией вне ионных остовов, но остающаяся гладкой внутри последних. Уравнение, определяющее псевдоволновую функцию, получается из обычного уравнения Шредингера заменой в нем локального истинного потенциала на нелокальный псевдопотенциал, включающий в себя, кроме члена, отвечающего притяжению, слагаемое, описывающее эффективное отталкивание электронов проводимости от ионных остовов. Для приближенного вычисления энергии взаимодействия и других характеристик металлов можно пользоваться и формулами вида (40).

Рентгенографические исследования хорошо подтверждают наличие непрерывно распределенной постоянной электронной плотности в решетке металла и ионизацию атомных остовов. Электронная плотность ионизированного металлического атома сферически-симметрична. Средняя электронная плотность в межатомном пространстве постоянна и составляет около  $0.15-0.20 \text{ e} \text{ \AA}^{-3}$ . Найденные значения числа электронов в атомах для некоторых металлов таковы: Mg 10,4, Al 10,2, Fe 23, Cr 20, что приблизительно соответствует ионизации, равной валентности металла.

Отметим в заключение, что три основных разобранных типа «сильной» связи — ионная, ковалентная, металлическая — близки по величине энергии и характерны для них межатомным расстояниям. Ниже (в § 4 этой главы) мы еще вернемся к причинам этой близости. Напомним также еще раз, что во многих соединениях связь носит промежуточный характер. Это относится, например, к столь важному классу соединений, как полупроводниковые, которые образуются такими элементами, как P, S, Ge, Si, Ga, As, Se, Sb, Te и др. Связь в них нельзя отнести к одному определенному типу: она имеет признаки и ковалентной, и металлической связи, а иногда и ионной.

Во всех этих рассуждениях нужно все время иметь в виду, что та или иная химическая связь в том или ином соединении есть вполне определенное и единое состояние внешних электронов данной многоатомной системы, а разбиение ее на некоторые составляющие в значительной мере условно.

Нужно также отметить, что многие вещества, являющиеся в обычных условиях изоляторами или полупроводниками, при повышении давления испытывают фазовые переходы и приобретают металлические свойства; при этом и связь в них приобретает металлический характер. Это естественно, ибо при-



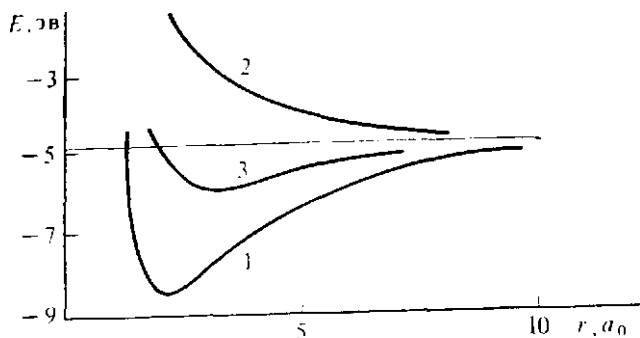


Рис. 30

Кривые энергии решетки металлического натрия

1 — энергии взаимодействия свободного электрона с  $\text{Na}^+$ ;

2 — кинетическая энергия электронов;

3 — суммарная энергия

нудительное сближение атомов в результате внешнего давления усиливает перекрывание внешних оболочек, а значит и обобществление электронов. при этом изменяется и энергетический спектр — зоны смыкаются. Так,  $\text{Te}$  становится металлом при  $\sim 40$  кбар,  $\text{Ge}$  — при 160 кбар,  $\text{InSb}$  — при 20 кбар. Интересна проблема металлического водорода, в который по теоретическим оценкам может перейти обычный молекулярный водород  $\text{H}_2$  при давлениях около 2 мбар. Существуют предположения, что эта фаза может оказаться метастабильной, т. е. оставаться металлической и после снятия давления, и будет, кроме того, сверхпроводящей. Имеются гипотезы, что в зависимости от конкретного строения энергетического спектра в отдельных случаях (например, для  $\text{Ni}$ ) повышение давления может привести, наоборот, к потере металлических свойств.

**2.9. Слабая (ван-дер-ваальсова) связь.** Благородные газы, атомы которых обладают замкнутыми оболочками, кристаллизуются при низких температурах в высокосимметричные структуры. Органические молекулы, система сильных (ковалентных) связей внутри которых полностью насыщена, также образуют кристаллы. Ряд физических характеристик (температуры плавления, механические свойства и др.) показывает, что связи между частицами во всех таких кристаллах слабые. Ближайшие же расстояния между валентно не связанными атомами, т. е. атомами «соприкасающихся» соседних молекул или атомами благородных газов, как показывают рентгенографические данные, значительно, в полтора-два раза, превышают «короткие» расстояния сильных связей. Силы притяжения, действующие здесь, чаще всего называют ван-дер-ваальсовыми, поскольку они объясняют поправку на притяжение молекул в уравнении Ван-дер-Ваальса для состояния газов.

Если молекулы обладают постоянным электрическим моментом  $\mu$ , то одной из составляющих этих сил является классическое диполь-дипольное взаимодействие. Его уменьшает тепловое движение, расстраивающее ориентацию диполей. Энергия такого взаимодействия определяется выражением

$$u_1(r) = -\frac{2}{3} \mu^4 r^{-6} \frac{1}{kT}. \quad (44)$$

Этот эффект называют ориентационным. Естественно, что доля его в межмолекулярных взаимодействиях велика лишь для молекул с большим  $\mu$ , например для  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ .

Некоторый вклад в межмолекулярное взаимодействие дает и другой, так называемый индукционный эффект, который учитывает возможность поляризации молекул друг другом, т. е. возможность наведения диполей.

Соответствующая энергия также пропорциональна  $r^{-6}$ :

$$u_2(r) = -2\alpha\mu^2r^{-6}, \quad (42)$$

где  $\alpha$  — поляризуемость.

Основная составляющая межмолекулярных сил — это так называемое дисперсионное взаимодействие между нейтральными атомами или молекулами, полностью объясняющее, в частности, притяжение между атомами благородных газов. Это взаимодействие возникает из-за наличия в атомах мгновенных диполей, наводимых движущимися электронами соседних атомов, и его можно рассчитать квантовомеханически. Согласно Ф. Лондону, для его нахождения следует принять во внимание как основные  $\psi_0$ ,  $\varphi_0$ , так и возбужденные  $\psi_n$ ,  $\varphi_n$  состояния сближающихся атомов. При этом, поскольку атомы находятся далеко и перекрываются только дальние области волновых функций, обменом можно пренебречь и на основе второго приближения теории возмущений получить, что

$$u_3(r) = -Kr^{-6}, \quad K = \frac{3\hbar}{2} \frac{\nu_1\nu_2}{\nu_1 + \nu_2} \alpha_1\alpha_2. \quad (43)$$

Здесь  $K$  выражено через поляризуемости  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  и характеристические частоты  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  возбуждения атомов, те же самые, которые ответственны за дисперсию света. При учете не только дипольного, но и мультипольного взаимодействия появляются также члены с  $r^{-8}$ ,  $r^{-10}$ . Принимают во внимание и нулевую энергию. Потенциал отталкивания молекул или ионов выражается экспоненциальной функцией.

В итоге для описания взаимодействия атомов соседних молекул оказывается справедливой формула

$$u(r) = u_1 + u_2 + u_3 + c \exp(-ar) = -ar^{-6} + c \exp(-ar), \quad (44)$$

такая же, как (35), но с  $m = 6$  и другими  $a$ ,  $c$ ,  $\alpha$ . Например, для взаимодействий атомов углерода  $C$  значение  $a = 358$  ккал/моль,  $c = 4,2 \cdot 10^4$  ккал/моль,  $\alpha = 3,58 \text{ \AA}^{-1}$ . Доля трех составляющих в энергии межмолекулярной связи зависит от дипольного момента  $\mu$  и поляризуемости  $\alpha$  молекул. Например, для  $H_2O$   $u_1 = 190$ ,  $u_2 = 10,0$ ,  $u_3 = 93,0$  (эрг  $10^{-60}$ ), для  $CO$   $u_1 = 0,003$ ,  $u_2 = 0,05$ ,  $u_3 = 67,5$ . Таким образом, для молекул с малым дипольным моментом или без него, а к таковым относится подавляющее большинство молекул органических соединений, энергия межмолекулярного взаимодействия практически полностью обязана дисперсионным силам. Формулу (44) можно переписать в виде (36), введя в нее равновесные расстояния  $r_p$  и энергию  $u_p$ . Характерные расстояния  $r_p$  для ван-дер-ваальсовых сил 3—4 Å. В то же время отталкивательный экспоненциальный член в (44) дает достаточно быстро растущую левую ветвь кривой энергии взаимодействия (рис. 12, кривая  $II$ ), так что сближение и валентно-несвязанных атомов резко ограничено. Это позволяет ввести концепцию межмолекулярных радиусов (см. § 4).

Ван-дер-ваальсовы силы межмолекулярного взаимодействия значительно слабее сил ковалентной, ионной и металлической связей. Их можно назвать силами слабого (иногда говорят — остаточного) взаимодействия в противоположность трем типам сильной связи. Эти силы быстро убывают с расстоянием, минимум выражения (44) неглубокий и менее резко выражен, чем для сильных взаимодействий (см. рис. 12). Поэтому расстояние между валентно-несвязанными атомами в кристаллических структурах имеют (для данной пары атомов) несколько больший разброс, чем в случае сильных связей.

**2.10. Водородная связь.** Известна еще одна разновидность сил связи — так называемая водородная связь. Она образуется между атомами  $H$ , входящими в ковалентные группировки  $NH$  или  $OH$ , и электроотрицательными атомами  $N$ ,  $O$ ,  $F$ ,  $Cl$  или  $S$ , что схематически записывается как  $AH \cdots B$ .

Локализация атомов  $H$  производится достаточно уверенно всеми тремя дифракционными методами (рис. 31—33). Электронографически фиксируется максимум потенциала, соответствующий положению ядра. По значению потенциала, который возрастает, если уменьшается число электронов в оболочке, можно судить о некоторой положительной ионизации атома  $H$  в  $H$ -связи (рис. 31). Нейтронографически определяют положение протона (или дейтерия) и его тепловое движение (рис. 32). Рентгенографически на разностных синтетах электронной плотности определяют положение электронного облака  $H$ . Если вычитают пики всех атомов, кроме  $H$  (рис. 33, см. также ниже рис. 141), то обычно оказывается, что максимум электронной плотности не совпадает с положением протона, а сдвинут в сторону атома, с которым  $H$  образует ковалентную связь. Так, по спектроскопическим и нейтронографическим данным расстояние  $C-H$  составляет 1,09 Å,  $N-H$  — около 1,00 Å, а максимум пика электронной плотности расположен на 0,1—0,2 Å ближе. Сдвиг максимума  $\rho_H$  объясняется анизотропией теплового движения и ионизацией атома  $H$ , особенно когда он участвует в водородной связи. В этом случае обращенная «наружу» часть атома  $H$  действительно имеет пониженную электронную плотность. То же обнаруживают и деформационные разностные синтезы Фурье с вычитанием сферически-симметричной электронной плотности атома  $H$  (см. рис. 28). На деформационном синтезе это выражается в том, что эта внешняя область имеет отрицательные значения разностной плотности.

За счет  $H$ -связей молекулы в жидкостях и газах нередко образуют димеры, а в кристаллах также и цепочки (рис. 31), или двумерные и трехмерные сетки — последние наблюдаются, например, в структуре льда (рис. 34). Расстояние  $A-H$  составляет около 1,00 Å. Водородная связь — направленная, атом  $B$  лежит приблизительно на продолжении ковалентной связи  $A-H$ , отклоняясь от этой прямой не более чем на  $20^\circ$ .

Расстояния в связях  $NH \cdots N$  и  $NH \cdots O$  колеблются в пределах 2,7—3,0 Å. Связи  $OH \cdots O$  подразделяются на короткие — 2,45—2,6 Å и длинные — до 2,9 Å. В гидратах фторидов металлов по рентгеновским данным расстояния  $O-H$  лежат в пределах 0,7—1,0 Å, а расстояния  $OH \cdots F$  — 2,50—2,90 Å. Отсюда видно, что эти расстояния, как правило, короче, чем при ван-дер-ваальсовом взаимодействии между атомами  $A$  и  $B$ , и заведомо короче ван-дер-ваальсовых контактов  $H$  и  $B$ . Энергия водородных связей несколько выше (т. е. они прочнее), чем энергия слабого межмолекулярного взаимодействия, она составляет около 5—10 ккал/моль. Основные черты водородной связи  $AH \cdots B$  можно объяснить, если принять, что атом  $H$  в группировке  $AH$  частично ионизирован. По различным данным, в том числе рентгенографическим и электронографическим, он содержит от 0,5 до 0,85  $e$ . Это способствует притягиванию его к электроотрицательным атомам. В структуре льда и других структурах со связями вида  $AH \cdots O$  протон направлен к местам повышенной концентрации электронов атома  $O$ , т. е. к его неподеленным электронным парам. Это непосредственно выявляется на деформационных разностных синтетах электронной плотности (см. рис. 20, 33). В то же время имеет место и квантовомеханический эффект перекрывания внешних частей орбиталей атомов  $H$  и  $B$ . На ионный характер водородной связи указывает и тот факт, что образующие ее молекулы или группировки, как правило, обладают дипольным мо-

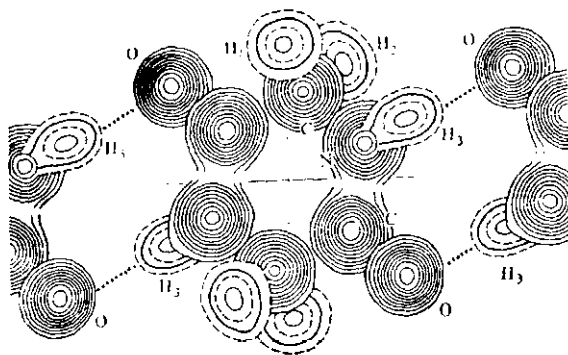


**Рис. 31**  
Синтез Фурье потенциала diketопиперазина, построенный по электроотрицательным данным, показывающий цепочки молекул, связанных в кристалле водородными связями

Сплошные изолинии проведены через 15 в, штриховые — через 7,5 в. Потенциалы атомов  $H_1$  и  $H_2$  группировки  $CH_2$  32 и 33 в, атома  $H_3$  группировки  $NH$ , участвующей в водородной связи  $NH-O$ , 36 в, что указывает на его ионизацию (Вайнштейн, 1954)

**Рис. 32**  
Синтез Фурье ядерной плотности  $BeSO_4 \cdot 4H_2O$

Изолинии проведены через  $0,46 \text{ см} \cdot 10^{-12} \text{ \AA}^{-3}$ . Указаны координаты  $z$  ядер. (Sikka, Chidambaram, 1969)

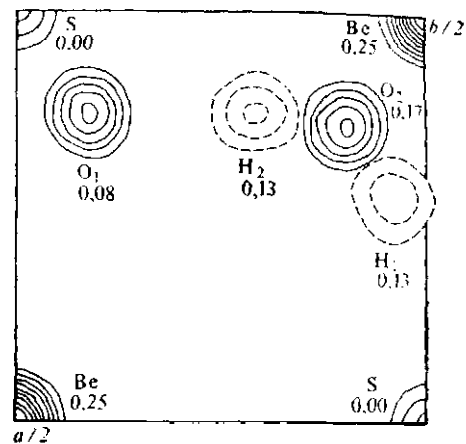


**Рис. 32.**

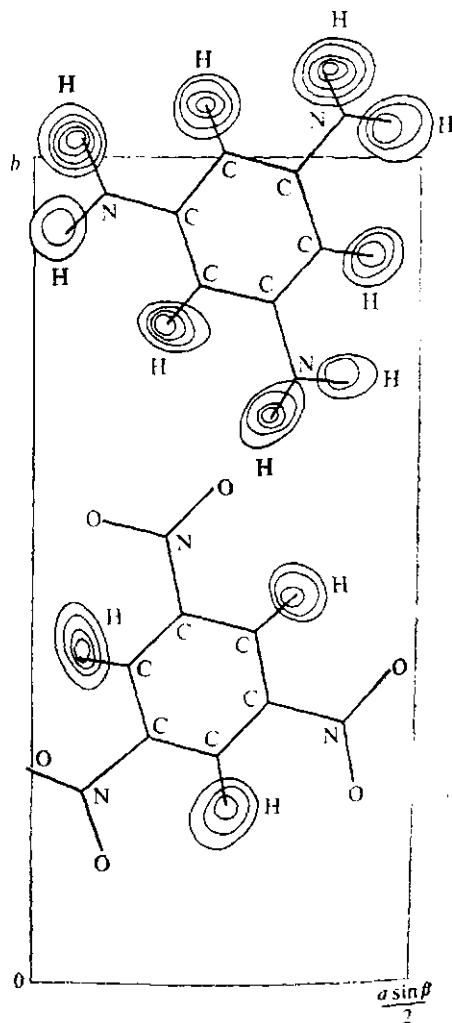


**Рис. 33**  
Разностный трехмерный синтез электронной плотности для 1 : 1 комплекса  $\alpha$ -тринитробензола и  $\alpha$ -триаминбензола; показана электронная плотность атомов водорода (Iwasaki, Saito, 1970)

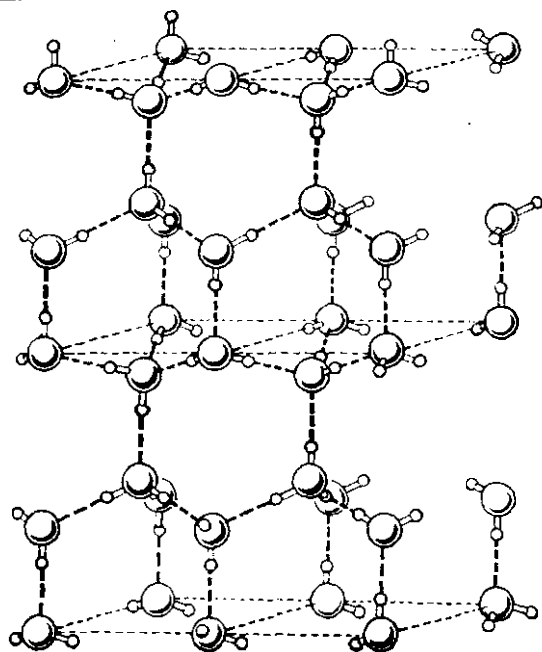


Рис. 34

## Структура льда

Водородные связи  $\text{OH}\cdots\text{O}$  тетраэдрические, атомы H одной молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  направлены к неподеленным электронным парам атома O других молекул  $\text{H}_2\text{O}$  (ср. рис. 19)

ментом. С этим, в частности, связывают сегнетоэлектрические свойства некоторых соединений с водородными связями.

Точные нейтронографические определения показали, что чем короче (сильнее) связь  $\text{A}-\text{H}$ , тем длиннее (слабее) водородная связь  $\text{A}-\text{H}\cdots\text{B}$  (рис. 35). Водородные связи определяют структуру и свойства многих неорганических соединений — воды, кристаллогидратов, аммиакатов и ряда других. Так, структура льда (рис. 34) задается «угловым» расположением атомов H в молекуле воды под углом  $\sim 109^\circ$ , близким к тетраэдрическому. Здесь вследствие равноценности положений  $\text{OH}\cdots\text{O}$  и  $\text{O}\cdots\text{HO}$  происходят непрерывные перескоки H, оба положения заселены статистически с весом  $1/2$ . Аналогичный эффект имеет место в структуре  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ : обе потенциальные ямы между атомами равноценны, но при понижении температуры атом H останавливается в одной из них. В соединении  $\text{KHF}_2$  образуется сильная водородная связь  $\text{F}-\text{H}-\text{F}$  с расстоянием 2,26 Å, в этом случае две ямы сливаются и атом H находится посередине между двумя атомами F, совершая, однако, сильные колебания вдоль вытянутой потенциальной ямы.

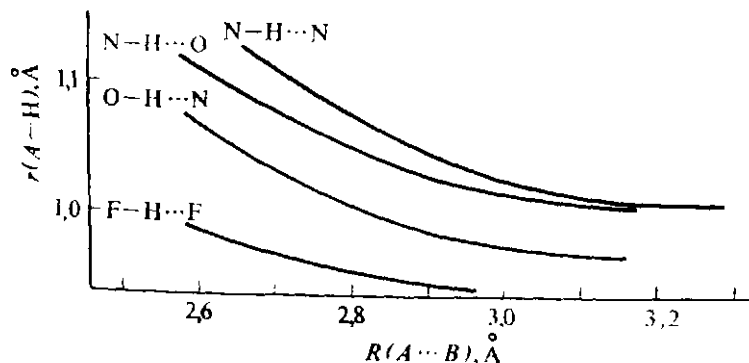


Рис. 35

Зависимость между длиной связи  $\text{A}-\text{H}$  и длиной водородной связи  $\text{A}-\text{H}\cdots\text{B}$

Важную роль водородные связи играют во многих органических соединениях, а в молекулах живой природы — белках, нуклеиновых кислотах — они определяют многие важнейшие черты их строения и функций (см. гл. II, § 9).

**2.14. Магнитное упорядочение.** До сих пор рассматривались различные силы химической связи между атомами, которые приводят к образованию кристаллической структуры. Однако есть еще один тип взаимодействия, присущий атомам, обладающим магнитным моментом, и приводящий к дополнительному взаимодействию между ними. Вследствие этого, кроме упорядоченного периодического расположения атомов, в некоторых кристаллических структурах наблюдается порядок иного рода — правильная, закономерная ориентация магнитных моментов атомов. Результирующий магнитный момент электронной оболочки атома зависит от ее строения и наличия нескомпенсированных спинов электронов. Таким моментом обладают атомы металлов группы железа — Fe, Co и Ni — с нескомпенсированной  $3d$ -оболочкой, а также атомы редкоземельных элементов — Gd, Dy, Tb, Ho и др. — с нескомпенсированной  $4f$ -оболочкой.

Средняя по времени функция электронной плотности  $\rho$  ( $x, y, z$ ) является скалярной функцией координат. Магнитный момент атома описывается аксиальным вектором, или, что то же, эквивалентным ему кольцевым элементарным током, плоскости которого перпендикулярен указанный вектор. Симметрия аксиального вектора  $\propto m$  (рис. 36). Таким образом, распределение в пространстве магнитного момента есть векторная функция координат  $\mathbf{j}$  ( $x, y, z$ ). Описание магнитной структуры кристалла включает в себя, следовательно, дополнительно к функции электронной плотности еще и распределение магнитных моментов тех атомов, у которых такой момент имеется. Обычно достаточно указать ориентацию векторов  $\mathbf{j}_i(\mathbf{r})$  относительно центров каждого из таких атомов. Нейтроннографически можно найти распределение электронов с нескомпенсированным спином — так называемую спиновую плотность (см. т. 1, гл. IV, рис. 262).

Природа спиновых взаимодействий, приводящих к взаимной закономерной ориентации магнитных моментов, является квантовомеханической. Из примера расчета молекулы водорода (24)–(27) видно, что существенным компонентом, определяющим энергию связи, является обменный интеграл  $H_{12}$  (26), причем возможны два решения, соответствующие параллельной и антипараллельной ориентации спинов. Аналогично этому при наличии атомов с нескомпенсированным спином в решетке возникает обменное взаимодействие, приводящее к магнитному упорядочению атомов. Это упорядочение проявляется макроскопически по ферро- или антиферромагнитным свойствам вещества. Обменная энергия электронов может быть или положительной, или отрицательной. В первом случае понижению общего минимума энергии соответствует параллельная ориентация спинов (рис. 36, а). Суммарный магнитный момент элементарной ячейки отличен от нуля — это случай ферромагнетиков. Во втором случае спины располагаются антипараллельно, суммарный магнитный момент ячейки равен нулю — это случай антиферромагнетиков (рис. 36, б).

Поскольку магнитные взаимодействия слабы и не затрагивают обычные химические взаимодействия, магнитная структура кристаллов существует в рамках обычной кристаллической структуры, но не обязательно с ней совпадает. Периоды магнитной структуры («магнитная» элементарная ячейка) могут совпасть с периодами обычной ячейки (в этих случаях, чтобы отличить от магнитной, ее называют иногда «кристаллохимической» ячейкой), но могут и быть ей кратными в некотором направлении в небольшое число — 2, 3, 4 раз. Как уже известно (т. 1, гл. II, рис. 124, 125), симметрия магнитных

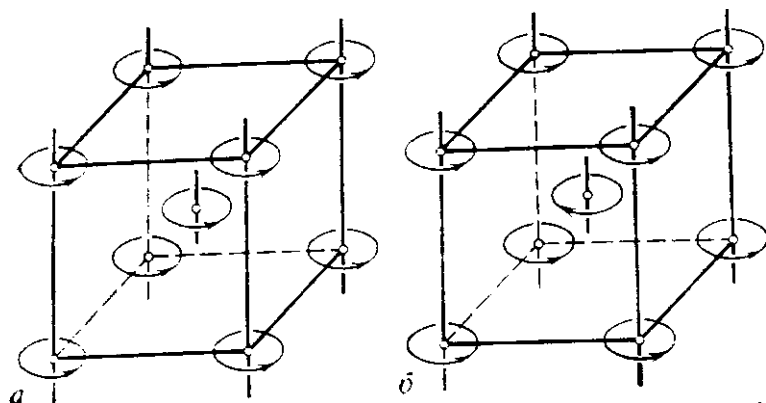
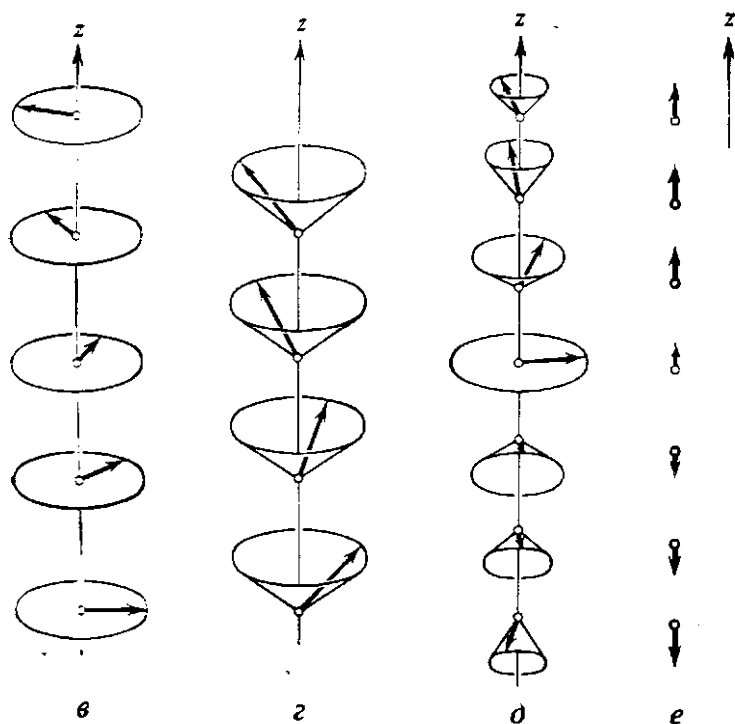


Рис. 36

## Магнитное упорядочение

Распределение магнитных моментов в ферромагнитном кристалле железа (а) и в антиферромагнитном кристалле фторида марганца (б). Геликондалные структуры: простая спираль (в), ферромагнитная спираль (г), сложная спираль (д), статическая продольная спиновая волна (е)



структур описывается группами антисимметрии или, в более общем случае, цветной симметрии. Точечные группы антисимметрии дают макроскопическое описание магнитных структур (31 группа описывает ферромагнетики, 59 групп — антиферромагнетики). Число пространственных групп антиферромагнетиков — 275 из всех шубниковских, и антиферромагнетиков — 629. Другой подход к описанию магнитных структур основан на теории представлений обычных точечных или пространственных групп. Как было описано в т. 1, гл. II, в сущности оба подхода эквивалентны, так как группы обобщенной симметрии можно строить, исходя из представлений группы обычной симметрии.

Кроме ферромагнитного и антиферромагнитного упорядочения, имеются другие типы магнитного упорядочения. Промежуточным типом являются ферромагнетики. В них содержатся атомы с антипараллельным магнитным моментом, но различным по величине, так что результирующий момент магнитной элементарной ячейки не равен нулю. Наряду с одноосными антифер-

ромагнетиками встречаются и многоосные с попарно антипараллельным расположением спинов в нескольких ориентациях, и «многоугольные» структуры.

Кроме типов ориентации, укладывающихся в рамки теории обобщенной симметрии кристаллов, при которых магнитная ячейка кратна обычной, существуют типы упорядочения, не связанные непосредственно с обычным периодическим расположением атомов. Это различные геликоидальные структуры (рис. 36, *в* — *е*). Они построены следующим образом. По мере следования вдоль оси геликоида магнитные моменты постепенно поворачиваются. При этом они могут быть перпендикулярными этой оси (рис. 36, *в*) либо наклоненными к ней (рис. 36, *г*) (зонтичные структуры). Возможно постепенное изменение наклона и поворота (рис. 36, *д*). Еще один случай — совпадение их направления с осью при периодическом изменении величины и направления вдоль и против оси (рис. 36, *е*). Для описания таких структур можно употреблять одномерно периодические группы  $G_1^3$ .

Теория обменного взаимодействия и упорядочения для сложных магнитных структур уже не ограничивается учетом непосредственного контакта магнитных атомов (а иногда такого контакта и нет), а принимает во внимание и контакт с другими атомами («косвенный обмен»), что позволяет объяснить магнитное «дальноедействие» и упорядочение в сложных оксидах, фторидах и других соединениях металлов группы железа и редкоземельных элементов. Поскольку, как указано выше, энергия магнитного взаимодействия мала, магнитная упорядоченность разрушается тепловым движением при сохранении самой кристаллической структуры. Это происходит в определенных точках магнитных фазовых переходов.

В настоящее время исследовано более тысячи магнитных структур. Детальное рассмотрение связи магнитной упорядоченности и доменной структуры магнетиков с макроскопическими магнитными свойствами кристаллов будет проведено в т. 4.

### 3. Энергия кристаллической решетки

**3.1. Экспериментальное определение энергии кристалла.** Свободная энергия  $F$  системы атомов, образующих кристаллическую структуру, складывается из потенциальной энергии химической связи  $U$  между атомами (энергии сцепления) и свободной энергии теплового движения  $F_T$ :

$$F = U + F_T. \quad (45)$$

Чтобы разложить кристалл (при абсолютном нуле) на атомы и разместить их бесконечно далеко друг от друга, нужно произвести работу, равную потенциальной энергии химической связи, взятой с обратным знаком,  $-U$ . Эта энергия в расчете на 1 моль (или грамм-атом) вещества и есть энергия кристалла (энергия атомизации кристалла), ее по традиции называют «энергией решетки». Для элементов, металлов и сплавов, ковалентных структур энергия кристалла равна теплоте сублимации  $S$  при абсолютном нуле. В свою очередь, теплота сублимации равна сумме теплот испарения  $I$  и плавления  $П$ , плюс теплота диссоциации молекул  $Д$ , если они возникают при испарении или сублимации:

$$-U = S + Д = I + П + Д. \quad (46)$$

Для молекулярных кристаллов естественно брать за структурные единицы решетки не атомы, а молекулы, тогда за энергию решетки следует принять



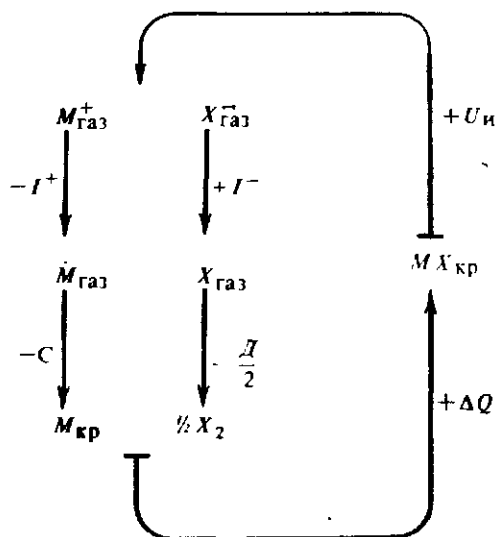


Рис. 37  
Цикл Борна — Габера

энергию разрушения межмолекулярных связей, она равна теплоте сублимации  $S$  или сумме  $I - П$  при  $0^\circ \text{ К}$ . Таким образом, теоретические расчеты энергии решетки могут быть сопоставлены с экспериментальными данными.

Исторически первые расчеты были сделаны для ионных кристаллов, и тогда энергией решетки для них называли энергию  $U_n$  разъединения такого кристалла не на атомы, а на ионы. Ясно, что  $U_n$  отличается от  $U$  (46) энергией ионизации  $I^+$  катионов и сродства  $I^-$  анионов к электрону:

$$-U_n = C + D + I^+ - I^-. \quad (47)$$

Экспериментальные значения  $U_n$  для ионных кристаллов можно получить с помощью так называемого кругового процесса Борна — Габера, который для соединения типа  $MX$ , где  $M$  и  $X$  — однозарядные ионы (например,  $\text{NaCl}$ ), показан на рис. 37. Величины энергий на всех этапах процесса (кроме  $I^+$  и  $I^-$ ) представляют собой изменение теплосодержания при соответствующих реакциях при  $298^\circ \text{ К}$ . Из рисунка следует, что

$$-U_n = -Q + C + I^+ + D/2 - I^-. \quad (48)$$

Наименьшими энергиями решетки обладают (при разложении до молекул) молекулярные кристаллы:  $U \sim 1 \div 5$  ккал/моль. Энергии решетки  $U$  элементов составляют от нескольких десятков до сотен килокалорий на грамм-атом. Например, для В энергия равна 130, для Na — 26, для C — 170, для Ca — 42, для Co — 101, для I — 26, для Os — 160 ккал/г-атом. Энергии решеток ионных и ковалентных кристаллов имеют величину порядка сотен килокалорий на моль.

**3.2. Расчет потенциальной энергии.** Нахождение свободной энергии кристалла является ключевым в определении всех термодинамических функций и других характеристик кристаллической структуры, в частности периодов решетки, различных физических констант и т. п.

Если варьировать  $F$  (45) для произвольного расположения атомов, то равновесной кристаллической структуре соответствует самый глубокий минимум  $F$ , в котором

$$\delta F = \delta U + \delta F_T = 0. \quad (49)$$

Основной вклад в (45) вносит энергия решетки  $U$ , условие  $\delta U = 0$  определяет расположение атомов в данной решетке при  $0^\circ \text{ К}$ . Нахождение равновесного расположения атомов в кристалле представляет собой сложную задачу, и обычно при вычислении энергии решетки имеется в виду, что координаты атомов известны, хотя можно решать и более сложные задачи. Ясно, кроме того, что, пренебрегая свободной энергией теплового движения, нельзя получить ответа на вопрос о полиморфизме и фазовых переходах в твердом состоянии. Подробнее мы остановимся на этом вопросе в гл. IV, а сейчас рассмотрим возможности расчета потенциальной энергии.

Квантовомеханические расчеты энергии кристаллов достаточно сложны. Однако расчет энергии  $U$  кристалла становится относительно простым, если принять приближение аддитивности энергии парных взаимодействий и аппроксимировать их каким-либо полуэмпирическим выражением вида (15), (35) или их вариантами.

Таким образом, полагая, что межатомные силы — центральные и функции потенциальной энергии парных взаимодействий имеют вид

$$u_{ik} = u_{ik}(r_{ik}), \quad (50)$$

т. е. не зависят друг от друга, что является удовлетворительным приближением для всех видов связи, кроме металлической, потенциальную энергию коллектива атомов в кристалле можно представить через сумму таких выражений. Если потенциальные функции таковы, что данный атом взаимодействует со всеми остальными, как это имеет место, например, при электростатическом взаимодействии, то общая потенциальная функция является суммой таких функций по всем возможным парам:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i, k} u_{ik}(r_{ik}). \quad (51)$$

Для  $n$  атомов в сумме (51)  $n(n-1)/2$  членов. Множитель  $1/2$  возникает, поскольку каждая функция  $u_{ik}$  относится к паре атомов. Функции (50) быстро затухают и дают заметный вклад лишь при  $r_{ik}$  не более 10—15—20 Å, что сокращает число членов в сумме, оставляя его тем не менее весьма значительным.

При ковалентной связи атом взаимодействует в основном только со своими ближайшими соседями, и в сумме (51) можно учесть только члены  $u_{ik}(r_{ik})$  взаимодействия между такими ковалентно-связанными парами атомов. Для металлической связи расчет на один атом, например по формуле (40), фактически представляет собой учет всей решетки, тогда учет попарных взаимодействий уже не нужен.

Расчет энергии наиболее прост, если соединение гомодесмическое, т. е. с одним типом связи, и несложен его химический состав. Тогда набор функций  $u_{ik}$  (50) невелик. Поскольку имеет место периодичность структуры кристалла, то суммирование (51) можно производить с учетом размещения атомов внутри ячейки и затем по ячейкам. Такие суммы называют решеточными.

Первые, ставшие классическими вычисления ионной энергии решеток  $U_n$  были сделаны М. Борном и его учениками. Рассмотрим такое вычисление для решетки типа NaCl. Найдем решеточную сумму (51) для первого электростатического члена. Окружение любого атома Na или Cl одинаково. Каждый из них окружен 6 соседями противоположного заряда на расстоянии  $r = d(AB)$ , далее 12 соседями того же заряда на расстоянии  $r\sqrt{2}$ , затем 8 соседями — противоположного заряда на расстоянии  $r\sqrt{3}$  и т. д. Следовательно, электростатическая энергия взаимодействия одного атома

Таблица 3. Сопоставление экспериментальных и теоретических значений ионной энергии решетки (в ккал/моль) некоторых кристаллов

| $U_{\text{и}}$ | LiF | NaCl | RbI | CaF <sub>2</sub> | MgO | PbCl <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ZnS | Cu <sub>2</sub> O | AgI |
|----------------|-----|------|-----|------------------|-----|-------------------|--------------------------------|-----|-------------------|-----|
| Эксперимент    | 242 | 183  | 145 | 625              | 950 | 521               | 3618                           | 852 | 788               | 214 |
| Теория         | 244 | 185  | 149 | 617              | 923 | 534               | 3708                           | 818 | 644               | 190 |

структуры типа NaCl со всей решеткой равна

$$U = \frac{e^2}{r} \left( 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \dots \right) = \frac{e^2}{r} M. \quad (52)$$

Ряд в выражении (52) сходится достаточно быстро, его значение  $M$  носит название константы Маделунга. Значение ее в (52) для структуры типа NaCl равно 1,748; для других структурных типов  $M$  таковы: CsCl — 1,76; CaF<sub>2</sub> — 5,04; ZnS — 1,64; CdI<sub>2</sub> — 4,38; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 24,24. (В случае неодновалентных ионов в  $M$  входит в качестве множителя произведение формальных зарядов катиона и аниона.) Кроме электростатической энергии притяжения и отталкивания, учитываемой суммой (52), нужно принять во внимание вклад отталкивательных сил между электронными оболочками — второй член в (15) вида  $r^{-n}$ . При этом аналогично  $M$  в (52) возникает множитель  $M'$ , но, так как отталкивательные силы быстро спадают с расстоянием,  $M'$  практически зависит лишь от ближайших соседей данного атома. В итоге, учитывая, что в рассматриваемом случае все атомы дают одинаковый вклад в общую энергию решетки, и если таких атомов в грамм-молекуле  $N$ , получим

$$-U_{\text{и}}(r) = N(Me^2r^{-1} - M'br^{-n}). \quad (53)$$

Второй член в (53) невелик по сравнению с первым. Таким образом, формула Борна (53) дает возможность производить расчет энергии решетки высокосимметричных ионных кристаллов. Сравнение вычисленных значений с экспериментальными данными приведено в табл. 3.

В случае однозарядных ионов совпадение хорошее, что подтверждает выводы теории. Далее совпадение хуже, но все же является удовлетворительным. Однако в свете современных данных это нельзя рассматривать как подтверждение теории Борна. Действительно, заряд ионов, например в Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, не совпадает с формальной валентностью и нецелочислен. С другой стороны, и определение  $U_{\text{и}}$  для таких соединений по циклу Борна — Габера (48) неправомерно, поскольку в него входит «сродство» не существующего реально многозарядного иона к электронам. Наконец, для последних приведенных в качестве примера соединений фактически имеет место значительная доля ковалентной связи.

Если принять, что выражение потенциальной энергии парных взаимодействий имеет вид (15) или (35), то из макроскопических измерений кристалла можно найти параметры этих выражений. Так, выражение (15) при подстановке в формулу (51) даст

$$U = -\frac{a}{2} \sum_{ik} r_{ik}^{-m} + \frac{b}{2} \sum_{ik} r_{ik}^{-n}, \quad (54)$$

и четыре параметра  $a$ ,  $b$ ,  $m$  и  $n$  можно найти из экспериментальных значений энергии решетки, молярного объема, сжимаемости и теплового расширения кристалла.

Формулу Борна (52) упростил А. Ф. Капустинский на основе следующих соображений. Величина  $M$  для различных структур может быть заменена на почти постоянный коэффициент, если отнести ее к сумме ионов  $\Sigma$  в формульной единице. Тогда

$$U = 256 \frac{Z_1 Z_2 \Sigma}{d(AB)} \quad (\text{ккал/моль}). \quad (55)$$

Эта формула дает отклонение от выражения (52) порядка 1—3%. Энергия взаимодействия определенного иона с решеткой в целом, которая в простейших случаях может быть рассчитана согласно (55), не должна сильно зависеть от конкретной структуры. Поэтому А. Е. Ферсман предложил приближенно рассматривать эту энергию как постоянный инкремент для данного иона, назвав этот инкремент «энергетической константой» (эк). Значения «энергетической константы» для некоторых ионов даны ниже:  $K^+ - 0,36$ ;  $Na^+ - 0,45$ ;  $Li^+ - 0,55$ ;  $Cu^+ - 0,70$ ;  $Ba^{2+} - 1,35$ ;  $Fe^{2+} - 2,12$ ;  $Mg^{2+} - 2,15$ ;  $Al^{3+} - 4,95$ ;  $F^- - 0,37$ ;  $Cl^- - 0,25$ ;  $Br^- - 0,22$ ;  $O^{2-} - 1,55$ ;  $S^{2-} - 1,15$ ;  $N^{3-} - 3,60$ . В таком приближении и энергия решетки равна  $U = 256 \Sigma \text{эк}$ . Эта формула, так же как и (55) или ее несколько усложненные варианты, является приблизительной, так как исходит из представлений о чисто ионной связи во всех случаях и преувеличивает долю энергии, вносимой многозарядными ионами. Однако она позволяет просто оценить значение энергии сложных структур, например минералов, что существенно для геохимии.

В последующие за развитием классической теории М. Борна годы расчеты энергии кристаллических решеток были проведены для многих кристаллов на основе более точных аппроксимаций потенциалов взаимодействия и главным образом отталкивательного члена, а также на основе квантовомеханического рассмотрения. В этих расчетах потенциал отталкивания имеет более точный вид  $\exp(-\alpha r)$  (35), учитываются ван-дер-ваальсово, диполь-дипольное (43) и мультипольное взаимодействия, нулевые колебания решетки и, наконец, так называемое многочастичное взаимодействие — перекрывание дальних областей волновых функций атомов не только с ближайшими, но и со следующими соседями (Урусов, 1975).

Так, для NaCl электростатический член (52) составляет 205,6 ккал/моль, ван-дер-ваальсово притяжение 5,7; энергия отталкивания — 24,9, нулевая энергия — 1,4, и в целом ионная энергия решетки при 298° К  $U_{\text{и}} = 185,2$  ккал/моль, что практически совпадает с экспериментом.

Квантовомеханические расчеты энергии кристаллов требуют решения уравнения Шредингера и могут быть проведены, как уже было сказано выше, для решетки на основе метода МО-ЛКАО с разложением по функциям Блоха (34). Для ионных кристаллов первый электростатический член (51) и при квантовомеханическом рассмотрении выступает в том же виде, другие же слагаемые таковы: энергия, возникающая вследствие учета протяженности (не точечности) заряда иона; ковалентная энергия обмена, соответствующая формуле (26). Наиболее полные расчеты с учетом различных поправок дают не только значения энергии решетки, но позволяют вычислять и равновесные межатомные расстояния  $r$ , т. е. в конечном счете период решетки. Это можно сделать, варьируя величину  $r$  в выражениях для энергии и находя ее минимум. Так, для LiF найдено  $d(\text{LiF}) = 2,01 \text{ \AA}$  ( $d^0 = 2,00 \text{ \AA}$ ). Однако в резуль-

Таблица 4. Сопоставление экспериментальных и теоретических значений энергии атомизации (ккал/моль) некоторых кристаллов

| $U$         | LiF | NaCl | KI  | MgO | CaF <sub>2</sub> | AgI | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> |
|-------------|-----|------|-----|-----|------------------|-----|--------------------------------|------------------|
| Эксперимент | 199 | 150  | 122 | 239 | 374              | 108 | 730                            | 445              |
| Теория      | 202 | 152  | 125 | 262 | 428              | 116 | 695                            | 416              |

Таблица 5. Сопоставление экспериментальных и теоретических значений энергии атомизации (ккал/моль) кристаллов некоторых металлов

| $U$         | Li | Na | K  | Cu | Be    |
|-------------|----|----|----|----|-------|
| Эксперимент | 39 | 26 | 23 | 81 | 75    |
| Теория      | 36 | 24 | 16 | 33 | 36—53 |

тате того, что в расчетах энергии члены, входящие в итоговое выражение, имеют значительную величину и входят с разными знаками, в ряде случаев имеет место расхождение теории и эксперимента.

Значения энергии решетки  $U$  (энергии атомизации) для некоторых кристаллов (в том числе ионных) даны в табл. 4. Напомним, что  $U$  всегда меньше  $U_0$  на величину  $I^+ + I^-$  (47). Например  $U_0$  для LiF равна 242 ккал/моль, для MgO — 950 ккал/моль (см. данные, приведенные в табл. 3).

Естественно, что для ковалентных кристаллов расчет энергии осуществим только на основе квантовомеханического рассмотрения. Упрощенный расчет может быть проведен в приближении парных взаимодействий (51), когда остаются члены, соответствующие ближайшим соседям, и суммирование можно свести к взаимодействию соседей в одной элементарной ячейке. Энергии ковалентных кристаллов велики, например для алмаза  $U = 170$  ккал/г-атом.

Для металлов квантовомеханический расчет фактически дает энергию решетки в расчете на один атом. Значения коэффициентов  $a$ ,  $b_1$ ,  $b_2$  в выражении (40) получаются суммированием нескольких членов одинаковой степени, но с разными знаками, поэтому они недостаточно надежны и совпадение теоретических и экспериментальных значений  $U$  не всегда достаточно удовлетворительное (табл. 5).

На примере лития можно иллюстрировать упоминавшееся выше различие в энергии взаимодействия пары атомов, характеризуемой потенциальной кривой  $u(r)$ , и взаимодействия таких же атомов в решетке, когда равновесное расстояние определяется уже не условием  $du/dr = 0$ , а условием  $dU/dr = 0$ . В молекуле Li<sub>2</sub> энергия связи равна 1,14 эв, расстояние  $r_0$  около 2,7 Å. В кристалле Li  $U = 1,7$  эв, расстояние между атомами 3,03 Å. Хотя энергию решетки металла нельзя разложить на «шарные» взаимодействия, формальное деление 1,7 эв/12 дает 0,14 эв (у каждого атома Li 12 соседей), что позволяет оценить ослабление «индивидуальных» связей при итоговом выигрыше в энергии кристаллической решетки по сравнению с молекулой. Аналогичный эффект увеличения межатомных расстояний и выигрыша энергии по сравнению с молекулами имеет место и для ионных кристаллов. В то же время жесткие

Таблица 6. Сопоставление экспериментальных и теоретических значений энергии решетки (в ккал/моль) для некоторых веществ

| $U$         | Ne   | Ar   | O <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> | Cl <sub>2</sub> |
|-------------|------|------|----------------|-----------------|-----------------|
| Эксперимент | 0,52 | 1,77 | 0,74           | 2,40            | 6,00            |
| Теория      | 0,47 | 1,48 | 1,48           | 2,70            | 7,18            |

ковалентные связи мало меняют свои характеристики в молекулах и кристаллах.

**3.3. Органические структуры.** Для простейших кристаллов с ван-дер-ваальсовыми связями расчет энергии решетки по формулам (44), (51) дает удовлетворительное согласие с опытом (табл. 6). Так как силы Ван-дер-Ваальса быстро спадают с расстоянием, выражение (51) достаточно просуммировать по парам атомов в пределах сферы радиусом 10—15 Å.

Для сложных молекул хорошей аппроксимацией потенциала спл, действующих между атомами разных молекул, служит формула (44): «6 —exp»-потенциал. Так, для расчета структур углеводородов достаточно подобрать константы в (44) для трех типов взаимодействий: C и C, C и H, H и H, опираясь на экспериментальные данные для нескольких типичных структур. Далее, полагая, что эти потенциалы универсальны, с их помощью можно анализировать все известные или новые структуры данного типа. При наличии в молекулах дипольного или квадрупольного момента можно рассчитать также соответствующее электростатическое взаимодействие. При помощи некоторой потенциальной кривой можно учесть и водородные связи.

На основе этого подхода (Китайгородский, 1971) можно получить достаточно удовлетворительную физическую модель органического кристалла и описать его структуру и свойства. Наиболее простая задача — вычисление потенциальной энергии, т. е. теплоты сублимации при заданной структуре. Здесь получается удовлетворительное согласие с опытом: например, для бензола  $U^0 = 11,0$  ккал/моль,  $U^T = 11,7$  ккал/моль.

В общем случае при описании энергии структуры выражением (51) на основе атом-атомных потенциалов вида (44)  $U$  оказывается многомерной функцией периодов  $a, b, c$  и углов  $\alpha, \beta, \gamma$  элементарной ячейки, координат центров тяжести молекул в ячейке  $x_i, y_i, z_i$ , эйлеровских углов  $\theta_i, \phi_i, \psi_i$ , задающих ориентацию молекул:

$$U = U(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma, x_1, y_1, z_1, \theta_1, \phi_1, \psi_1, x_2, y_2, z_2, \theta_2, \phi_2, \psi_2, \dots). \quad (56)$$

Структура при 0° К соответствует минимуму этой многомерной функции. Решать задачу в общем виде трудно. Можно исследовать форму и минимумы энергетической поверхности, варьируя лишь некоторые переменные, а другие полагая фиксированными. Например, зная ячейку и пространственную группу кристалла, можно искать ориентацию молекул. Так, для бензола минимум  $U$  дает совпадение рассчитанной ориентации с наблюдаемой с точностью 1—3°. Можно находить и параметры ячейки при заданной ориентации молекул (рис. 38) или и ячейку, и ориентацию при заданной пространственной группе и числе молекул в ячейке, что позволяет задать в выражении (56)  $x, y, z, \theta, \phi, \psi$  только одной молекулы, для остальных же эти величины определяются операциями симметрии.

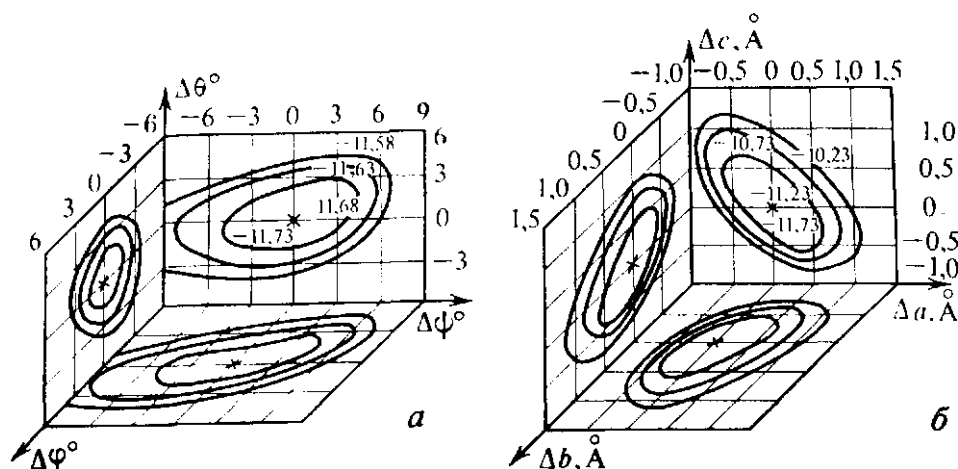


Рис. 38  
Сечения  $u(\theta, \varphi, \psi)$  (а),  $u(x, y, z)$  (б) в минимуме изоповерхности бензола (Китайгородский, 1971)

Значения энергии на изолиниях указаны в ккал/моль

На основании анализа формы минимума можно рассчитывать физические характеристики кристалла. Например  $\partial^2 U / \partial x_i^2$  определяет коэффициенты упругости и форму поверхностей сжатия по разным направлениям. Можно находить характеристики спектра межмолекулярных колебаний и т. п. При постановке задачи в виде (56) введением параметров элементарной ячейки заранее постулируется существование кристаллической структуры. В принципе расчетом  $U$ , задавая взаимодействие достаточно большого числа атомов или молекул, можно пытаться моделировать само возникновение трехмерной периодичности, т. е. кристалла, так, чтобы ячейка и симметрия получились бы сами собой.

Напомним, что минимум  $U$  соответствует структуре при температуре абсолютного нуля. Структура данной фазы может оставаться неизменной (испытывая лишь тепловое расширение) вплоть до температуры плавления. В некоторых случаях может происходить изменение структуры — фазовый переход. Это определяется вкладом свободной энергии теплового движения атомов или молекул в общее выражение (45) (подробнее см. гл. IV, § 3).

## 4. Системы кристаллохимических радиусов

**4.1. Межатомные расстояния.** Вступая в связь и образуя кристаллическую структуру, атомы располагаются на определенных расстояниях друг от друга. Результаты исследований структуры кристаллов показывают, что межатомное расстояние  $d(AB)$  между данной парой атомов  $A$  и  $B$  при том или ином типе химической связи оказывается мало зависящим от конкретной структуры, т. е. выдерживается во всех структурах с точностью порядка 0,05–0,1 Å. Это межатомное расстояние соответствует минимуму кривой потенциальной энергии взаимодействия (см. рис. 12) данной пары атомов в кристалле.

Каждый атом имеет присущее ему пространственное распределение электронов, которое сравнительно мало изменяется даже для внешних электро-

нов при образовании сильной химической связи, не говоря уже о слабой ван-дер-ваальсовой связи. Это позволяет в первом приближении приписать атомам для того или иного типа связи определенные «размеры», т. е. некоторые постоянные «радиусы», так что межатомные расстояния между разными парами атомов являются суммой этих величин. Это называют свойством аддитивности кристаллохимических радиусов. Будучи раз установленными, кристаллохимические радиусы хорошо выдерживаются и во вновь открываемых структурах, т. е. обладают предсказательной силой. Таким образом, в системах радиусов находит свое обобщение весь громадный материал по межатомным расстояниям, накопленный в структурных исследованиях. Вместе с тем, как увидим далее, само понятие и конкретные значения кристаллохимических радиусов являются в значительной мере условными.

Развитием представлений о кристаллохимических радиусах занимались многие кристаллографы и геохимики начиная с В. Л. Брэгга, который дал первую систему радиусов в 1920 г. Значительный вклад в эту область был сделан В. Гольдшмидтом, а далее и другими учеными, составившими различные таблицы радиусов. Усовершенствование систем радиусов продолжается и в последние годы.

**4.2. Атомные радиусы.** Рассматривая межатомные расстояния в структурах простых веществ, легко построить систему атомных радиусов элементов  $r_{ат}$ . Эта величина является половиной кратчайшего межатомного расстояния (рис. 39)  $r_{ат} = \frac{1}{2} (AA)$ . В структурах простых веществ (см. гл. II, § 1) атомы связаны металлической или ковалентной связью, поэтому совокупность атомных радиусов можно подразделить соответственно типу связи на  $r_m$  и  $r_k$ . Опыт подтверждает аддитивность таких радиусов и для структур соединений с соответствующим типом связи. Например, расстояние C—C в алмазе равно 1,54 Å, т. е. ковалентный радиус (одинарной связи) углерода равен 0,77 Å. Расстояние Si—Si в кремнии равно 2,34 Å, откуда соответствующий радиус 1,17 Å. Наблюдаемое расстояние Si—C в карбиде кремния 1,89 Å удовлетворительно совпадает с суммой  $r(C) + r(Si) = 1,94$  Å. Таких примеров можно

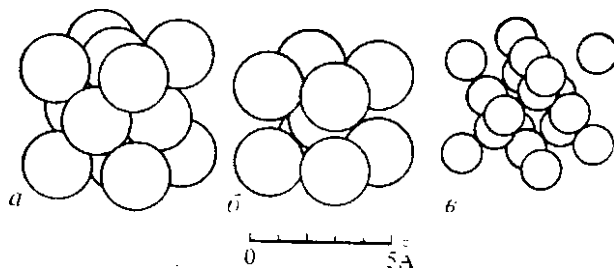
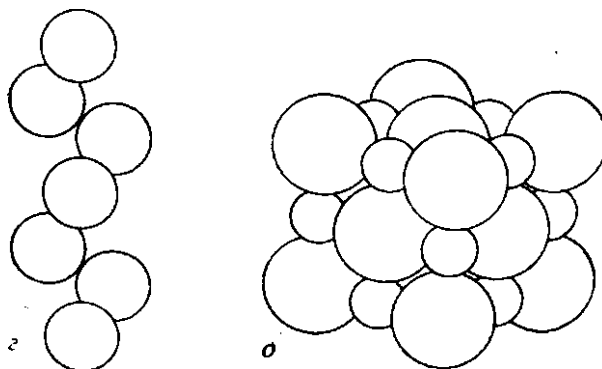


Рис. 39

Простейшие структуры, изображенные в соприкасающихся шарах

- а — Cu;
- б —  $\alpha$ -Fe;
- в — алмаз;
- г —  $\alpha$ -Se;
- д — NaCl.

В структурах элементов радиус шара  $r_{ат}$  определяется как половина межатомного расстояния. Радиусы шаров в структурах из разных атомов (NaCl) определяются на основе принципа аддитивности в сериях структур и дополнительных данных





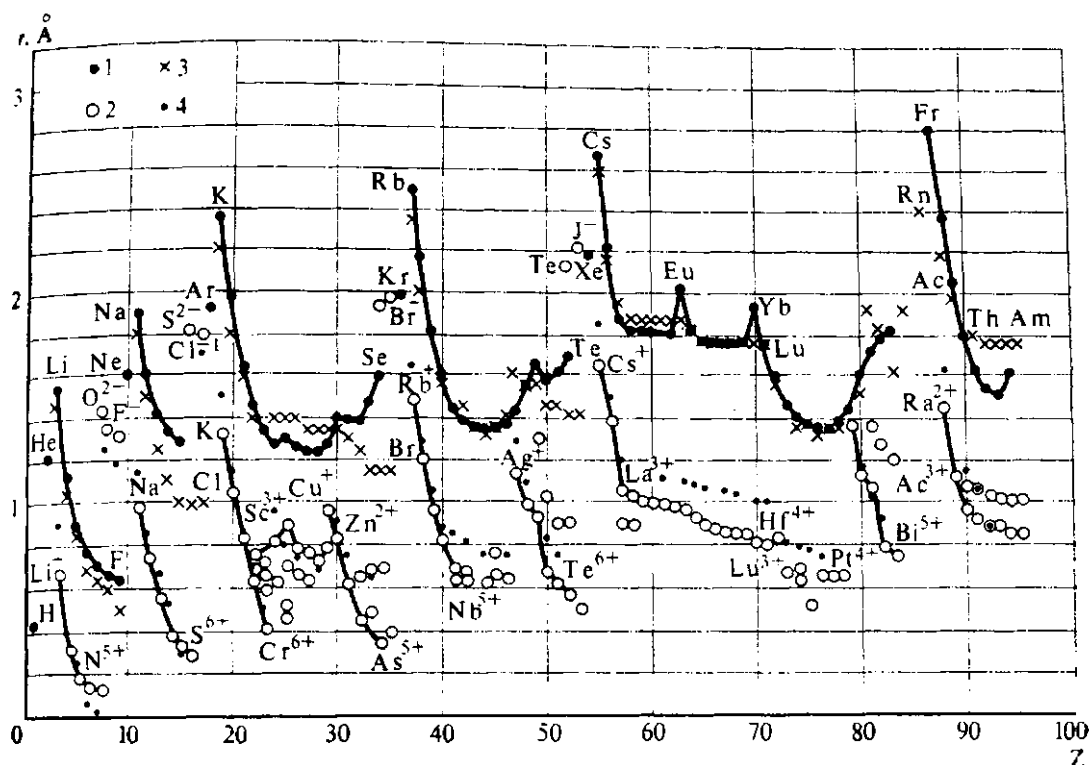


Рис. 40

Системы кристаллохимических радиусов

1 — атомные радиусы  $r_{ат}$ ; 2 — ионные радиусы  $r_{и}$ ; 3 — атомно-ионные радиусы  $r_{ат-и}$ ; 4 — физические ковалентные радиусы  $r_{ф}$  (на графике они приведены для максимальной валентности и к. ч. 6 или максимального к. ч. для данного элемента, если оно меньше 6)

привести тысячи. То же имеет место и для металлических радиусов. Например,  $r(Nb) = 1,45 \text{ \AA}$ ,  $r(Pt) = 1,38 \text{ \AA}$ ,  $\Sigma r = 2,83 \text{ \AA}$ , расстояние между этими атомами в соединении составляет  $2,85 \text{ \AA}$ . В построении системы металлических радиусов учитывают и данные по расстояниям между различными металлическими атомами в интерметаллических соединениях. Таким образом,

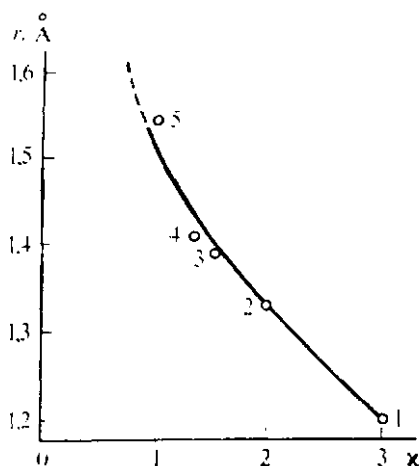
$$d(AB) \simeq r_{ат}(A) + r_{ат}(B). \quad (57)$$

Система атомных радиусов представлена в табл. 7 и на рис. 40. Расстояния между атомами при данном типе связи несколько изменяются в зависимости от координации — они уменьшаются с уменьшением координационного числа, каждая связь становится сильнее, а значит, и короче. Для металлов в табл. 7 даны радиусы для к. ч. 12, уменьшение расстояния для других к. ч. таково: к. ч. 8 — на 2%, к. ч. 6 — на 4%, к. ч. 4 — на 12%.

Ковалентная связь является направленной. Длины этих связей и соответствующие возникающие координации зависят от кратности связи. Для C, N, O, S сокращение  $r_k$  по сравнению с одинарной связью составляет: для двойной связи — 12—14%, для тройной — 20—22%. Зависимость длины связи C—C от кратности (включая и нецелочисленные связи) представлена на рис. 41. Весьма распространена тетраэдрическая одинарная ковалентная связь. Соответствующая ей система радиусов приведена ниже в табл. 13.

Таблица 7. Атомные радиусы

| Период | Подгруппа  |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
|--------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|        | Ia         | IIa        | IIIa       | IVa        | Va         | VIa        | VIIa       | VIIIa      |            |            | IB         | IIb        | IIIb       | IVb        | Vb         | VIb        | VIIb       | VIIIb      |
| 1      |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | H<br>0,46  | He<br>1,22 |
| 2      | Li<br>1,55 | Be<br>1,13 |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | B<br>0,91  | C<br>0,77  | N<br>0,71  | O          | F          | Ne<br>1,60 |
| 3      | Na<br>1,89 | Mg<br>1,60 |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | Al<br>1,43 | Si<br>1,34 | P<br>1,3   | S          | Cl         | Ar<br>1,92 |
| 4      | K<br>2,36  | Ca<br>1,97 | Sc<br>1,64 | Ti<br>1,46 | V<br>1,34  | Cr<br>1,27 | Mn<br>1,30 | Fe<br>1,26 | Co<br>1,25 | Ni<br>1,24 | Cu<br>1,28 | Zn<br>1,39 | Ga<br>1,39 | Ge<br>1,39 | As<br>1,48 | Se<br>1,6  | Br         | Kr<br>1,98 |
| 5      | Rb<br>2,48 | Sr<br>2,45 | Y<br>1,81  | Zr<br>1,60 | Nb<br>1,45 | Mo<br>1,39 | Tc<br>1,36 | Ru<br>1,34 | Rh<br>1,34 | Pd<br>1,37 | Ag<br>1,44 | Cd<br>1,56 | In<br>1,66 | Sn<br>1,58 | Sb<br>1,61 | Te<br>1,7  | I          | Xe<br>2,18 |
| 6      | Cs<br>2,68 | Ba<br>2,21 | La<br>1,87 | Hf<br>1,59 | Ta<br>1,46 | W<br>1,40  | Re<br>1,37 | Os<br>1,35 | Ir<br>1,35 | Pt<br>1,38 | Au<br>1,44 | Hg<br>1,60 | Tl<br>1,71 | Pb<br>1,75 | Bi<br>1,82 | Po         | At         | Rn         |
| 7      | Er<br>2,80 | Ra<br>2,35 | Ac<br>2,03 |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
|        | Лантаниды  |            |            | Ce<br>1,83 | Pr<br>1,82 | Nd<br>1,82 | Pm         | Sm<br>1,81 | Eu<br>2,02 | Gd<br>1,79 | Tb<br>1,77 | Dy<br>1,77 | Ho<br>1,76 | Er<br>1,75 | Tm<br>1,74 | Yb<br>1,93 | Lu<br>1,74 |            |
|        | Актиниды   |            |            | Th<br>1,80 | Pa<br>1,62 | U<br>1,53  | Np<br>1,50 | Pu<br>1,62 | Am         | Cm         | Bk         | Cf         | Es         | Fm         | Md         | (No)       | Lr         |            |



Р и с. 41

Зависимость длины связи между атомами углерода от кратности связи  $x = V/k$  ( $V$  — валентность,  $k$  — координационное число)

- 1 — ацетилен;
- 2 — этилен;
- 3 — бензол;
- 4 — графит;
- 5 — алмаз

Как уже говорилось, равновесное межатомное расстояние при ковалентной и металлической связях соответствует сильному перекрыванию внешних оболочек, что иллюстрируется схемой наложения радиальных функций (см. рис. 26.а, 29.а). Поэтому атомные радиусы (57) приблизительно равны орбитальным радиусам (12) внешних оболочек:

$$r_{\text{ат}} \simeq r_0, \quad d(AB) \simeq r_0(A) + r_0(B). \quad (58)$$

Характер кривых атомных радиусов в зависимости от атомного номера определяется строением электронных оболочек атома, и их график на рис. 40 близок к графику орбитальных радиусов на рис. 10. Оба графика связаны с правилами заполнения электронных оболочек. Возникновение новой оболочки (начало периода) дает увеличение  $r_{\text{ат}}$ , далее с увеличением  $Z$  внутри периода происходит уменьшение  $r_{\text{ат}}$  вследствие увеличения кулоновских сил притяжения к ядру. К концу больших периодов увеличение числа электронов все же постепенно приводит к увеличению  $r_{\text{ат}}$ . Заполнение внутренних оболочек или мало сказывается на значениях  $r_{\text{ат}}$ , или приводит к их сокращению в случае лантанидов и актинидов. В то же время, поскольку орбитальные радиусы  $r_0$  (12) являются величинами, характеризующими свободные атомы, и перекрывание внешних оболочек невозмущенных атомов есть лишь приближение для расчета равновесного межатомного расстояния, из которого находят  $r_{\text{ат}}$ , соответствие графиков  $r_{\text{ат}}$  рис. 40 и  $r_0$  рис. 10 не является полным. Как видно из сравнения табл. 1 и 7 и соответственно рис. 10 и 40, орбитальные радиусы  $r_0$  приблизительно совпадают с атомными  $r_{\text{ат}}$  для начала и середины периодов. В конце периодов  $r_0$  продолжают спадать с увеличением  $Z$ , а атомные радиусы  $r_{\text{ат}}$  III периода спадают медленнее, а в больших — IV, V, VI — периодах  $r_{\text{ат}}$ , наоборот, начинают возрастать. Расхождения для некоторых элементов (например, для Ag, Sb, Te, Hg, Ta, Pb, Bi) достигают нескольких десятых ангстрема. Это, очевидно, объясняется недостаточностью для этих элементов чистой АО-модели и необходимостью учета взаимодействия в кристалле их сложных электронных оболочек и соответствующих изменений энергетических уровней.

**4.3. Ионные радиусы.** Аналогично системе атомных радиусов для ионных соединений можно построить систему ионных радиусов  $r_{\text{и}}$ . Но процедура их установления из межатомных расстояний имеет неоднозначность. Для нахождения  $r_{\text{и}}$  используют расстояния катион—анион в серии изоморфных,

т. е. одинаково построенных, структур. Классическими сериями такого рода являются ряды кубических структур галогенидов щелочных металлов, а также некоторых окислов. На рис. 39, *б* показана структура NaCl, на рис. 42 — серия изоморфных ей гранецентрированных структур (три структуры CsCl, CsBr, CsI построены по-иному: атом аниона центрирует не грань, а центр куба). Из наблюдаемых расстояний катион (*A*) — анион (*B*)

$$d(A_{\text{I}}B) = r_{\text{и}}(A_{\text{I}}) + r_{\text{и}}(B), \quad d(A_{\text{II}}B) = r_{\text{и}}(A_{\text{II}}) + r_{\text{и}}(B)$$

находятся разности размеров катионов

$$r_{\text{и}}(A_{\text{I}}) - r_{\text{и}}(A_{\text{II}}) = d(A_{\text{I}}B) - d(A_{\text{II}}B) \quad (59)$$

и аналогично из  $d(AB_{\text{I}})$ ,  $d(AB_{\text{II}})$  — анионов

$$r_{\text{и}}(B_{\text{I}}) - r_{\text{и}}(B_{\text{II}}) = d(AB_{\text{I}}) - d(AB_{\text{II}}). \quad (60)$$

Ясно, что для установления определенной системы нужно иметь в качестве «опорных»  $r_{\text{и}}$  некоторых атомов или привлекать какие-то другие данные. Действительно, если некоторая система  $r_{\text{и}}$  дает возможность вычислять межатомные расстояния

$$d(AB) = r_{\text{кат}} + r_{\text{ан}}, \quad (61)$$

то и система радиусов  $r'_{\text{и}}$

$$r'_{\text{кат}} = r_{\text{кат}} \pm \delta, \quad r'_{\text{ан}} = r_{\text{ан}} \mp \delta, \quad (62)$$

дала бы те же расстояния

$$d(AB) = r'_{\text{кат}} + r'_{\text{ан}}. \quad (63)$$

В. Гольдшmidt принял на основании данных по молярной рефракции, что ионный радиус аниона фтора  $r_{\text{и}}(\text{F}^-) = 1,33 \text{ \AA}$ , а кислорода  $r_{\text{и}}(\text{O}^{2-}) = 1,32 \text{ \AA}$ . Л. Полинг принял в качестве стандартных кристаллы NaF, KCl, RbBr и CsI отношение в них  $r_{\text{кат}}/r_{\text{ан}}$  около 0,75 и установил несколько отличающуюся систему, в которой  $r_{\text{и}}(\text{F}^-) = 1,36 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{и}}(\text{O}^{2-}) = 1,40 \text{ \AA}$  и т. д. Еще один критерий, позволяющий устранить неопределенность в выборе  $\delta$  (62), заключается в том, чтобы использовать расстояния в структурах с крупными анионами и принять, что эти (одинаковые) анионы соприкасаются. В изоморфной серии щелочных галогенидов (рис. 42) за такие структуры принимают LiCl и LiBr, «соприкосновение» анионов наблюдается и в ряде других структур. В таком случае

$$d(BB) \simeq 2r_{\text{ан}}^{\text{тв}}. \quad (64)$$

«Классические» системы эффективных ионных радиусов построены так, что  $r_{\text{ан}}$  удовлетворительно описывают и расстояния катион—анион (61) и анион—анион (64) в случае «соприкосновения» анионов, хотя для больших анионов наблюдаются некоторые отклонения. Например,  $r_{\text{и}}(\text{I}^-) = 2,20 \text{ \AA}$ ,  $2r_{\text{и}}(\text{I}^-) = 4,40 \text{ \AA}$ , расстояние I—I в LiI равно 4,26 Å.

Радиусы ионов  $r_{\text{и}}$  в соответствии с системой Гольдшmidtа, скорректированной Н. В. Беловым и Г. Б. Бокнем, принявшими  $r_{\text{и}}(\text{O}^{2-}) = 1,36 \text{ \AA}$ ,

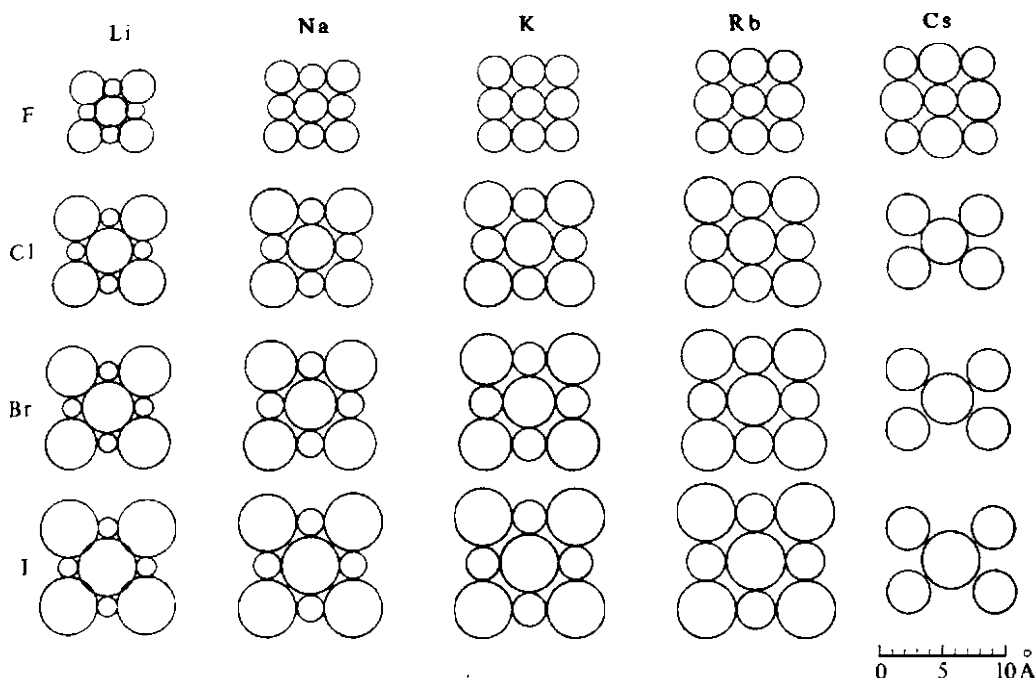


Рис. 42

Расположение ионов с радиусами  $r_{\text{и}}$  в грани (100) кубической элементарной ячейки структур галогенидов щелочных металлов

Для структур CsCl, CsBr, CsI показано расположение ионов в диагональной плоскости (110)

даны на рис. 40 и в табл. 8. В этой системе и других классических системах радиусы анионов данного периода системы Менделеева имеют величины большие, чем радиусы катионов этого же периода: например,  $r(\text{Li}^+) = 0,68 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{F}^-) = 1,33 \text{ \AA}$ , радиусы и тех и других возрастают при опускании по подгруппе:  $r(\text{Na}^+) = 0,98 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Cl}^-) = 1,81 \text{ \AA}$  и т. п. Согласно системе  $r_{\text{и}}$  катионы никогда не соприкасаются.

Наблюдаемые в простых структурах величины межионных расстояний обычно согласуются с суммой соответствующих радиусов с точностью порядка 1—3%. В сложных структурах с несимметричной координацией, а также в структурах с большими анионами отклонения от аддитивности достигают нескольких процентов. Влияние координации можно учесть соответствующей поправкой. Приведенные в таблице  $r_{\text{и}}$  относятся к к. ч. катионов, равному 6. При переходе к большому к. ч. радиусы  $r_{\text{и}}$  несколько увеличиваются, например для к. ч. 8 — на 3%, для к. ч. 12 — на 12%. Отклонения от аддитивности, наблюдаемые в структурах с большими ионами, объясняли сравнительной «мягкостью», «поляризуемостью» их электронной оболочки, например в AgBr  $\Sigma r_{\text{и}} = 3,09 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{AgBr}) = 2,88 \text{ \AA}$ .

Рассмотренные ионные радиусы называют эффективными, так как система их удовлетворяет с достаточной точностью своему назначению — описывает и предсказывает межатомные расстояния. На основе «классической» системы были интерпретированы многие закономерности кристаллохимии, в частности, координация атомов в ряде соединений, явления изоморфных замещений и др., но при ее использовании возникали и некоторые неувязки. В то время, когда эта система вводилась, распределение электронов в атомах

и кристаллах было известно весьма приблизительно, величины  $r_{\text{и}}$  находились лишь из геометрических рассуждений. Если обратиться, например, к рис. 14 и нанести на графике границу, соответствующую эффективным ионным радиусам, она окажется на месте, которое не связано с какой-либо реальной характеристикой распределения электронов в атомах или с параметрами кривой взаимодействия.

Современная теория химической связи и экспериментальные рентгенографические данные по распределению электронной плотности в кристаллах позволяют более физически обоснованно подойти к концепции кристаллохимических радиусов вообще и ионных радиусов в частности.

В случае чисто ионной связи пики электронной плотности катионов и анионов в кристаллах обособлены, и в качестве критерия определения радиусов ионов разумно принять расстояния от пиков по прямой, соединяющей их центры, до минимума электронной плотности. Такой минимум для NaCl показан на рис. 14,б. Пайденные на основании экспериментальных рентгенографических данных по распределению электронной плотности в структурах галогенидов щелочных металлов такие ионные радиусы (можно назвать их «рентгенографическими» или «физическими») имеют следующие значения (в Å):  $\text{Li}^+ - 0,94$ ;  $\text{Na}^+ - 1,17$ ;  $\text{K}^+ - 1,49$ ;  $\text{Rb}^+ - 1,63$ ;  $\text{Cs}^+ - 1,86$ ;  $\text{F}^- - 1,16$ ;  $\text{Cl}^- - 1,64$ ;  $\text{Br}^- - 1,80$ ;  $\text{I}^- - 2,05$ .

Ясно, что минимум электронной плотности лежит в зоне спада встречающихся между собой «хвостов» орбиталей ионизированного металлического атома и аниона. Согласно (22) эта зона имеет ширину  $\Delta$ , и оказывается, что минимум лежит около  $\Delta/2$ , т. е. радиус катиона

$$r_{\text{ф}}(A^+) = r_0(A^+) + k\Delta, \quad k \approx 0,5. \quad (65)$$

Нужно отметить, что и иной критерий, расчет на основе уточненных потенциалов взаимодействия в ионных кристаллах, приводит почти к таким же значениям ионных радиусов, как и рентгеновские данные по минимуму электронной плотности.

Проанализировав на ЭВМ межатомные расстояния в структурах более 1000 соединений (окислов, фторидов и др.), Р. Д. Шеннон и С. Т. Прюитт (Shannon, Prewitt, 1969; Shannon, 1976) дали систему ионных радиусов, соответствующих «физическим» значениям, в которой принято для к. ч. 6  $r_{\text{ф}}(\text{F}^-) = 1,19$  Å и  $r_{\text{ф}}(\text{O}^{2-}) = 1,26$  Å (табл. 8) (одновременно они уточнили и «классическую» систему). Схема аддитивности (61), (62), естественно, остается справедливой. Физические ионные радиусы отличаются от классических, но не на очень большую величину: для катионов они больше, приблизительно на  $\delta = 0,15-0,2$  Å и для анионов на эту же величину меньше, чем было принято в классических системах.

В табл. 8 значения радиусов  $r_{\text{ф}}$  даны для различных координационных чисел (для «классических»  $r_{\text{и}}$  они приведены для к. ч. 6). Нужно отметить, что в этой системе выявлена зависимость ионных радиусов от координационного числа не только для катионов, но и для анионов. Например,  $r_{\text{ф}}(\text{O}^{2-})$  с увеличением к. ч. увеличивается — связи ослабевают.

Другая интересная закономерность — зависимость ионных радиусов переходных металлов от их спинового состояния. Внешние  $d$ -оболочки этих атомов имеют спиновую конфигурацию, зависящую от расщепления уровней в кристаллическом поле, образованном окружающими атомами, в котором они находятся. В слабом поле спины  $d$ -электронов параллельны, они не компенсируются, это — высокоспиновое (вс), сильно парамагнитное состояние.

Таблица 8. Ионные радиусы «классические»  $r_{\text{и}}$  и «физические»  $r_{\text{ф}}$  (в Å)

| Ион              | $r_{\text{и}}$ | к. ч. | $r_{\text{ф}}$ | Ион              | $r_{\text{и}}$ | к. ч. | $r_{\text{ф}}$ |
|------------------|----------------|-------|----------------|------------------|----------------|-------|----------------|
| Ac <sup>3+</sup> |                | 6     | 1,26           | Be <sup>2+</sup> | 0,34           | 3     | 0,30           |
| Ag <sup>+</sup>  | 1,13           | 2     | 0,81           |                  |                | 4     | 0,41           |
|                  |                | 4     | 1,14           |                  |                | 6     | 0,59           |
|                  |                | 4, кв | 1,16           | Bi <sup>3+</sup> | 1,20           | 5     | 1,10           |
|                  |                | 5     | 1,23           |                  |                | 6     | 1,17           |
|                  |                | 6     | 1,29           |                  |                | 8     | 1,31           |
|                  |                | 7     | 1,36           | Bi <sup>5+</sup> |                | 6     | 0,90           |
|                  |                | 8     | 1,42           |                  | 0,74           | 8     |                |
| Ag <sup>2+</sup> |                | 4, кв | 0,92           | Bk <sup>3+</sup> | —              | 6     | 1,10           |
|                  |                | 6     | 1,08           | Bk <sup>4+</sup> | —              | 6     | 0,97           |
| Ag <sup>3+</sup> |                | 4, кв | 0,81           |                  |                | 8     | 1,07           |
|                  |                | 6     | 0,89           | Br <sup>1-</sup> | 1,96           | 6     | 1,82           |
| Al <sup>3+</sup> | 0,57           | 4     | 0,53           | Br <sup>3+</sup> |                | 4, кв | 0,73           |
|                  |                | 5     | 0,62           | Br <sup>5+</sup> |                | 3     | 0,45           |
|                  |                | 6     | 0,67           | Br <sup>7+</sup> |                | 4     | 0,39           |
| Am <sup>2+</sup> |                | 7     | 1,35           |                  |                | 6     | 0,53           |
|                  |                | 8     | 1,40           | C <sup>4+</sup>  | 0,20           | 3     | 0,06           |
|                  |                | 9     | 1,45           |                  |                | 4     | 0,29           |
| Am <sup>3+</sup> | 1,00           | 6     | 1,12           |                  |                | 6     | 0,30           |
|                  |                | 8     | 1,23           | Ca <sup>2+</sup> | 1,04           | 6     | 1,14           |
| Am <sup>4+</sup> | 0,85           | 6     | 0,99           |                  |                | 7     | 1,20           |
|                  |                | 8     | 1,09           |                  |                | 8     | 1,26           |
| As <sup>3+</sup> | 0,69           | 6     | 0,72           |                  |                | 9     | 1,32           |
| As <sup>5+</sup> | 0,47           | 4     | 0,47           |                  |                | 10    | 1,37           |
|                  |                | 6     | 0,60           |                  |                | 12    | 1,48           |
| As <sup>3-</sup> | 1,91           | —     | —              | Cd <sup>2+</sup> | 0,99           | 4     | 0,92           |
| At <sup>7+</sup> |                | 6     | 0,76           |                  |                | 5     | 1,01           |
| Au <sup>+</sup>  | 1,37           | 6     | 1,51           |                  |                | 6     | 1,09           |
| Au <sup>3+</sup> |                | 4, кв | 0,82           |                  |                | 7     | 1,17           |
|                  |                | 6     | 0,99           |                  |                | 8     | 1,24           |
| Au <sup>5+</sup> |                | 6     | 0,71           |                  |                | 12    | 1,45           |
| B <sup>3+</sup>  | 0,20           | 3     | 0,15           | Ce <sup>3+</sup> | 1,02           | 6     | 1,15           |
|                  |                | 4     | 0,25           |                  |                | 7     | 1,21           |
|                  |                | 6     | 0,41           |                  |                | 8     | 1,28           |
| Ba <sup>2+</sup> | 1,38           | 6     | 1,49           |                  |                | 9     | 1,34           |
|                  |                | 7     | 1,52           |                  |                | 10    | 1,39           |
|                  |                | 8     | 1,56           |                  |                | 12    | 1,48           |
|                  |                | 9     | 1,61           | Ce <sup>4+</sup> | 0,88           | 6     | 1,01           |
|                  |                | 10    | 1,66           |                  |                | 8     | 1,11           |
|                  |                | 11    | 1,71           |                  |                | 10    | 1,21           |
|                  |                | 12    | 1,75           |                  |                | 12    | 1,28           |

Таблица 8 (продолжение)

| Ион       | $r_H$ | к.ч. | $r_F$     | Ион       | $r_H$ | к.ч.  | $r_F$     |
|-----------|-------|------|-----------|-----------|-------|-------|-----------|
| $Cl^{3+}$ |       | 6    | 1,09      | $Cu^{2+}$ | 0,80  | 4, кв | 0,71      |
| $Cl^{2+}$ |       | 6    | 0,96      |           |       | 4     | 0,71      |
|           |       | 8    | 1,06      |           |       | 5     | 0,79      |
| $Cl^{1-}$ | 1,81  | 6    | 1,67      |           |       | 6     | 0,87      |
| $Cl^{3+}$ |       | 3    | 0,26      | $Cu^{3+}$ |       | 6     | 0,68 (нс) |
| $Cl^{7+}$ |       | 4    | 0,22      | $D^{1+}$  |       | 2     | 0,04      |
|           |       | 6    | 0,41      | $Dy^{2+}$ |       | 6     | 1,21      |
| $Sm^{3+}$ |       | 6    | 1,11      |           |       | 7     | 1,27      |
| $Sm^{1+}$ |       | 6    | 0,99      |           |       | 8     | 1,33      |
|           |       | 8    | 1,09      | $Dy^{3+}$ | 0,88  | 6     | 1,05      |
| $Co^{2+}$ | 0,78  | 4    | 0,72 (нс) |           |       | 7     | 1,11      |
|           |       | 5    | 0,81      |           |       | 8     | 1,17      |
|           |       | 6    | 0,79 (нс) |           |       | 9     | 1,22      |
|           |       | 6    | 0,89 (нс) | $Er^{3+}$ | 0,85  | 6     | 1,03      |
|           |       | 8    | 1,04      |           |       | 7     | 1,09      |
| $Co^{3+}$ | 0,64  | 6    | 0,69 (нс) |           |       | 8     | 1,14      |
|           |       | 6    | 0,75 (нс) |           |       | 9     | 1,20      |
| $Co^{4+}$ |       | 4    | 0,54      | $Eu^{2+}$ |       | 6     | 1,31      |
|           |       | 6    | 0,67 (нс) |           |       | 7     | 1,34      |
| $Cr^{2+}$ | 0,83  | 6    | 0,87 (нс) |           |       | 8     | 1,39      |
|           |       | 6    | 0,94 (нс) |           |       | 9     | 1,44      |
| $Cr^{3+}$ | 0,64  | 6    | 0,76      |           |       | 10    | 1,49      |
| $Cr^{4+}$ |       | 4    | 0,55      | $Eu^{3+}$ | 0,97  | 6     | 1,09      |
|           |       | 6    | 0,69      |           |       | 7     | 1,15      |
| $Cr^{5+}$ |       | 4    | 0,49      |           |       | 8     | 1,21      |
|           |       | 6    | 0,63      |           |       | 9     | 1,26      |
|           |       | 8    | 0,71      | $F^{1-}$  | 1,33  | 2     | 1,15      |
| $Cr^{6+}$ | 0,35  | 4    | 0,40      |           |       | 3     | 1,16      |
|           |       | 6    | 0,58      |           |       | 4     | 1,17      |
| $Cs^{1+}$ | 1,65  | 6    | 1,81      |           |       | 6     | 1,19      |
|           |       | 8    | 1,88      | $F^{7+}$  |       | 6     | 0,22      |
|           |       | 9    | 1,92      | $Fe^{2+}$ | 0,80  | 4     | 0,77 (нс) |
|           |       | 10   | 1,95      |           |       | 4, кв | 0,78      |
|           |       | 11   | 1,99      |           |       | 6     | 0,75 (нс) |
|           |       | 12   | 2,02      |           |       | 6     | 0,92 (нс) |
| $Cu^{1+}$ | 0,98  | 2    | 0,60      |           |       | 8     | 1,06 (нс) |
|           |       | 4    | 0,74      | $Fe^{3+}$ | 0,67  | 4     | 0,63 (нс) |
|           |       | 6    | 0,91      |           |       | 5     | 0,72      |
|           |       |      |           |           |       | 6     | 0,69 (нс) |
|           |       |      |           |           |       | 6     | 0,79 (нс) |
|           |       |      |           |           |       | 8     | 0,92 (нс) |



Таблица 8 (продолжение)

| Ион       | $r_{и}$ | к.ч. | $r_{ф}$ | Ион       | $r_{и}$ | к.ч. | $r_{ф}$   |
|-----------|---------|------|---------|-----------|---------|------|-----------|
| $Fe^{2+}$ |         | 6    | 0,73    | $Ir^{3+}$ |         | 6    | 0,82      |
| $Fe^{3+}$ |         | 4    | 0,39    | $Ir^{4+}$ | 0,65    | 6    | 0,77      |
| $Fr^{1+}$ |         | 6    | 1,94    | $Ir^{5+}$ |         | 6    | 0,71      |
| $Ga^{3+}$ | 0,62    | 4    | 0,61    | $K^{+}$   | 1,33    | 4    | 1,51      |
|           |         | 5    | 0,69    |           |         | 6    | 1,52      |
|           |         | 6    | 0,76    |           |         | 7    | 1,60      |
| $Gd^{3+}$ | 0,94    | 6    | 1,08    |           |         | 8    | 1,65      |
|           |         | 7    | 1,14    |           |         | 9    | 1,69      |
|           |         | 8    | 1,19    |           |         | 10   | 1,73      |
|           |         | 9    | 1,25    |           |         | 12   | 1,78      |
| $Ge^{2+}$ | 0,65    | 6    | 0,87    | $La^{3+}$ | 1,04    | 6    | 1,17      |
| $Ge^{4+}$ | 0,44    | 4    | 0,53    |           |         | 7    | 1,24      |
|           |         | 6    | 0,67    |           |         | 8    | 1,30      |
| $H^{1+}$  |         | 1    | 0,24    |           |         | 9    | 1,36      |
|           |         | 2    | 0,04    |           |         | 10   | 1,41      |
| $H^{1-}$  | 1,36    |      |         |           |         | 12   | 1,50      |
| $Hf^{3+}$ |         | 4    | 0,72    | $La^{4+}$ | 0,90    |      |           |
|           | 0,82    | 6    | 0,85    | $Li^{1+}$ | 0,68    | 4    | 0,73      |
|           |         | 7    | 0,90    |           |         | 6    | 0,90      |
|           |         | 8    | 0,97    |           |         | 8    | 1,06      |
| $Hg^{1+}$ |         | 3    | 1,11    | $Lu^{3+}$ | 0,80    | 6    | 1,00      |
|           |         | 6    | 1,33    |           |         | 8    | 1,12      |
| $Hg^{2+}$ | 1,12    | 2    | 0,83    |           |         | 9    | 1,17      |
|           |         | 4    | 1,10    | $Mg^{2+}$ | 0,74    | 4    | 0,71      |
|           |         | 6    | 1,16    |           |         | 5    | 0,80      |
|           |         | 8    | 1,28    |           |         | 6    | 0,86      |
| $Ho^{3+}$ | 0,86    | 6    | 1,04    |           |         | 8    | 1,03      |
|           |         | 8    | 1,16    | $Mn^{2+}$ | 0,91    | 4    | 0,80 (ис) |
|           |         | 9    | 1,21    |           |         | 5    | 0,89 (ис) |
|           |         | 10   | 1,26    |           |         | 6    | 0,81 (ис) |
| $I^{1-}$  | 2,20    | 6    | 2,06    |           |         | 7    | 0,97 (ис) |
| $I^{3+}$  |         | 3    | 0,58    |           |         | 8    | 1,04 (ис) |
|           |         | 6    | 1,09    | $Mn^{3+}$ | 0,70    | 5    | 0,72      |
| $I^{7+}$  |         | 4    | 0,56    |           |         | 6    | 0,72 (ис) |
|           |         | 6    | 0,67    |           |         |      | 0,79 (ис) |
| $In^{+}$  | 1,30    | 6    |         | $Mn^{4+}$ | 0,52    | 4    | 0,53      |
| $In^{3+}$ | 0,92    | 4    | 0,76    |           |         | 6    | 0,67      |
|           |         | 6    | 0,94    | $Mn^{5+}$ |         | 4    | 0,47      |
|           |         | 8    | 1,06    | $Mn^{6+}$ |         | 4    | 0,40      |

Таблица 8 (продолжение)

| Ион              | $r_{\text{и}}$ | к.ч.  | $r_{\text{ф}}$ | Ион              | $r_{\text{и}}$ | к.ч. | $r_{\text{ф}}$         |
|------------------|----------------|-------|----------------|------------------|----------------|------|------------------------|
| Mn <sup>7+</sup> |                | 4     | 0,39           | Ni <sup>3+</sup> |                | 6    | 0,70 (ис)<br>0,74 (вс) |
|                  |                | 6     | 0,60           | Ni <sup>4+</sup> |                | 6    | 0,62 (ис)              |
| Mo <sup>3+</sup> |                | 6     | 0,83           | Ne <sup>2+</sup> |                | 6    | 1,24                   |
| Mo <sup>1+</sup> | 0,68           | 6     | 0,79           | Np <sup>2+</sup> |                | 6    | 1,24                   |
| Mo <sup>3+</sup> |                | 4     | 0,60           | Np <sup>3+</sup> | 1,02           | 6    | 1,15                   |
|                  |                | 6     | 0,75           | Np <sup>4+</sup> | 0,88           | 6    | 1,01                   |
| Mo <sup>4+</sup> | 0,65           | 4     | 0,55           |                  |                | 8    | 1,12                   |
|                  |                | 5     | 0,64           | Np <sup>5+</sup> |                | 6    | 0,89                   |
|                  |                | 6     | 0,73           | Np <sup>6+</sup> |                | 6    | 0,86                   |
|                  |                | 7     | 0,87           | Np <sup>7+</sup> |                | 6    | 0,85                   |
| N <sup>3-</sup>  | 1,48           | 4     | 1,32           | O <sup>2-</sup>  | 1,36           | 2    | 1,21                   |
| N <sup>3+</sup>  |                | 6     | 0,30           |                  |                | 3    | 1,22                   |
| N <sup>5+</sup>  | 0,15           | 3     | 0,04           |                  |                | 4    | 1,24                   |
|                  |                | 6     | 0,27           |                  |                | 6    | 1,26                   |
| Na <sup>1+</sup> | 0,98           | 4     | 1,13           |                  |                | 8    | 1,28                   |
|                  |                | 5     | 1,14           | OH <sup>1-</sup> |                | 2    | 1,18                   |
|                  |                | 6     | 1,16           |                  |                | 3    | 1,20                   |
|                  |                | 7     | 1,26           |                  |                | 4    | 1,21                   |
|                  |                | 8     | 1,32           |                  |                | 6    | 1,23                   |
|                  |                | 9     | 1,38           | Os <sup>1+</sup> | 0,65           | 6    | 0,77                   |
|                  |                | 12    | 1,53           | Os <sup>5+</sup> |                | 6    | 0,72                   |
| Nb <sup>2+</sup> |                | 6     | 0,85           | Os <sup>6+</sup> |                | 5    | 0,63                   |
| Nb <sup>3+</sup> |                | 6     | 0,86           |                  |                | 6    | 0,69                   |
| Nb <sup>1+</sup> | 0,67           | 6     | 0,82           | Os <sup>7+</sup> |                | 6    | 0,67                   |
|                  |                | 8     | 0,93           | Os <sup>8+</sup> |                | 4    | 0,53                   |
| Nb <sup>5+</sup> | 0,66           | 4     | 0,62           | P <sup>3-</sup>  | 1,86           |      |                        |
|                  |                | 6     | 0,78           | P <sup>2+</sup>  |                | 6    | 0,53                   |
|                  |                | 7     | 0,83           | P <sup>5+</sup>  | 0,35           | 4    | 0,31                   |
|                  |                | 8     | 0,88           |                  |                | 5    | 0,43                   |
| Nd <sup>2+</sup> |                | 8     | 1,43           |                  |                | 6    | 0,52                   |
|                  |                | 9     | 1,49           | Pa <sup>3+</sup> | 1,06           | 6    | 1,18                   |
| Nd <sup>3+</sup> | 0,99           | 6     | 1,12           | Pa <sup>4+</sup> | 0,91           | 6    | 1,04                   |
|                  |                | 8     | 1,25           |                  |                | 8    | 1,15                   |
|                  |                | 9     | 1,30           | Pa <sup>5+</sup> |                | 6    | 0,92                   |
|                  |                | 12    | 1,41           |                  |                | 8    | 1,05                   |
| Ni <sup>2+</sup> |                | 4     | 0,69           |                  |                | 9    | 1,09                   |
|                  |                | 4, KB | 0,63           |                  |                |      |                        |
|                  |                | 5     | 0,77           |                  |                |      |                        |
|                  | 0,74           | 6     | 0,83           |                  |                |      |                        |

Таблица 8 (продолжение)

| Ион       | $r_H$ | к.ч.   | $r_F$ | Ион       | $r_H$ | к.ч.   | $r_F$ |
|-----------|-------|--------|-------|-----------|-------|--------|-------|
| $Pb^{2+}$ | 1,26  | 4, шир | 1,12  | $Ra^{2+}$ | 1,44  | 8      | 1,62  |
|           |       | 6      | 1,33  |           |       | 12     | 1,84  |
|           |       | 7      | 1,57  | $Rb^{1+}$ | 1,49  | 6      | 1,66  |
|           |       | 8      | 1,43  |           |       | 7      | 1,70  |
|           |       | 9      | 1,49  |           |       | 8      | 1,75  |
|           |       | 10     | 1,54  |           |       | 9      | 1,77  |
|           |       | 11     | 1,59  |           |       | 10     | 1,80  |
|           |       | 12     | 1,63  |           |       | 11     | 1,83  |
| $Pb^{1+}$ | 0,76  | 4      | 0,79  |           |       | 12     | 1,86  |
|           |       | 5      | 0,87  |           |       | 14     | 1,97  |
|           |       | 6      | 0,92  | $Re^{1+}$ |       | 6      | 0,77  |
|           |       | 8      | 1,08  | $Re^{5+}$ |       | 6      | 0,72  |
| $Pd^{1+}$ |       | 2      | 0,73  | $Re^{6+}$ | 0,52  | 6      | 0,69  |
| $Pd^{2+}$ |       | 4, кв  | 0,78  | $Re^{7+}$ |       | 4      | 0,52  |
|           |       | 6      | 1,00  |           |       | 6      | 0,67  |
| $Pd^{3+}$ |       | 6      | 0,90  | $Rh^{3+}$ | 0,75  | 6      | 0,81  |
| $Pd^{4+}$ | 0,64  | 6      | 0,76  | $Rh^{4+}$ | 0,65  | 6      | 0,74  |
| $Pm^{3+}$ | 0,98  | 6      | 1,11  | $Rh^{5+}$ |       | 6      | 0,69  |
|           |       | 8      | 1,23  | $Ru^{3+}$ |       | 6      | 0,82  |
|           |       | 9      | 1,28  | $Ru^{4+}$ | 0,62  | 6      | 0,76  |
| $Pr^{4+}$ |       | 6      | 1,08  | $Ru^{5+}$ |       | 6      | 0,71  |
|           |       | 8      | 1,22  | $Ru^{7+}$ |       | 4      | 0,52  |
| $Pr^{6+}$ |       | 6      | 0,81  | $Ru^{8+}$ |       | 4      | 0,50  |
| $Pr^{3+}$ | 1,00  | 6      | 1,13  | $S^{2-}$  | 1,82  | 6      | 1,70  |
|           |       | 8      | 1,27  | $S^{1+}$  |       | 6      | 0,51  |
|           |       | 9      | 1,32  | $S^{6+}$  | 0,29  | 4      | 0,26  |
| $Pr^{1+}$ |       | 6      | 0,99  |           |       | 6      | 0,43  |
|           |       | 8      | 1,10  | $Sb^{3+}$ | 0,90  | 4, шир | 0,90  |
| $Pt^{2+}$ |       | 4, кв  | 0,74  |           |       | 5      | 0,94  |
|           |       | 6      | 0,94  |           |       | 6      | 0,90  |
| $Pt^{1+}$ | 0,64  | 6      | 0,77  | $Sb^{5+}$ | 0,62  | 6      | 0,74  |
| $Pt^{5+}$ |       | 6      | 0,71  | $Sb^{3-}$ | 2,08  |        |       |
| $Pu^{3+}$ | 1,01  | 6      | 1,14  | $Sc^{3+}$ | 0,83  | 6      | 0,89  |
| $Pu^{4+}$ | 0,86  | 6      | 1,00  |           |       | 8      | 1,01  |
|           |       | 8      | 1,40  | $Se^{2-}$ | 1,93  | 6      | 1,84  |
| $Pu^{5+}$ |       | 6      | 0,88  | $Se^{1+}$ | 0,69  | 6      | 0,64  |
| $Pu^{6+}$ |       | 6      | 0,85  |           |       |        |       |

Таблица 8 (продолжение)

| Ион              | $r_{\text{и}}$ | к.ч. | $r_{\text{ф}}$ | Ион              | $r_{\text{и}}$ | к.ч. | $r_{\text{ф}}$ |
|------------------|----------------|------|----------------|------------------|----------------|------|----------------|
| Se <sup>6+</sup> | 0,35           | 4    | 0,42           | Te <sup>2-</sup> | 2,11           | 6    | 2,07           |
|                  |                | 6    | 0,56           | Te <sup>4+</sup> | 0,89           | 3    | 0,66           |
| Si <sup>4+</sup> | 0,39           | 4    | 0,40           |                  |                | 4    | 0,80           |
|                  |                | 6    | 0,54           |                  |                | 6    | 1,11           |
| Sm <sup>2+</sup> |                | 7    | 1,36           | Te <sup>3+</sup> | 0,56           | 4    | 0,57           |
|                  |                | 8    | 1,41           |                  |                | 6    | 0,70           |
|                  |                | 9    | 1,46           | Th <sup>4+</sup> | 0,95           | 6    | 1,08           |
| Sm <sup>3+</sup> | 0,97           | 6    | 1,10           |                  |                | 8    | 1,19           |
|                  |                | 7    | 1,16           |                  |                | 9    | 1,23           |
|                  |                | 8    | 1,22           |                  |                | 10   | 1,27           |
|                  |                | 9    | 1,27           |                  |                | 11   | 1,32           |
|                  |                | 12   | 1,38           |                  |                | 12   | 1,35           |
| Sn <sup>2+</sup> | 1,02           | 8    | 1,36           | Ti <sup>2+</sup> | 0,78           | 6    | 1,00           |
| Sn <sup>4+</sup> | 0,67           | 4    | 0,69           | Ti <sup>3+</sup> | 0,69           | 6    | 0,81           |
|                  |                | 5    | 0,76           | Ti <sup>4+</sup> | 0,64           | 4    | 0,56           |
|                  |                | 6    | 0,83           |                  |                | 5    | 0,67           |
|                  |                | 7    | 0,89           |                  |                | 6    | 0,75           |
|                  |                | 8    | 0,95           |                  |                | 8    | 0,88           |
| Sr <sup>2+</sup> | 1,20           | 6    | 1,32           | Tl <sup>1+</sup> | 1,36           | 6    | 1,64           |
|                  |                | 7    | 1,35           |                  |                | 8    | 1,73           |
|                  |                | 8    | 1,40           |                  |                | 12   | 1,84           |
|                  |                | 9    | 1,45           | Tl <sup>3+</sup> | 1,05           | 4    | 0,89           |
|                  |                | 10   | 1,50           |                  |                | 6    | 1,03           |
|                  |                | 12   | 1,58           |                  |                | 8    | 1,12           |
| Ta <sup>3+</sup> |                | 6    | 0,86           | Tm <sup>2+</sup> |                | 6    | 1,17           |
| Ta <sup>4+</sup> |                | 6    | 0,82           |                  |                | 7    | 1,23           |
| Ta <sup>5+</sup> | 0,66           | 6    | 0,78           | Tm <sup>3+</sup> |                | 6    | 1,02           |
|                  |                | 7    | 0,83           |                  |                | 8    | 1,13           |
|                  |                | 8    | 0,88           |                  |                | 9    | 1,19           |
| Tb <sup>3+</sup> | 0,89           | 6    | 1,06           | Tu <sup>3+</sup> | 0,85           | 6    | 1,02           |
|                  |                | 7    | 1,12           |                  |                | 8    | 1,13           |
|                  |                | 8    | 1,18           | U <sup>3+</sup>  | 1,04           | 6    | 1,17           |
|                  |                | 9    | 1,24           |                  |                | 7    | 1,10           |
| Tb <sup>4+</sup> |                | 6    | 0,90           | U <sup>4+</sup>  | 0,89           | 6    | 1,03           |
|                  |                | 8    | 1,02           |                  |                | 7    | 1,14           |
| Tc <sup>4+</sup> |                | 6    | 0,79           |                  |                | 8    | 1,19           |
| Tc <sup>5+</sup> |                | 6    | 0,74           |                  |                | 9    | 1,31           |
|                  |                |      |                |                  |                | 12   | 1,31           |
| Tc <sup>7+</sup> |                | 4    | 0,51           | U <sup>5+</sup>  |                | 6    | 0,90           |
|                  |                | 6    | 0,70           |                  |                | 7    | 0,98           |

Таблица 8 (окончание)

| Ион              | $r_{\text{и}}$ | к.ч. | $r_{\text{ф}}$ | Ион              | $r_{\text{и}}$ | к.ч. | $r_{\text{ф}}$ |
|------------------|----------------|------|----------------|------------------|----------------|------|----------------|
| $\text{U}^{3+}$  |                | 2    | 0,59           | $\text{Y}^{3+}$  | 0,97           | 6    | 1,04           |
|                  |                | 4    | 0,66           |                  |                | 7    | 1,10           |
|                  |                | 6    | 0,87           |                  |                | 8    | 1,16           |
|                  |                | 7    | 0,95           |                  |                | 9    | 1,22           |
|                  |                | 8    | 1,00           | $\text{Yb}^{3+}$ |                | 6    | 1,16           |
| $\text{V}^{2+}$  | 0,72           | 6    | 0,93           |                  |                | 7    | 1,22           |
| $\text{V}^{3+}$  | 0,67           | 6    | 0,78           |                  |                | 8    | 1,28           |
| $\text{V}^{4+}$  | 0,61           | 5    | 0,67           | $\text{Yb}^{3+}$ | 0,81           | 6    | 1,01           |
|                  |                | 6    | 0,72           |                  |                | 7    | 1,07           |
|                  |                | 8    | 0,86           |                  |                | 8    | 1,13           |
| $\text{V}^{5+}$  | 0,4            | 4    | 0,50           |                  |                | 9    | 1,18           |
|                  |                | 5    | 0,60           | $\text{Zn}^{2+}$ | 0,83           | 4    | 0,74           |
|                  |                | 6    | 0,68           |                  |                | 5    | 0,82           |
| $\text{W}^{4+}$  | 0,68           | 6    | 0,80           |                  |                | 6    | 0,88           |
| $\text{W}^{5+}$  |                | 6    | 0,76           |                  |                | 8    | 1,04           |
| $\text{W}^{6+}$  | 0,65           | 4    | 0,56           | $\text{Zr}^{4+}$ | 0,82           | 4    | 0,73           |
|                  |                | 5    | 0,65           |                  |                | 5    | 0,80           |
|                  |                | 6    | 0,74           |                  |                | 6    | 0,86           |
|                  |                |      |                |                  |                | 7    | 0,92           |
| $\text{Xe}^{8+}$ |                | 4    | 0,54           |                  |                | 8    | 0,98           |
|                  |                | 6    | 0,62           |                  |                | 9    | 1,03           |

Примечание. Значения  $r_{\text{и}}$  даны для координационного числа 6 (по Гольдшмидту, с поправками Бедова и Бокля); к. ч., приведенные в третьей колонке, относятся к соответствующим значениям «физических» ионных радиусов  $r_{\text{ф}}$  (по Шеннону, Прюитту).

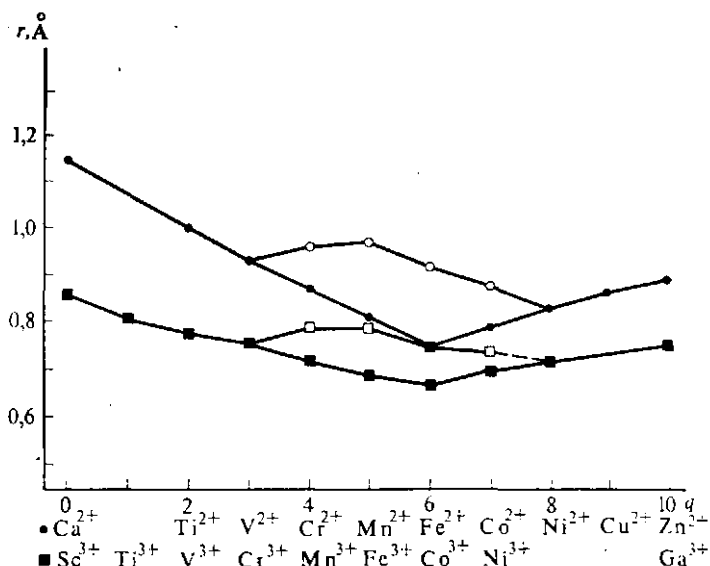
В сильном поле спинны компенсируются за счет попарно антипараллельного расположения — это низкоспиновое (нс) состояние, «упаковка» электронов в  $d$ -оболочке становится более компактной, ее радиус уменьшается<sup>1</sup>. В табл. 8 (колонка  $r_{\text{ф}}$ ) указаны соответствующие радиусы для обоих состояний, различие достигает почти 0,2 Å (рис. 43).

Система физических ионных радиусов соответствует реальной характеристике распределения электронной плотности — ее минимуму между ионами. Эта система дает хорошее описание расстояний в ионных кристаллах. Наиболее ясна ее интерпретация радиусов анионов и однозарядных катионов. Для неполностью ионизирующихся двухвалентных, а тем более многовалентных катионов, когда связь становится частично ковалентной, физическое истолкование этих радиусов становится менее ясным, и их сле-

<sup>1</sup> Замечательным примером является уменьшение размера атома  $\text{Fe}^{2+}$  и вхождение его в плоскость порфиринового кольца в процессе присоединения атома кислорода к молекуле гемоглобина при дыхании (см. гл. II, п. 9.4).

Рис. 43  
Зависимость физических ионных радиусов от числа 3d-электронов

Сплошные кружки — двухвалентные металлы, низкоспиновое состояние, пустые кружки — двухвалентные металлы, высокоспиновое состояние, сплошные квадраты — трехвалентные металлы, низкоспиновое состояние, пустые квадраты — трехвалентные металлы, высокоспиновое состояние



дует рассматривать более осторожно — как формальные характеристики. Это следствие условности концепции геометризации кристалла — описания атомов в нем как «шаров» с некоторыми радиусами, когда непрерывную электронную плотность, и отнюдь не обязательно сферическую, подразделяют на определенные части согласно тем или иным критериям. Вместе с тем, как мы сейчас увидим, это не единственный физический подход к описанию расстояний в ионных кристаллах.

**4.4. Система атомно-ионных радиусов сильной связи.** Рассматривая в § 2 три основных типа сильной связи — ионную, ковалентную и металлическую, мы видели, что, хотя каждая из них имеет свою специфику, химическая связь во всех случаях осуществляется за счет перекрытия, взаимопроникновения внешних электронных оболочек атомов (которые при этом испытывают определенную перестройку). В таком случае за «радиус» можно принять именно расстояние до места взаимопроникновения электронных оболочек соседних атомов, оно приблизительно определяется орбитальным радиусом свободного атома.

В то же время давно отмечался и тот факт, что межатомные расстояния  $d(AB)$  в ионных и частично ионных структурах могут быть удовлетворительно описаны и суммами атомных радиусов. Это не случайно. Как было рассмотрено в § 2, с точки зрения перекрытия внешних орбиталей можно интерпретировать и ионную связь: если рассмотреть в качестве примера снова NaCl и отложить радиальные функции нейтральных атомов Na и Cl, взяв их центры на расстоянии, соответствующие межатомному расстоянию в кристалле, то окажется, что положение внешней орбитали Na совпадает с положением внешней орбитали Cl [формула (21), рис. 14, a]. Таким образом, аналогично атомным радиусам (58), и в этом случае

$$d(A^+B^-) \simeq r_0(A) + r_0(B), \quad (66)$$

т. е. расстояние между ионами разного знака приблизительно равно сумме орбитальных радиусов нейтральных атомов, хотя в действительности в этом

кристалле мы имеем ионы  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Na}^+$ . Это объясняется тем, что электроны (свои ли внешней  $3s$ -оболочки нейтрального атома Na или чужие  $3p^6$ -оболочки аниона  $\text{Cl}^-$ ) могут располагаться только на расстоянии  $r_0$  (Na) от ядра Na, или, что то же, на расстоянии  $\Delta$  [см. формулу (22)] от внутренней  $2p^6$ -оболочки атома Na. Если катион ионизируется не полностью, то имеет место перекрывание объединенной электронами его внешней орбитали и обогащенной электронами внешней орбитали аниона с возникновением связи частично ковалентного характера. И в этом случае действует правило (66):

$$d(AB) \simeq r_0(A) + r_0(B). \quad (67)$$

Таким образом, как указывал Дж. К. Слейтер, межатомное расстояние для всех типов связи, включая и ионную, приблизительно соответствует сумме орбитальных радиусов  $r_0$  (58), (66), (67) и определяется совпадением положения внешних орбиталей нейтральных атомов при образовании химической связи (см. рис. 14, а, 26, а, 29 а, б).

Для ряда структур сумма орбитальных радиусов дает хорошее совпадение с опытом (например, для расстояний Al—O, Si—O, Si—F и многих других), расхождения лежат в пределах 0,01—0,04 Å. В других случаях отклонения выше и достигают 0,2 Å. Отклонения для некоторых атомов объясняются тем, что в кристаллах атомы могут переходить в возбужденные состояния, близкие по энергии к основным, но с несколько отличающимися значениями  $r_0$ , а также неучетом различия низко- или высокоспиновых состояний атомов с  $d$ -электронами. Учитывая эти обстоятельства, Дж. К. Слейтер и другие авторы предложили эмпирическую систему единых атомно-ионных радиусов

$$r_{\text{ан}} \simeq r_{\text{ат}} \simeq r_0, \quad (68)$$

пригодную и для описания контактов анион — катион в ионных структурах (табл. 9, рис. 40). Она получена на основе обработки данных по межатомным расстояниям во многих соединениях. Точность  $r_{\text{ан}}$  порядка 0,05 Å. Суммы  $r_{\text{ан}}$  описывают межатомные расстояния в большинстве структур с точностью около 0,1 Å, причем без учета всякого рода поправок — на координацию и т. п.

Естественно, что, будучи унифицированной для всех трех типов сильной связи, система  $r_{\text{ан}}$  не может быть столь же точной в описании конкретных структур, как разветвленные и имеющие многие поправки системы ковалентных, металлических и ионных радиусов. В. И. Лебедев (1969) дал систему  $r_{\text{ан}}$ , которая близка к системе Слейтера, но для атомов некоторых элементов отличается от нее до 0,1—0,15 Å, в частности для кислорода  $r_{\text{ан}} = 0,50$  Å, для Mg — 1,60 Å и т. д. На рис. 44 представлены структуры NaCl и LiBr в физических ионных и атомно-ионных радиусах.

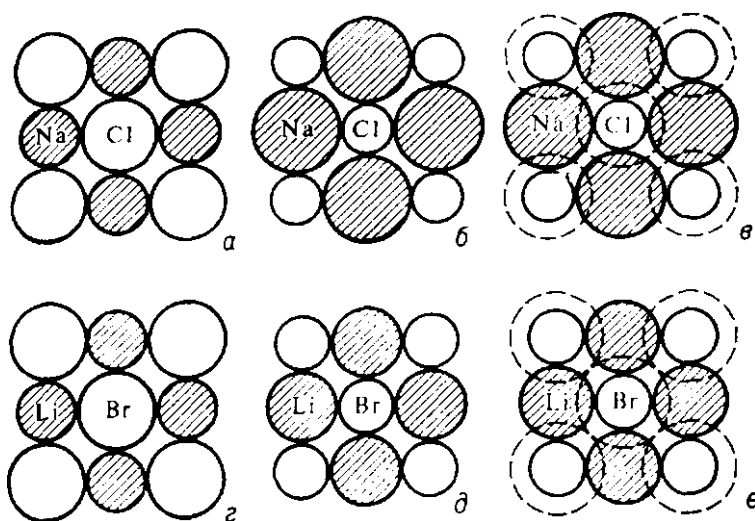
В системе радиусов сильной связи  $r_{\text{ан}}$  радиусы катионов больше радиусов анионов в противоположность системам ионных радиусов  $r_{\text{и}}$ , поскольку величина  $\Delta$  (22), делившаяся, например, в системе  $r_{\text{ф}}$  приблизительно пополам между катионами и анионами, здесь полностью принадлежит катионам. Используя аддитивную постоянную  $\delta$  в (62), можно найти, что при переходе от физических ионных к атомно-ионным радиусам  $\delta \simeq 0,65$  Å, т. е.

$$r_{\text{ан}}(\text{ан}) \simeq r_{\text{и}}(\text{ан}) - 0,65 \text{ Å}, \quad r_{\text{ан}}(\text{кат}) \simeq r_{\text{и}}(\text{кат}) + 0,65 \text{ Å}, \quad (69)$$

\* Таблица 9. Атомно-ионные радиусы (Å) [Slater, 1965]

| Период | Подгруппа  |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |       |
|--------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|-------|
|        | Ia         | IIa        | IIIa       | IVa        | Va         | VIa        | VIIa       | VIIIa      |            |            | IB         | IIb        | IIIb       | IVb        | Vb         | VIb        | VIIb       | VIIIb |
| 1      |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | H<br>0,25  | He    |
| 2      | Li<br>1,45 | Be<br>1,05 |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | B<br>0,85  | C<br>0,70  | N<br>0,65  | O<br>0,60  | F<br>0,50  | Ne    |
| 3      | Na<br>1,80 | Mg<br>1,50 |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | Al<br>1,25 | Si<br>1,10 | P<br>1,00  | S<br>1,00  | Cl<br>1,00 | Ar    |
| 4      | K<br>2,20  | Ca<br>1,80 | Sc<br>1,60 | Ti<br>1,40 | V<br>1,35  | Cr<br>1,40 | Mn<br>1,40 | Fe<br>1,40 | Co<br>1,35 | Ni<br>1,35 | Cu<br>1,35 | Zn<br>1,35 | Ga<br>1,30 | Ge<br>1,25 | As<br>1,15 | Se<br>1,15 | Br<br>1,15 | Kr    |
| 5      | Rb<br>2,35 | Sr<br>2,00 | Y<br>1,85  | Zr<br>1,55 | Nb<br>1,45 | Mo<br>1,45 | Tc<br>1,35 | Ru<br>1,30 | Rh<br>1,35 | Pd<br>1,40 | Ag<br>1,60 | Cd<br>1,55 | In<br>1,55 | Sn<br>1,45 | Sb<br>1,45 | Te<br>1,40 | I<br>1,40  | Xe    |
| 6      | Cs<br>2,60 | Ba<br>2,15 | La<br>1,95 | Hf<br>1,55 | Ta<br>1,45 | W<br>1,35  | Re<br>1,35 | Os<br>1,30 | Ir<br>1,35 | Pt<br>1,35 | Au<br>1,35 | Hg<br>1,50 | Tl<br>1,90 | Pb<br>1,80 | Bi<br>1,60 | Po<br>1,90 | At         | Rn    |
| 7      | Fr         | Ra<br>2,15 | Ac<br>1,95 |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |       |
|        | Лантаниды  |            |            | Ce<br>1,85 | Pr<br>1,85 | Nd<br>1,85 | Pm<br>1,85 | Sm<br>1,85 | Eu<br>1,85 | Gd<br>1,80 | Tb<br>1,75 | Dy<br>1,75 | Ho<br>1,75 | Er<br>1,75 | Tm<br>1,75 | Yb<br>1,75 | Lu<br>1,75 |       |
|        | Актиниды   |            |            | Th<br>1,80 | Pa<br>1,80 | U<br>1,75  | Np<br>1,75 | Pu<br>1,75 | Am<br>1,75 | Cm         | Bk         | Cf         | Es         | Fm         | Md         | (No)       | Lr         |       |





Р и с. 44

Структуры  $\text{NaCl}$  и  $\text{LiBr}$   
сечение по грани (100) кубической элементарной ячейки  
а, с — в физических ионных радиусах;  
б, д — в атомно-ионных радиусах;  
е, е — в атомно-ионных радиусах — радиусах сильной связи (сплошные линии) и радиусах слабой связи анионов (штриховые линии)

а при переходе от классических ионных радиусов к атомно-ионным эта константа равна  $\delta \simeq 0,85 \text{ \AA}$ .

В том, что обе основанные на физическом истолковании системы  $r_{\text{ф}}$  и  $r_{\text{ам}}$  для ионной связи различны, противоречия нет, так как они описывают совершенно разные характеристики распределения электронной плотности между связанными атомами. Аддитивность же (62) обеспечивает возможность вычисления межатомных расстояний (61), так же как и в системе эффективных ионных радиусов.

**4.5. Система межмолекулярных радиусов.** В молекулярных кристаллах взаимодействие между молекулами определяется слабыми силами Ван-дер-Ваальса или водородными связями. Расстояния между ближайшими атомами соседних молекул при ван-дер-ваальсовой связи сравнительно велики, их взаимодействие обязано перекрыванию самых дальних, незаполненных внешних орбиталей атомов, сильные (ковалентные) связи которых уже полностью насыщены. Анализируя эти расстояния в органических и других кристаллах, где есть такие связи, можно уже известным нам путем построить достаточно хорошо выдерживающуюся систему ван-дер-ваальсовых или, как их еще называют, межмолекулярных радиусов, так что для ближайших атомов соседних молекул оказывается справедливым условие аддитивности:

$$r_{\text{м}} = \frac{1}{2} d(AA), \quad d(AB) \simeq r_{\text{м}}(A) + r_{\text{м}}(B). \quad (70)$$

Эти радиусы представлены в табл. 10. Межмолекулярные радиусы  $r_{\text{м}}$  всегда больше радиусов сильных связей. Вследствие большой пологости потенциальной функции для слабых связей (рис. 12, кривая  $II$ ) условие аддитивности (70) допускает отклонения  $d(AB)$  от 0,1 до 0,2  $\text{\AA}$ . Согласно системе  $r_{\text{м}}$  молекулу, построенную из ковалентно-связанных атомов, следует в отношении межмолекулярных контактов в кристалле представлять как окаймленную «шубой» из сфер указанных радиусов (рис. 45).

**4.6. Радиусы слабых и сильных связей.** В молекулярных кристаллах и кристаллах благородных газов равновесные расстояния между ковалентно-несвязанными атомами определяются отталкивательной ветвью кривой слабого взаимодействия (рис. 12), геометрической моделью этого отталкива-

Таблица 10. Межмолекулярные (ван-дер-ваальсовы) радиусы (в Å)

|      |      |      |      |      |
|------|------|------|------|------|
|      |      |      | H    | He   |
|      |      |      | 1,17 | 1,40 |
| C    | N    | O    | F    | Ne   |
| 1,70 | 1,58 | 1,52 | 1,47 | 1,54 |
| Si   | P    | S    | Cl   | Ar   |
| 2,10 | 1,80 | 1,80 | 1,78 | 1,88 |
|      | As   | Se   | Br   | Kr   |
|      | 1,85 | 1,90 | 1,85 | 2,02 |
|      |      | Te   | I    | Xe   |
|      |      | 2,06 | 1,96 | 2,16 |

ния служит система межмолекулярных радиусов. Как мы уже говорили, аналогичное взаимодействие имеет место и в ионных кристаллах между анионами. Выразительным примером могут служить слоистые решетки, представляющие собой плоские пакеты, внутри которых находятся катионы (рис. 46). Соприкасаются пакеты только анионами. Эти кристаллы обнаруживают спайность, обусловленную слабыми связями между слоями. Как и при межмолекулярных контактах, здесь внутри некоторой части структуры насыщены сильные связи, а соприкасающиеся анионы обладают заполненной оболочкой благородного газа. Расстояния между ними приблизительно такие же, как в молекулярных кристаллах, например, расстояние Cl—Cl в  $\text{CdCl}_2$  равно 3,76 Å. Табличные величины эффективного ионного радиуса  $\text{Cl}^-$  и ван-дер-ваальсового радиуса Cl практически совпадают:  $r_{\text{и}}(\text{Cl}^-) = 1,81$  Å;  $r_{\text{ж}}(\text{Cl}) = 1,78$  Å. Другой важный пример представляют расстояния между атомами кислорода. Расстояния между валентно-несвязанными анионами  $\text{O}^{2-}$  в ионных структурах — окислах, силикатах, неорганических солях — колеблются в пределах 2,5—3,2 Å, чему соответствует эффективный

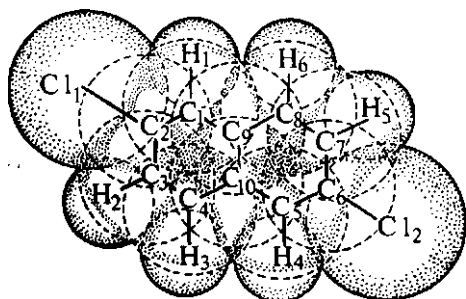


Рис. 45

Молекула как геометрическое тело, окаймленное «шубой» сфер ван-дер-ваальсовых радиусов

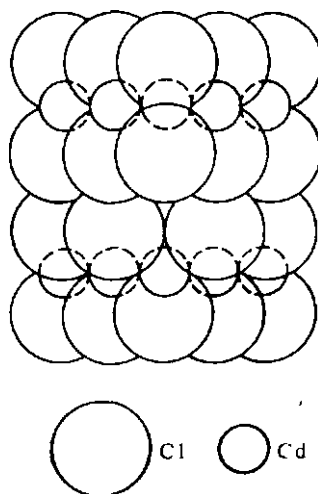
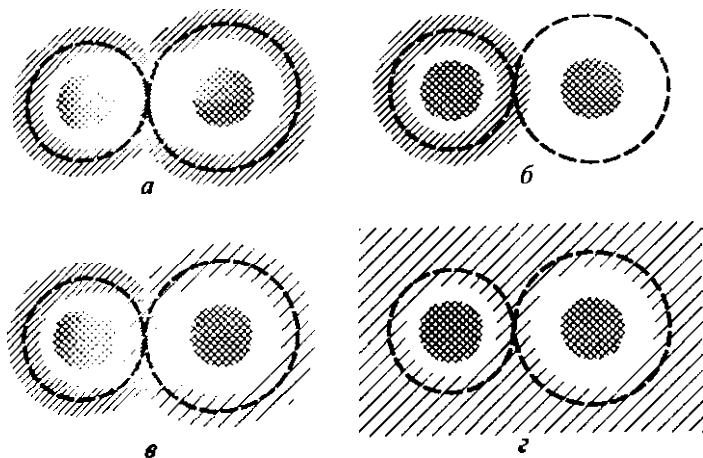


Рис. 46

Слоистая структура  $\text{CdCl}_2$

Соприкосновение пакетов  $\text{CdCl}_2$  определяется слабыми связями Cl—Cl



Р и с. 47

Схема, иллюстрирующая различные типы химической связи

Условно показаны лишь два связанных атома, косая штриховка — внешние орбитали, крестообразная штриховка — внутренние оболочки атомов, штриховые окружности — орбитальный радиус. а — ковалентная связь. В месте наложения валентных орбиталей электронная плотность повышена и она больше, чем сумма электронных плотностей валентных орбиталей изолированных атомов; б — ионная связь. Катион (справа) потерял электрон с валентной орбитали, последний включился в оболочку аниона. Однако анион размещается так, что его оболочка находится на том же расстоянии от внутренней оболочки катиона, на каком располагался пониженный теперь электрон катиона; в — ковалентная связь с долей ионности — случай, промежуточный между а и б. Оболочка катиона обеднена электронами, анион — обогащена, в месте перекрытия электронная плотность превышает сумму электронных плотностей валентных орбиталей изолированных атомов; г — металлическая связь. Электроны валентных орбиталей обобществлены и равномерно распределены по всем объеме кристалла (кроме внутренних оболочек атомов), значение межатомной электронной плотности относительно низкое

ионный радиус кислорода, принятый равным  $r_{\text{и}}(\text{O}^{2-}) = 1,38 \text{ \AA}$ . Табличные значения межмолекулярного радиуса  $r_{\text{м}}(\text{O})$  составляют  $1,36\text{--}1,52 \text{ \AA}$ , т. е. это та же самая величина.

Анионы в ионных структурах не притягивают друг друга (если не считать слабых ван-дер-ваальсовых сил), между ними существует кулоновское отталкивание, но они объединены в кристаллическую структуру благодаря их взаимодействию (притяжению) с катионами. Расстояния между анионами соответствуют равновесию всех этих сил. Таким образом, близость эффективных ионных радиусов анионов и межмолекулярных радиусов соответствующих атомов

$$r_{\text{ан}} \approx r_{\text{м}} \quad (71)$$

не случайна, она отражает одинаковую физическую природу взаимодействия между атомами, сильные химические связи которых уже насыщены. Эти радиусы можно называть радиусами слабой связи. Они могут интерпретироваться физически как величины, определяющие минимальное расстояние «соприкосновений» валентно-несвязанных атомов (рис. 44, е, 45, 46). Физической моделью сильной связи — ковалентной, металлической, связи анион—катион — может служить «взаимопроникновение» атомов при обобществлении внешних орбиталей электронов, хотя для каждого из основных типов связей это обобществление имеет свои особенности (рис. 47). Так, «взаимопроникновение» яснее всего выражено при ковалентной связи, оно предстает в форме «включения» электронов катиона в оболочку аниона при ионном характере связи и в виде обобществления валентных электронов в металлах. Ионные структуры с этой точки зрения можно описывать, как

и молекулярные, двумя системами радиусов: радиусами сильной связи катион—анион и, если есть контакты анион—анион, радиусами слабой связи (рис. 44, в, е).

В заключение отметим еще раз самое существенное в построении различных систем кристаллохимических радиусов. Ковалентные, металлические, атомно-ионные радиусы приблизительно равны орбитальным радиусам внешних атомных электронов, определяющих возникновение сильной химической связи. Радиусы слабых связей описывают геометрическую картину контактов при слабых ван-дер-ваальсовых межатомных взаимодействиях. Система физических ионных радиусов дает расстояния до минимума электронной плотности при контактах катион—анион. Формальная схема эффективных ионных радиусов благодаря выполнению и в ней условия аддитивности также выполняет свое основное назначение — описывает межатомные расстояния.

## 5. Геометрические закономерности атомного строения кристаллов

**5.1. Физическая и геометрическая модель кристалла.** Теория кристаллической структуры, т. е. теория ее образования из коллектива взаимодействующих атомов, основана на общих принципах термодинамики, физики твердого тела, квантовой механики. В то же время результат этого взаимодействия атомов оказывается геометрически удивительно прост — возникает трехмерно-периодическая структура, в элементарной ячейке которой атомы занимают фиксированные позиции, находясь на определенных расстояниях друг от друга.

Уже само по себе рассмотрение этой геометрии — безотносительно к физическим причинам, ее обуславливающим, или с привлечением некоторых относительно простых физических или химических данных, также геометризованных, дает многое для понимания закономерностей атомного строения кристаллов.

В геометрической модели кристалла рассматривается расположение структурных единиц кристалла — атомов или молекул: расстояния между ними и их взаимное окружение — координация. На основе систем кристаллохимических радиусов атомы можно моделировать твердыми сферами, а молекулы — твердыми телами более сложной формы и рассматривать упаковки таких сфер или тел. Формально-геометрическое рассмотрение дополняется учетом характера химической связи между атомами, и изучаются устойчивые группировки атомов — координационные полиэдры, комплексы, молекулы и т. п., исследуется их форма и симметрия и ее связь с пространственной симметрией кристалла.

Геометрическая модель кристалла является предельным упрощением его физической модели. В развитии представлений об атомной структуре кристаллов геометрический подход исторически был исходным. Ясно, что такой подход ограничен и не может претендовать на объяснение кристаллических структур во всех их деталях. Однако он позволяет в простой и наглядной форме сформулировать и описать ряд общих закономерностей строения кристаллов.

**5.2. Структурные единицы кристалла.** Само выражение «атомная структура кристалла» показывает, что конечными структурными единицами, относительно которых ведется рассмотрение строения кристалла, — во всяком слу-

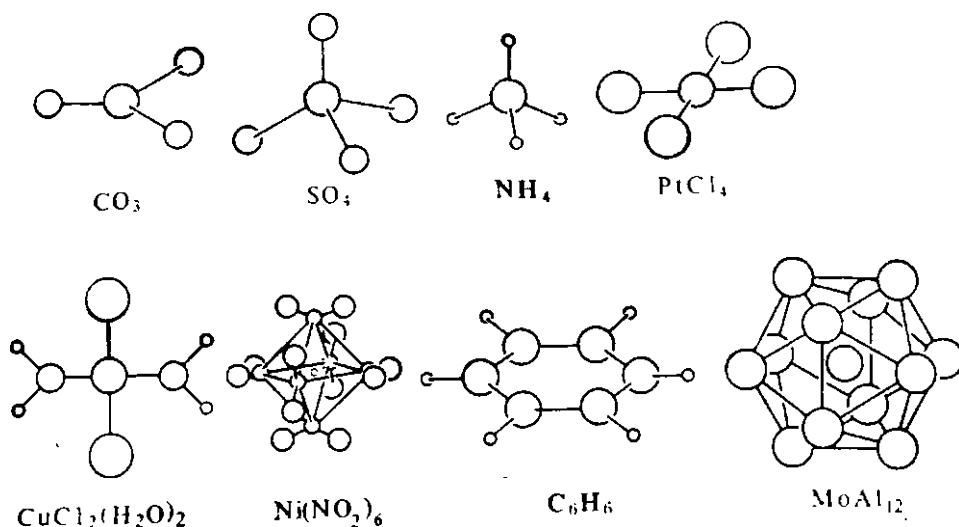


Рис. 48

Примеры структурных единиц кристалла: неорганических анионов, комплексов, молекул, интерметаллического комплекса  $\text{MoAl}_{12}$ .

чае на геометрическом уровне — являются атомы. Однако во многих случаях атомы уже до образования кристалла или в процессе его образования объединяются благодаря своей химической природе в некоторые устойчивые группировки, которые сохраняются в кристалле как целое, и тогда эти группировки удобно и закономерно рассматривать как структурные единицы кристаллов. Выделение структурных единиц по их кристаллохимическим признакам позволяет дать им сразу и определенное геометрическое и симметрическое описание.

Разделение кристаллов по типам ассоциации в них атомов в структурные единицы можно произвести в зависимости от того, действуют ли между всеми атомами силы химической связи одного типа или разных типов. В первом случае кристаллы называют *гомодесмическими*. Поскольку для них все межатомные связи одинакового типа, межатомные расстояния отличаются мало. Примерами гомодесмических структур могут служить структуры металлов и сплавов, к ним относятся и ковалентные, и некоторые ионные структуры. Структурными единицами таких кристаллов являются собственно атомы, образующие между собой трехмерную сетку приблизительно равноценных связей; вместе с тем в них иногда можно выделить соединенные друг с другом определенные структурные группировки.

Устойчивые обособленные группировки атомов в кристалле могут образовываться, если связи в нем разного типа. Такие кристаллы называют *гетеродесмическими*. Чаще всего внутри такой структурной группировки связи полностью или частично ковалентные. Типичным примером являются молекулы органических соединений, внутри которых действуют сильные ковалентные связи, а между ними — слабые ван-дер-ваальсовы. Примерами структурных группировок в неорганических кристаллах могут служить сложные анионы  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , комплексы  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+}$ , интерметаллические комплексы  $\text{MoAl}_{12}$  (рис. 48) и др. Все эти группировки ограничены во всех трех измерениях, их называют «островными». Но могут быть еще одномерно- или двумерно-протяженные структурные группировки — цепи и слои, на которых мы остановимся ниже.

**5.3. Принцип максимального заполнения.** При рассмотрении образования кристалла из структурных единиц с геометрических позиций нужно учитывать их собственную форму и симметрию, характер взаимодействия между ними.

Если обратиться сначала к кристаллам, структурными единицами которых являются атомы, то с точки зрения собственной симметрии атомов их можно подразделить на два подтипа. Если силы, действующие между атомами, центральные или приблизительно центральные, как, например в металлических и ионных кристаллах, в кристаллах отвердевших благородных газов, то можно говорить о собственной сферической или приблизительно сферической точечной симметрии атомов ( $\infty m$ ). Другой подтип таких кристаллов — ковалентные, атомы в них имеют направленные связи и могут рассматриваться как имеющие определенную, не сферическую, точечную симметрию. На них мы остановимся позже. Если в кристалле имеются островные или иные структурные группировки, то при всем разнообразии их форм и симметрии взаимодействие между ними можно в основном свести также к центральным взаимодействиям между атомами соседних группировок.

Главный вклад в свободную энергию кристалла  $F$  (45) дает потенциальная энергия взаимодействия  $U$  (энергия решетки). Во все выражения энергии при центральных силах взаимодействия входит зависимость от расстояния между атомами (50), минимум энергии достигается при сближении на равновесные межатомные расстояния, характерные для данных атомов и того или иного типа связи между ними. Эти расстояния можно выразить как суммы соответствующих кристаллохимических радиусов. Чем большее число атомов сближается на равновесные межатомные расстояния, т. е. чем больше членов в (51) с такими  $r_{ik}$ , которым соответствуют наибольшие  $u(r_{ik})$ , тем больше  $U$ . Но отталкивательная ветвь кривой взаимодействия, которую геометрически можно интерпретировать как конечный размер атома (см. рис. 12), ставит пределы числу таких сближений. Все эти обстоятельства можно выразить в геометрическом принципе *максимального заполнения*. Он заключается в том, что при условии действия центральных или приблизительно центральных сил притяжения между атомами или более сложными структурными единицами кристалла они всегда стремятся сблизиться друг с другом так, чтобы число допустимо кратчайших контактов было максимальным. Это можно выразить и как стремление к максимальному числу  $n$  атомов (или структурных единиц) в единице объема  $v$  при расстояниях  $r_{ij}$  между ними не меньших, чем стандартные допустимые  $r_{ст}$ :

$$\frac{n}{v(r_{ij} \geq r_{ст})} \rightarrow \max. \quad (72)$$

Наиболее наглядная формулировка основывается на понятии кристаллохимических радиусов  $r$ . Если есть «радиус», то, естественно, возникает модель кристалла из атомов-шариков с этими радиусами, в которой такие почти несжимаемые шарики объема  $V_{ат} = \frac{4}{3} \pi r^3$  соприкасаются друг с другом (рис. 39, 42). Если ввести отношение суммы объемов, занятых атомами, к объему ячейки  $\Omega$  — так называемый коэффициент упаковки  $q$ :

$$\sum V_{ат} / \Omega = q \rightarrow \max, \quad (73)$$

то этот принцип можно сформулировать как принцип максимума коэффициента упаковки. Наиболее ясное выражение он находит в структурах, построенных по способу плотнейшей упаковки одинаковых шаров ( $q = 74,05\%$ ).

Однако его используют также при рассмотрении и геометрической интерпретации структур из разных атомов, построенных как упаковки шаров разных радиусов. Плотнейшие упаковки будут специально рассмотрены ниже. В общем же случае можно сказать, что с точки зрения этого принципа в структуре не должно быть пустых мест, в которых могли бы разместиться атомы (шары) наибольшего радиуса, и должно быть как можно меньше пустых мест, не занятых атомами (шарами) меньших радиусов.

Точно так же, если приписать некоторый объем  $V_i$  многоатомным структурным группировкам или молекулам, окаймляя их «шубой» радиусов слабой связи, как на рис. 45, то принцип максимального заполнения выразится аналогично (73):

$$\sum V_i / \Omega = q \rightarrow \max. \quad (74)$$

Естественно, что, являясь предельной геометризацией представлений о строении кристаллов, принцип максимального заполнения, или он же, выраженный как принцип плотнейшей упаковки, является качественным, объясняя основную тенденцию в образовании структур из притягивающихся частиц, но не индивидуальные особенности структур. Однако благодаря своей простоте и общности он играет большую роль в кристаллохимии, а иногда позволяет делать количественные выводы, например при рассмотрении структуры некоторых ионных и молекулярных кристаллов (см. гл. II, § 3 и 6).

**5.4. Соотношение симметрии структурных единиц и симметрии кристалла.** Как отмечалось, атомы в структуре, когда они являются ее структурными единицами, могут рассматриваться либо как сферически-симметричные, либо как имеющие иную точечную симметрию, соответствующую направленности ковалентных связей (ср. рис. 18). Многоатомные островные структурные группировки также имеют определенную точечную симметрию, чаще всего кристаллографическую (рис. 48), но могут быть группировки и с некристаллографической симметрией. Поле сил вокруг группировок такого рода, т. е. поле потенциальной энергии взаимодействия, является анизотропным и соответствует симметрии самой группировки, что в какой-то мере предопределяет возможность контактов ее с другими атомами или с такими же или иными группировками. Однако анизотропия эта не очень велика, и для геометрического рассмотрения можно часто принять, что силы взаимодействия между заряженными группировками приблизительно центральные. Например, структуру  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  можно объяснить как построенную из притягивающихся структурных единиц  $\text{Na}^+$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  (рис. 49).

Наиболее разнообразны по строению и симметрии неорганические и органические молекулы. Здесь встречаются и асимметричные молекулы (симметрия 1), и центросимметричные ( $\bar{1}$ ), и более высокосимметричные (см. ниже рис. 148), вплоть до гигантских молекул вирусов с икосаэдрической псевдосферической симметрией (см. ниже рис. 229, 236).

Рассмотрим вопрос: связана ли, и если да, то каким образом, пространственная симметрия  $\Phi$  структуры, возникающей из данных структурных единиц, с точечной симметрией этих структурных единиц  $C_n^3$ . Образую кристалл, атомы или более сложные структурные единицы занимают определенные положение в элементарной ячейке, располагаясь по одной или нескольким правильным системам точек общего (с симметрией 1) или частного (с симметрией  $K$ ) положений группы  $\Phi$ . Есть ли связь между собственной  $C_n^3$  симметрией структурной единицы и симметрией  $K$  ее положения в кристалле?

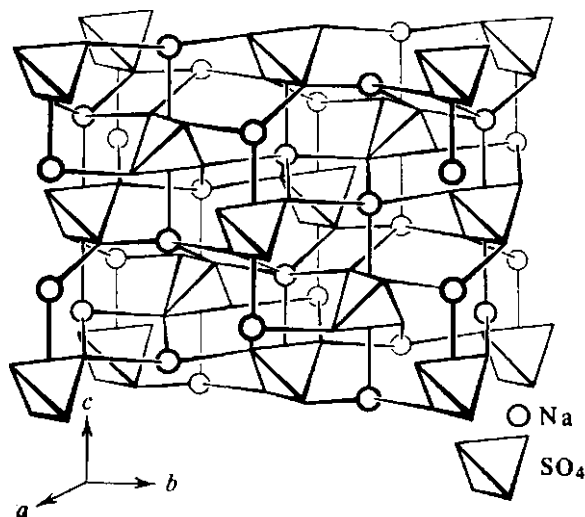


Рис. 49  
Структура  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

С одной стороны, известно множество примеров, когда такая связь есть. Например, сферически-симметричные атомы металлов в структурах простых веществ занимают все позиции с максимальной симметрией  $m\bar{3}m$  в кубической высокосимметричной пространственной группе  $Fm\bar{3}m$ . Такая же симметрия атомов Na и Cl, силы между которыми центральные, в структуре NaCl. Тетраэдрический атом углерода в структуре алмаза занимает положение с тетраэдрической симметрией  $\bar{4}3m$  — вернее, предопределяет симметрию этого положения. Тригональная группировка  $\text{CO}_3$  «павязывает» ромбоэдрическую симметрию структуре кальцита (см. ниже рис. 102) и т. п. В этих случаях можно говорить, что симметрия положения  $K$ , являясь подгруппой симметрии структурной единицы  $G_0^3$ , максимально близка или совпадает с ней:  $G_0^3 \supseteq K$ . Это соответствует выполнению так называемого принципа Кюри взаимодействия симметрий (см. т. 4). С полем частицы с симметрией  $G_0^3$  взаимодействует поле всех окружающих ее, находящихся в решетке, остальных частиц, и это взаимодействие в конечном счете и определяет симметрию  $K$ .

С другой стороны, во многих структурах симметричные атомы или молекулы оказываются в положениях  $K$ , менее симметричных, чем их собственная симметрия. И в этом случае выполняется принцип Кюри, т. е. точечная группа положения является подгруппой  $K \subset G_0^3$  точечной группы структурной единицы, но диссимметризация может быть весьма значительной, иногда вплоть до того, что положение может оказаться асимметричным  $K = 1$ . Например, молекулы бензола с высокой симметрией  $6/mmm$  упаковываются в ромбическую структуру, симметрия положения центра молекулы — 1. Тетраэдрическая группировка  $\text{SiO}_4$  в различных кристаллах занимает и положения, соответствующие этой симметрии (кristобалит), и положения, симметрия которых ниже — 2,  $m$  или 1 (во многих силикатах).

Ответ на рассматриваемый вопрос прост. Определяющий принцип образования структуры — принцип минимума энергии, который для ненаправленных сил взаимодействия геометрически выражается принципом максимального заполнения. Если симметрия структурной единицы при образовании кристалла совместима или помогает достижению этого минимума, то образуется структура с такой группой  $\Phi$  и такими положениями в ней



структурных единиц, которые максимально близки к их собственной симметрии. Но если минимум достигается при занятии структурными единицами низкосимметричных положений, то их собственная симметрия либо не играет роли, либо используется лишь частично — не полностью совпадает с симметрией положения. Говоря о соотношении симметрии положения  $K$  и симметрии структурной единицы  $G_0^3$ , можно отличать два случая. В одном из них симметрия  $G_0^3$  находящейся в кристалле, но взятой самой по себе изолированной структурной единицы сохраняется:  $G_0^3 = G_{0(кр)}^3$ . Во втором случае влияние поля окружающих частиц таково, что структура молекулы под влиянием окружающих частиц (поля решетки) изменяется, а ее симметрия понижается:  $G_0^3 \equiv G_{0(кр)}^3 \equiv K$ .

Нужно отметить еще одно обстоятельство, которое связано с простотой или сложностью химической формулы данного вещества. В любой пространственной группе  $\Phi$  число наиболее симметричных положений ограничено. Для структур с простой формулой это может не иметь значения. Например, в простых структурах, между атомами которых действуют центральные силы, и которые имеют простые формулы типа  $AX$ ,  $AX_2$  и т. п., все атомы могут разместиться по высокосимметричным позициям, и структуры обычно имеют высокую симметрию. Если же сортов атомов много, то таких позиций попросту не хватает, и симметрия структуры понижается. Поэтому обычно, чем сложнее химическая формула неорганического соединения, тем ниже симметрия его кристаллической структуры.

Говоря о связи точечной симметрии структурной единицы и ее положения в кристалле, нужно упомянуть и о тех случаях, когда последняя выше первой. Разумеется, это невозможно для «покоящихся» молекул, но возможно статистически — либо за счет усреднения по всем элементарным ячейкам кристалла, либо за счет тепловой реориентации молекул или их вращения:  $K = G_{0(статист.)}^3 \supset G_0^3$ . Так, известны случаи, когда асимметричные (с симметрией 1), но приблизительно центросимметричные по форме молекулы образуют центросимметричный кристалл, статистически занимая в нем положение с симметрией  $\bar{1}$ . За счет температурных перескоков группировка  $NH_4$  с собственной симметрией  $43m$  в некоторых кристаллах занимает положения с симметрией 4 или  $m\bar{3}m$ , а в некоторых соединениях она находится в состоянии полного сферического вращения.

Мы рассмотрели связь точечной симметрии структурных единиц (при ненаправленных силах связи между ними) и точечной симметрии их положений в кристаллической структуре. Однако пространственная симметрия  $\Phi$  регулирует, что более важно, и взаимное расположение структурных единиц относительно друг друга, но уже не только операциями точечной симметрии, а и трансляциями и операциями симметрии с трансляционной компонентой. Рассмотрим рис. 50, иллюстрирующий роль элементов симметрии при контактах частиц произвольной формы. Из рисунка видно, что с точки зрения принципа максимального сближения соседних частиц операции точечной симметрии (рис. 50, а) оказываются невыгодными, так как накладывают условия попарного расположения центров атомов вдоль линий (или в плоскостях), перпендикулярных соответствующим элементам симметрии, а это не позволяет наиболее экономно использовать пространство. Напротив, элементы с трансляционной компонентой (рис. 50, б) разрешают входить одним частицам в промежутки между другими, вернее, эти элементы и возникают при такой укладке. Поэтому другим аспектом принципа максимального заполнения является правило возникновения (использования) элементов симметрии

Рис. 50

Укладка структурных единиц в кристалле

Для нее не выгодны операции точечной симметрии — в данном случае зеркальная плоскость  $m$ , так как выступы структурных единиц оказываются друг против друга (а). Плотной укладке способствуют операции с трансляционной компонентой (б)

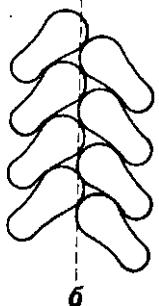
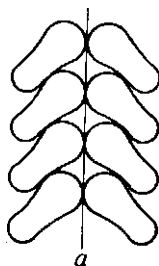


Рис. 51

Структура NiAs с октаэдрическими связями Ni

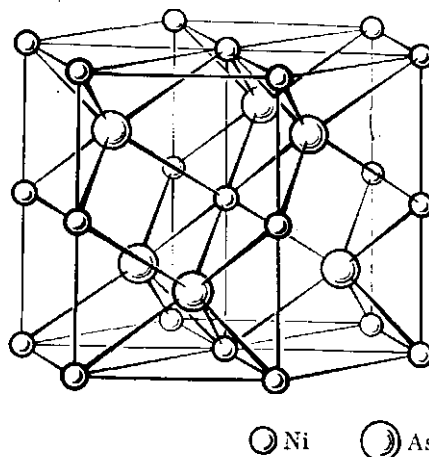


Рис. 51

Рис. 50

с трансляционной компонентой и правило невыгодности возникновения элементов точечной симметрии пространственной структуры между атомами, если же такие элементы есть, то атомы или структурные единицы располагаются на них.

Если силы связи направленные, как это имеет место в ковалентных кристаллах, принцип плотнейшей упаковки не отвечает физической картине достижения минимума потенциальной энергии, так же как и теряет в значительной мере смысл изображения структуры соприкасающимися шарами. Минимум энергии достигается именно при насыщении направленных ковалентных связей, и поэтому здесь всегда на первом месте стоит принцип собственной точечной симметрии атомов. Поэтому ковалентные структуры, в которых атомы в соответствии со своей симметрией имеют относительно небольшое число соседей — 3, 4, 6, являются более «ажурными», чем структуры максимального заполнения. Таковы, например, структуры алмаза (рис. 39, в) и другие тетраэдрические структуры, октаэдрические структуры типа NiAs (рис. 51) и др. Здесь симметрия структуры в основном определяется симметрией образующих ее атомов. Ковалентные структуры, как уже было сказано, ажурные, но поскольку ковалентные связи обычно несколько короче, чем ионные или металлические, в среднем объемы на один атом в структурах с разным типом связи отличаются незначительно.

Говоря о соотношении точечной симметрии структурных единиц  $G_0^3$ , их положений в кристалле  $K$  и пространственной симметрии структуры  $G_3^3$ , нужно упомянуть и о так называемой локальной, некристаллографической симметрии. В некоторых молекулярных и биологических структурах (гл. II, пп. 6.2 и 9.4) наблюдается такая упаковка структурных единиц, когда они связаны между собой симметрически, например осями 2, но эти элементы симметрии не принадлежат группе  $G_3^3$  (говорят, не являются кристаллографическими), а действуют локально, скажем между определенными (не всеми) парами частиц (рис. 212). Известны также случаи наличия некристаллографических вращательных осей, связывающих между собой цепочки ча-

Таблица 11. Распространенность пространственных групп  $\Phi$  (%)

| $\Phi$                 | Неорганические вещества | Органические вещества | Все структуры |
|------------------------|-------------------------|-----------------------|---------------|
| $C_1^1 - P1$           | 1                       | 5                     | 3             |
| $C_2^2 - P2_1$         | —                       | 8                     | 3             |
| $C_{2h}^5 - P2_1/c$    | 5                       | 26                    | 13            |
| $C_{2h}^6 - C2/c$      | 4                       | 7                     | 5             |
| $D_2^4 - P2_12_12_1$   | —                       | 13                    | 5             |
| $D_{2h}^{15} - Pbca$   | —                       | 3                     | 1             |
| $D_{2h}^{16} - Pnma$   | 7                       | —                     | 5             |
| $D_{3d}^5 - R\bar{3}m$ | 4                       | —                     | 2             |
| $D_{6h}^4 - P6_3/mmc$  | 4                       | —                     | 3             |
| $O_h^1 - Pm\bar{3}m$   | 4                       | —                     | 3             |
| $O_h^5 - Im\bar{3}m$   | 9                       | —                     | 6             |
| $O_h^7 - Id\bar{3}m$   | 5                       | —                     | 3             |

стиц, тянущихся вдоль некоторых направлений в кристалле (см. ниже рис. 150). Все эти явления объяснимы с точки зрения принципа минимума энергии упаковки и конкретных особенностей структуры упаковываемых единиц.

**5.5. Статистика распространенности пространственных групп.** Изложенные соображения подтверждаются статистикой распределения исследованных структур по пространственным группам. Такие данные были получены при обработке результатов по 5,6 тыс. неорганических и 3,2 тыс. органических структур (всего 8,8 тыс. структур) (Maskay, 1967; Nowacki, Matsumoto, Edenharter, 1967). Эти данные приведены в табл. 11, группы расположены в порядке увеличения симметрии.

Таким образом, 40% неорганических структур описываются всего 9 группами, 60% органических структур — 6 группами, и половина всех структур — 12 группами  $\Phi$ , перечисленными в табл. 11.

Распространенность перечисленных групп объясняется изложенными выше соображениями о выгоде присутствия в структурах «упаковочных» элементов симметрии с трансляционной компонентой, что характерно практически для всех групп табл. 11, и наиболее ясно выявляется для неорганических структур со сложной формулой и для органических структур. Если структура имеет относительно простую формулу, то атомы ее сами могут располагаться на точечных элементах симметрии. Это в основном объясняет нижнюю часть таблицы — перечисленные в ней 5 групп описывают структуры элементов и простых неорганических соединений.

Наиболее распространенными оказываются всего 40 групп  $\Phi$  (включая перечисленные 12). Найдены представители 197 групп  $\Phi$  (из 219). Анализ частоты встречаемости групп  $\Phi$  показывает, однако, что при увеличении числа исследованных структур можно ожидать, что появятся представители еще не наблюдавшихся экспериментально групп.

Центр симметрии  $\bar{1}$  присутствует в большинстве исследованных структур: в 82% неорганических, в 60% органических, всего — в 74% веществ<sup>1</sup>.

**5.6. Координация.** При анализе кристаллов, структурными единицами которых являются атомы (а также и других типов структур), важным является рассмотрение окружения того или иного атома — числа его соседей, их сортов, расстояний до них, что объединяют единым понятием *координации*.

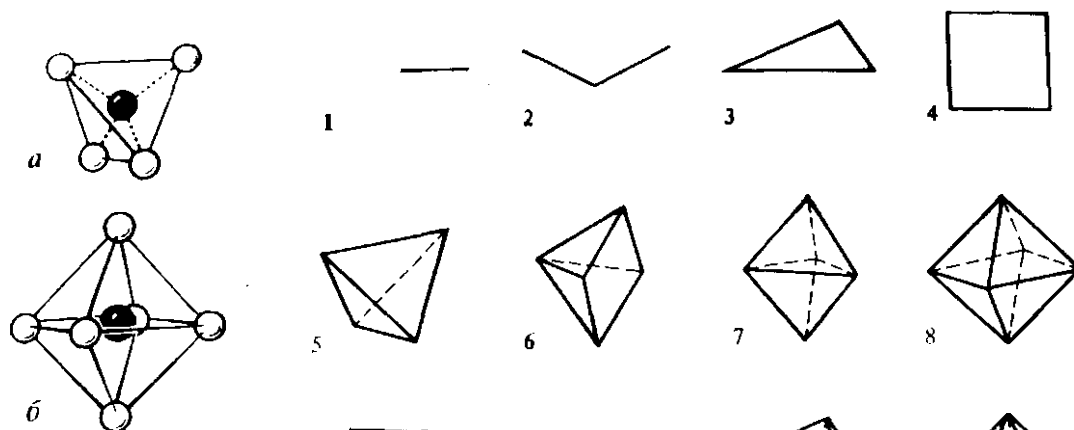
Возьмем в любой структуре какой-нибудь атом и рассмотрим его координацию. В простейших структурах металлов и ионных соединений и в ряде других случаев соседи, окружающие данный атом, занимают симметрично равные позиции, и тогда расстояния до них от центрального атома оказываются одинаковыми. Число таких ближайших соседей, или, как говорят, число их в первой координационной сфере, называют координационным числом (к.ч.), следующие по дальности соседи образуют вторую координационную сферу и т. д. В сложных и низкосимметричных структурах расстояния до ближайших соседей могут быть не совсем одинаковыми, но все же понятие координации использовать можно, если набор этих расстояний имеет определенный разрыв с набором расстояний до атомов следующей координационной сферы. Если расстояния до атомов первой и второй сфер близки, то иногда указывают оба к.ч. — например,  $8 + 6$  и т. д. Значение к.ч. связано с типом химической связи и собственной симметрией атомов. Для центральных сил к.ч. обычно большое:  $12$ ,  $6 + 8$ ,  $8 + 6$  и т. п., для ковалентных сил — малое:  $3$ ,  $4$ ,  $6$ . Понятие координации используется и в молекулярных структурах, тогда относительно центра данной молекулы рассматривается расположение центров и число соседних молекул.

Если соединить между собой прямыми центры ближайших друг к другу атомов первой координационной сферы, то получим выпуклый многогранник — координационный полиэдр с числом вершин, равным к.ч. Расстояния от вершин до центрального атома есть межатомные расстояния в этой сфере, а ребра полиэдра — расстояния между ближайшими соседями центрального атома (рис. 52). Различные типы координационных полиэдров показаны на рис. 53. Координационные полиэдры для данного к.ч. могут быть разными, они обладают определенной точечной симметрией. Частным случаем являются плоские конфигурации. При выделении в структуре тех или иных координационных полиэдров они могут оказаться либо изолированными, либо связанными друг с другом общими для них вершинами, ребрами или гранями.

Представление о полиэдрах является не только способом описания кристаллических структур. Оно приобретает и кристаллохимический смысл в тех случаях, когда полиэдры представляют собой уже рассматривавшиеся структурные единицы (например тетраэдры  $\text{SiO}_4$ , комплексные группировки типа  $\text{PtCl}_4$  и т. п.) или часто встречающиеся в соединениях определенного класса сочетания центрального атома с окружающими его атомами, например октаэдры  $\text{MeX}_6$  в ионных соединениях ( $\text{X}$ -анион).

**5.7. Классификация структур по протяженности структурных группировок.** Все структуры можно классифицировать по признаку отсутствия или наличия структурных группировок, внутри которых действуют более сильные (а значит, и более короткие) связи, чем между ними, и по протяженности этих группировок, т. е. по числу измерений пространства  $k$ , в которых они ограничены. Поскольку группировки находятся в трехмерно-периодической

<sup>1</sup> В последние годы в связи с развитием техники структурного анализа доля исследованных нецентросимметричных структур становится выше.



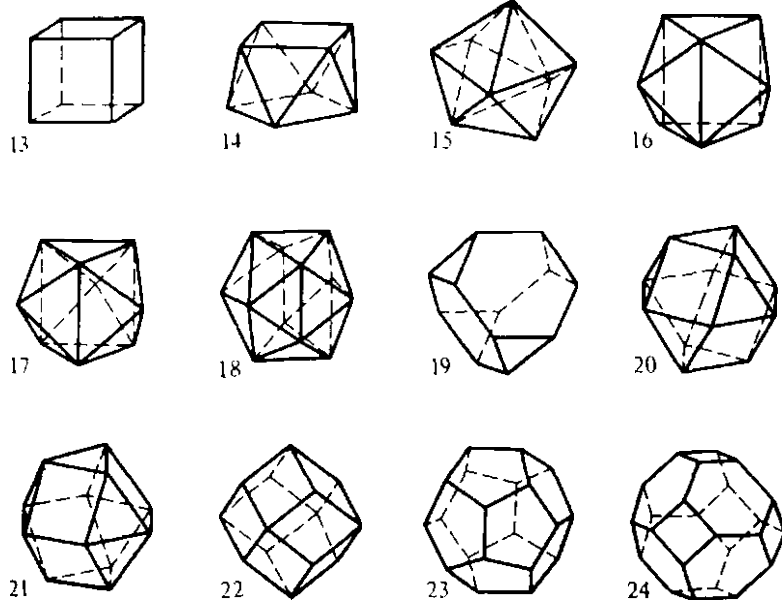
Р и с. 52

Схема построения координационного полиэдра на примере тетраэдра (а) и октаэдра (б)

Р и с. 53

Различные типы координационных полиэдров

- 1 — гантель, к. ч. 1;
- 2 — уголок, к. ч. 2;
- 3 — треугольник, к. ч. 3;
- 4 — квадрат, к. ч. 4;
- 5 — тетраэдр, к. ч. 4;
- 6 — тетрагональная пирамида, к. ч. 5;
- 7 — тригональная бипирамида, к. ч. 5;
- 8 — октаэдр, к. ч. 6;
- 9 — тригональная призма, к. ч. 6;
- 10 — одношапочная тригональная призма, к. ч. 7;
- 11 — семивершинник, к. ч. 7;
- 12 — пентагональная бипирамида, к. ч. 7;
- 13 — куб, к. ч. 8;
- 14 — квадратная антипризма (свернутый куб), к. ч. 8;
- 15 — тригональный додекаэдр, к. ч. 8;



- 16 — двухшапочная призма, к. ч. 8; 17 — трехшапочная тригональная призма, к. ч. 9; 18 — икосаэдр, к. ч. 12; 19 — притупленный (лавесовский) тетраэдр, к. ч. 12; 20 — кубооктаэдр, к. ч. 12; 21 — гексагональный кубооктаэдр, к. ч. 12; 22 — ромбододекаэдр, к. ч. 14; 23 — пентагондодокаэдр, к. ч. 20; 24 — притупленный октаэдр, к. ч. 24

решетке, величина  $m = 3 - k$  указывает число измерений, в которых группировки бесконечны и периодичны.

Гомодесмическим структурам, построенным из атомов в качестве структурных единиц, между которыми имеется трехмерная сетка приблизительно равноценных связей, соответствует  $k = 0$ ,  $m = 3$ . Такой кристалл в целом может рассматриваться как гигантская структурная группировка с симме-

трией  $G_0^3$ . По мере увеличения  $k$  и уменьшения  $m$  получим:

$k = 0, m = 3$  — трехмерные структуры с симметрией  $G_2^3$

$k = 1, m = 2$  — слоистые структуры, симметрия слоев  $G_2^3$

$k = 2, m = 1$  — цепные структуры, симметрия цепей  $G_1^3$

$k = 3, m = 0$  — островные структуры, симметрия группировок  $G_0^3$ .

Структуры первого типа, как правило, гомодесмические, остальные — гетеродесмические. Наряду со структурами, которые можно четко отнести к одному из указанных типов, существуют структуры и промежуточные, имеющие структурные группировки не очень четко выраженные, а также структуры с группировками, относящимися к разным типам. Рассмотрим теперь основные черты всех этих структур.

**5.8. Координационные структуры.** Так обычно называют структуры первого типа с  $k = 0, m = 3$ , поскольку в них координация атомов приблизительно одинакова во всех направлениях. Название это не вполне удачно, так как та или иная координация присуща любому атому любой структуры, вернее было бы назвать их координационно равными.

Координационно равные структуры образуют большинство неорганических соединений, к ним относятся практически все металлы и сплавы, большинство ионных и ковалентных соединений. Их координационное число обычно велико (12,  $6 + 8$ ,  $8 + 6$ ), за исключением ковалентных структур. К координационным относят и структуры отвердевших благородных газов: у них большое к.ч. — 12 (плотнейшие упаковки), эти структуры изодесмические, все связи в них одинаковые, но не сильные, а слабые — ван-дер-ваальсовы.

В координационно равных структурах можно выделять координационные полиэдры одного или разных типов, но они всегда образуют ту или иную пространственную вязь (см. ниже рис. 100). В некоторых случаях прочная вязь сцепленных между собой структурных группировок (например, кремнекислородных тетраэдров,  $\text{MO}_6$ -октаэдров) образует пространственную ажурную конструкцию, в которой имеются сравнительно большие пустоты, изолированные или в виде каналов, пронизывающих всю структуру (см. ниже рис. 114). Такие структуры называют каркасными.

**5.9. Связь координации с размерами атомов.** Ионные структуры можно изображать и описывать при помощи координационных полиэдров, в центре которых находятся катионы, а в вершинах — анионы. Магнус и Гольдшмидт ввели геометрический критерий — отношение эффективных ионных радиусов

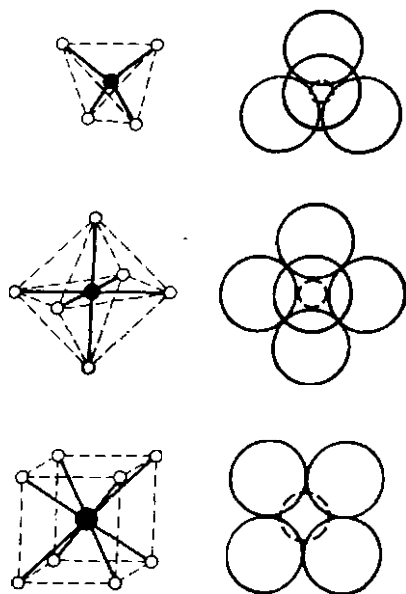
$$r_{\text{кат}}/r_{\text{ан}} = g', \quad (75)$$

который определяет координационное число  $n$  и вид координационного полиэдра (рис. 54). Поскольку эффективные ионные радиусы катионов являются, как отмечено выше, величинами условными, можно в качестве геометрического критерия использовать не зависящую от выбора  $r_{\text{кат}}$  величину

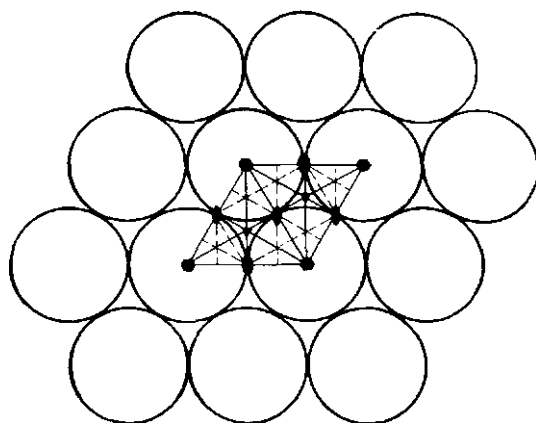
$$g = d(AB)/r_{\text{ан}}, \quad (76)$$

где  $d(AB)$  — расстояние от центра полиэдра до его вершины (т. е. расстояние катион—анион),  $2r_{\text{ан}}$  — ребро полиэдра (т. е. расстояние между анионами). При этом  $g' = g - 1$ . В табл. 12 даны  $g$  и  $g'$ , разрешающие координацию  $n$  (или любую ниже  $n$ ).

Если  $g$  имеет промежуточное значение между «узловыми» значениями, например,  $1,225 < g < 1,414$ , то вокруг катиона при данном  $d(AB)$  могут



Р и с. 54  
Иллюстрация правила Магнуса для координационных чисел 4, 6, 8



Р и с. 55  
Плотнупакованный слой шаров и его симметрия

разместиться (не обязательно соприкасаясь) лишь четыре аннона. С увеличением  $g$  может (и с точки зрения плотной упаковки должен) происходить переход к большим координационным числам и соответствующим им полиэдрам. Если, наоборот, потребовать обязательного соприкосновения всех внешних шаров, то при осуществлении координации  $n$  и значениях  $g$ , меньших, чем соответствующее узловое (например, для октаэдра  $n = 6$  и  $g < 1,414$ ), катпон будет «болтаться» среди окружающих его аннонов. С геометрической точки зрения такая конфигурация является неустойчивой. Таким образом, при данном  $g$  наиболее вероятна с геометрической точки зрения та координация, для которой это  $g$  меньше ближайшего узлового значения, но не запрещены и более низкие координации. Так, хотя при  $g = 1,645$  уже возможно возникновение томсоновского куба с  $n = 8$ , при этих и больших значениях часто стабильной группировкой является октаэдр с  $n = 6$  (это имеет место, например для KF, RbCl). Правила Магнуса—Гольдшмидта выполняются для ряда ионных кристаллов. Так, для многих галогенидов

Таблица 12. Связь координации  $n$  с величинами  $g$  и  $g'$

| Координация                     | $n$ | $g$   | $g'$  |
|---------------------------------|-----|-------|-------|
| Тетраэдр                        | 4   | 1,225 | 0,225 |
| Октаэдр                         | 6   | 1,414 | 0,414 |
|                                 | 7   | 1,592 | 0,592 |
| Томсоновский (свернутый) куб    | 8   | 1,645 | 0,645 |
| Куб                             | 8   | 1,732 | 0,732 |
| Кубооктаэдры ( $g$ , $\kappa$ ) | 12  | 2,000 | 1,000 |

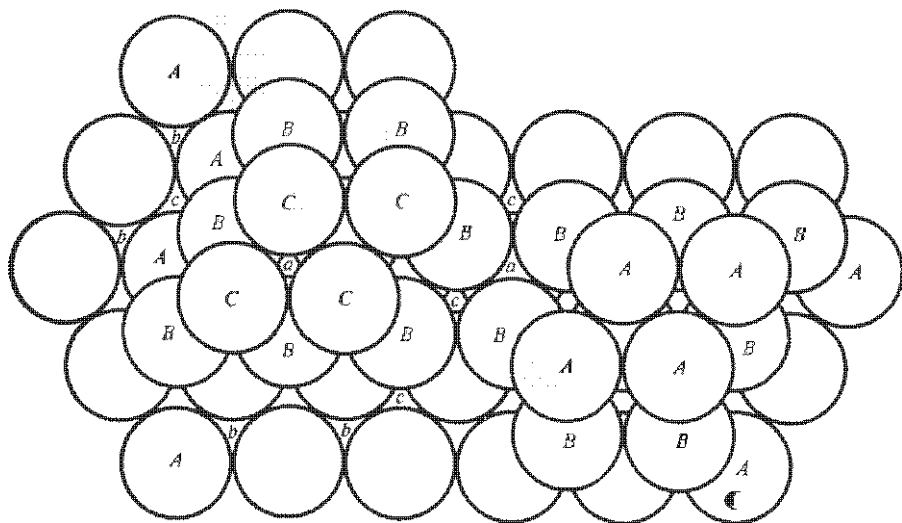


Рис. 56

Два основных варианта образования трехмерной плотнейшей упаковки шаров из слоев типа  $A, B, C$ , укладываемыхся на промежутки нижнего слоя  $a, b, c$ :  $ABC$  (слева) и  $ABA$  (справа)

щелочных металлов (см. рис. 42) величины  $g$  соответствуют наблюдаемой октаэдрической координации. Структуры  $\text{CsCl}$ ,  $\text{CsBr}$ ,  $\text{CsI}$  имеют соответственно величинам  $g$  (1,75; 1,84; 1,91) кубическую координацию. Вместе с тем есть много примеров невыполнения этих правил. Так, структуры  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiF}$  имеют  $g < 1,414$ , т. е., казалось бы, должны быть тетраэдрическими, октаэдр для них «запрещен», но в действительности они кристаллизуются по типу  $\text{NaCl}$  — с октаэдрической координацией. Это связано с условностью геометрической модели.

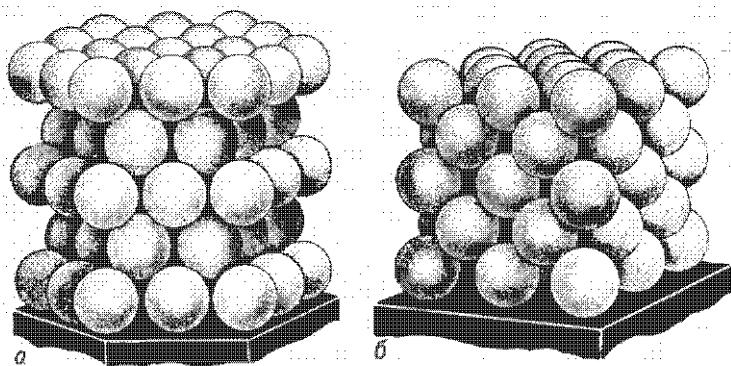
**5.10. Плотнейшие упаковки.** Ряд структур элементов, силанов и ионных кристаллов построен на основе плотнейшей упаковки. Рассмотрим геометрию и симметрию плотнейших шаровых упаковок и некоторые близкие к этим вопросы.

Один двумерный плотноупакованный слой одинаковых шаров изображен на рис. 55 вместе с присущими ему элементами симметрии. Через центры шаров проходят оси 6; через промежутки — оси 3. Число промежутков вдвое больше числа шаров. Следующий такой же слой будет наложен наиболее

Рис. 57

Гексагональная (а) и кубическая (б) плотнейшие упаковки

В кубической упаковке плотнейшие слои можно выделить в четырех плоскостях, перпендикулярных пространственным диагоналям куба





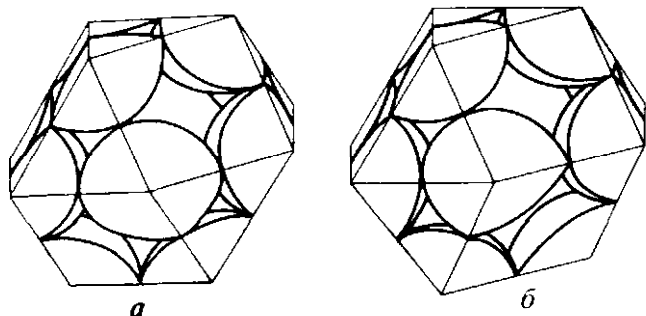


Рис. 58

Координационные полиэдры:  
кубооктаэдр  $\kappa$  (а) и его гексагональный аналог  $z$  (б)

плотно, если его шары окажутся над промежутками между шарами нижнего слоя (рис. 56). Общими для двух и любого числа так наложенных слоев останутся оси 3 и плоскости  $m$ . Следовательно, пространственными группами симметрии плотнейших упаковок являются все группы, имеющие подгруппу  $P3m1$ ; это (кроме ее самой) группы  $R3m$ ,  $P3m1$ ,  $R3m$ ,  $P6m2$ ,  $P6_3mc$ ,  $P6_3/mmc$ ,  $Fm3m$ ; всего их, включая исходную, восемь.

Если обозначить, как это сделано на рис. 56, исходный слой шаров буквой  $A$  и возможные позиции наложения на него  $b$  и  $c$ , следующий слой может быть либо  $B$ , либо  $C$ , и пока не определен третий слой, обозначение безразлично (на рис. 56 слой  $B$ ). Третий слой может быть наложен на промежутки типа  $a$  или  $c$  в слое  $B$  и т. п. Таким образом, любые комбинации наложений могут быть описаны последовательностью этих букв  $A, B, C$ , причем рядом не могут стоять одинаковые буквы, что означало бы наложение шара на шар. Коэффициент упаковки для любой плотнейшей упаковки 74,05%. Двухслойная упаковка ... $ABAB$ ... (рис. 56, справа; рис. 57, а) называется плотнейшей гексагональной и имеет симметрию  $P6_3/mmc$ . Замечательна трехслойная упаковка ... $ABCABC$ ... (рис. 56, слева; рис. 57, б). Наложение исходных трех плотноупакованных двумерных слоев дает такую укладку, что точно такие же слои в ней (и только в ней) можно выделить по трем другим направлениям, как это видно на рис. 57, б. Эта упаковка является кубической гранецентрированной, ее симметрия  $Fm3m$ .

Далее можно рассматривать наложения слоев с периодичностью  $n$ , большей чем три слоя. Прежде чем это сделать, обратим внимание на то, что наглядная трехбуквенная система обозначений избыточна. Это видно из того, что последовательности  $ABAB$ ...,  $ACAC$ ...,  $BCBC$ ... обозначают одну и ту же гексагональную упаковку. Достаточно обозначить данный слой лишь согласно тому, как примыкают к нему снизу и сверху два ближайших слоя — по гексагональному ( $z$ ) или кубическому ( $\kappa$ ) закону. Тогда две основные упаковки ( $n$  — число слоев в упаковке) запишутся так (указана и симметрия):

$$n = 2 \quad \begin{matrix} ABAB \\ z z z z \end{matrix} \quad D_{6h}^4 = P6_3/mmc, \quad n = 3 \quad \begin{matrix} ABCABC \\ \kappa \kappa \kappa \dots \end{matrix} \quad O_h^5 = Fm3m. \quad (77)$$

На рис. 58 изображены координационные полиэдры шаров типа  $z$  и  $\kappa$  — кубооктаэдры: у шаров  $\kappa$  — правильный, у  $z$  — «свернутый» (гексагональный аналог кубооктаэдра). Упаковки с  $n = 4, 5$  таковы:

$$n = 4 \quad \begin{matrix} ABAC \\ \kappa z \kappa z \end{matrix} \quad D_{6h}^4 = P6_3/mmc, \quad n = 5 \quad \begin{matrix} ABCAB \\ z \kappa \kappa \kappa z \end{matrix} \quad D_{3d}^5 = P3m1.$$

Упаковок с  $n = 6$  две:

$$n = 6 \quad \begin{matrix} ABCACB \\ z \kappa \kappa z \kappa \kappa \end{matrix} \quad D_{6h}^4 = P6_3/mmc, \quad \begin{matrix} ABABAC \\ \kappa z z z \kappa z \end{matrix} \quad D_{3h}^1 = P6m2.$$



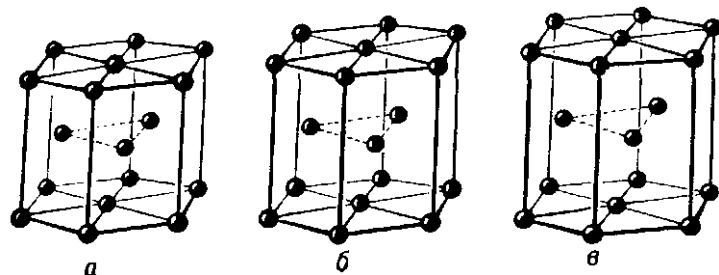


Рис. 60

Отклонение от идеального отношения  $c/a = 1,633$  в структурах некоторых металлов

$a$  — Be,  $c/a = 1,57$ ;

$b$  — идеальная решетка;

$c$  — Cd,  $c/a = 1,89$

но равны. Хорошим примером могут служить структуры сплавов, например,  $\text{Cu}_3\text{Au}$  (см. ниже рис. 93, б); полупроводниковых сплавов, содержащих Bi, Sb, S, Te, Ge. Ag с координацией 12, все атомы которых имеют радиусы, равные 1,6—1,8 Å. Эти сплавы образуют многослойные упаковки, иногда со статистическим заселением некоторых позиций; пример такого соединения дан на рис. 61.

Большое распространение в структурах элементов и ряда соединений имеет объемноцентрированная кубическая упаковка (ОЦК) (рис. 62). Если рассматривать ее формально как упаковку равных шаров, то коэффициент упаковки равен 68,01%, он меньше коэффициента упаковки для плотнейших упаковок (74,05%), но достаточно велик. Вопросы перехода между двумя такими типами кубических структур (например,  $\alpha - \gamma - \delta$  Fe: ОЦК — ГЦК — ОЦК) интересны. С геометрической точки зрения можно сказать, что устойчивость ОЦК-структур обуславливается тем, что в них очень хорошо выдерживается принцип высокой симметрии атомов, а их координация  $8 \div 6$  весьма высока. Однако полное объяснение этого типа структур может быть получено только при учете всех особенностей взаимодействия атомов и динамики решетки.

**5.11. Сложные структуры на основе плотной упаковки шаров.** Между шарами плотнейшей упаковки имеются пустоты, или, как говорят иногда, дырки. Эти пустоты бывают двух сортов. Накрыв плотнейший слой (рис. 56) следующим, увидим, что те промежутки нижнего слоя, которые прикрыты шарами верхнего, окружены четырьмя шарами по тетраэдру (промежуток  $a$  накрыт одноименным шаром  $A$  или  $b - B$ ,  $c - C$ ); это — тетраэдрические пустоты (рис. 63, а). Промежутки второго типа имеют и сверху и снизу по тройке шаров, они октаэдрические (промежуток  $a$  имеет сверху и снизу разноименные шары  $B$  и  $C$  и т. д. (рис. 63, а)). В любой трехмерной плотнейшей упаковке число тетраэдрических пустот вдвое больше числа шаров, число октаэдрических — равно числу шаров.

В пустоты можно поместить шарики меньшего размера, соприкасающиеся с основными шарами ра-

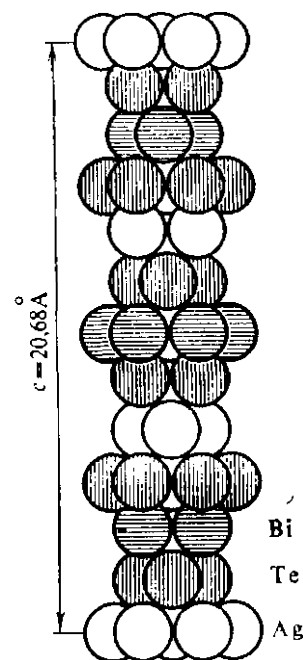


Рис. 61

Структура  $\text{AgBiTe}_3$

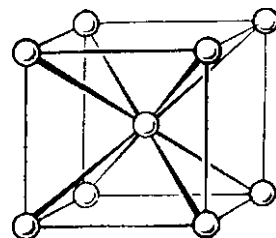


Рис. 62

Кубическая объемноцентрированная структура

диуса  $R$ . Радиус такого шарика для тетраэдрической пустоты равен  $0,225 R$ , октаэдрической —  $0,415 R$  (рис. 63, б, в). Пользуясь системами ионных радиусов, можно рассматривать геометрические возможности такого «заселения» пустот в упаковке анионов катионами. Эти возможности определяются формальными значениями  $g$  или  $g'$  по табл. 12, соответствующими октаэдрической и тетраэдрической координациям.

Однако в подавляющем большинстве таких случаев шары плотной упаковки уже не соприкасаются друг с другом, поскольку катионы «распирают» упаковку независимо от того, будем ли рассматривать ее с точки зрения системы эффективных или физических ионных радиусов, и тем более с точки зрения атомно-ионных радиусов сильных связей. Тем не менее оказывается, что ряд структур можно описать при помощи таких моделей. Поэтому можно сказать, что система связей анион — катион, наличие направленных по тетраэдру или октаэдру ковалентных взаимодействий и взаимное отталкивание одноименных ионов приводят к такому расположению, при котором центры атомов, и в частности анионов, занимают положения, которые соответствуют плотнейшей упаковке шаров, но большего диаметра. Другими словами, положения, соответствующие плотной упаковке, энергетически выгодны. Однако с точки зрения самой геометрической теории плотнейших упаковок это уже объяснить нельзя, так как главное условие — контакт основных шаров — нарушается. При этом почти всегда выдерживаются принципы максимального заполнения и симметрии.

Исходя из вариантов плотнейших упаковок анионов и различных возможностей заселения в них катионами пустот того или иного типа можно, следуя

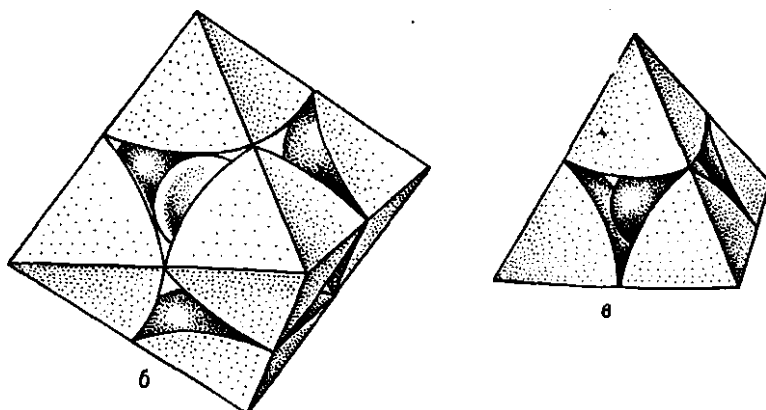
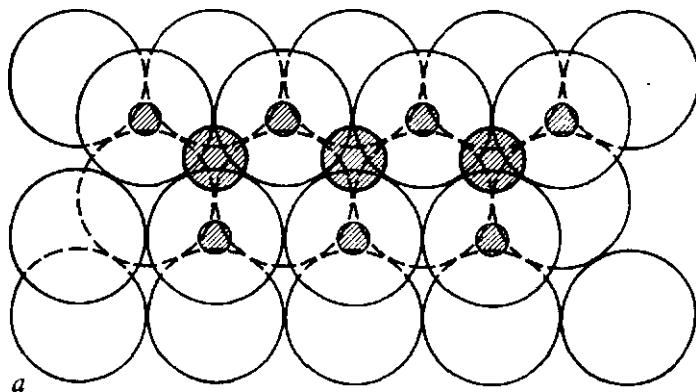


Рис. 63

Октаэдрические и тетраэдрические промежутки между двумя слоями плотнейшей упаковки с вложенными в них шариками (а), полнотелы вокруг октаэдрических (б) и тетраэдрических (в) промежутков

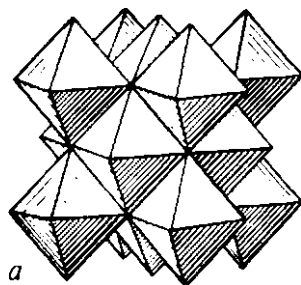
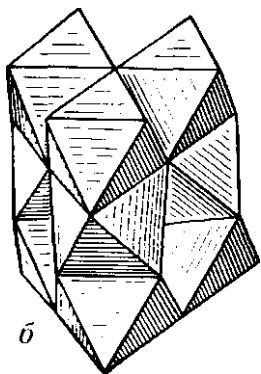


Рис. 64



б

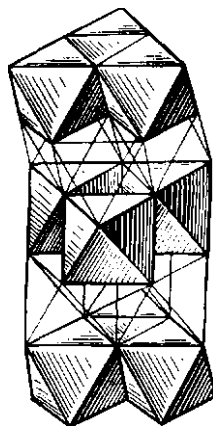


Рис. 65

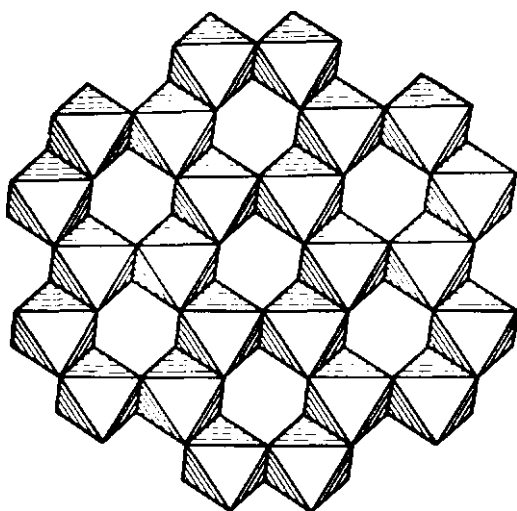


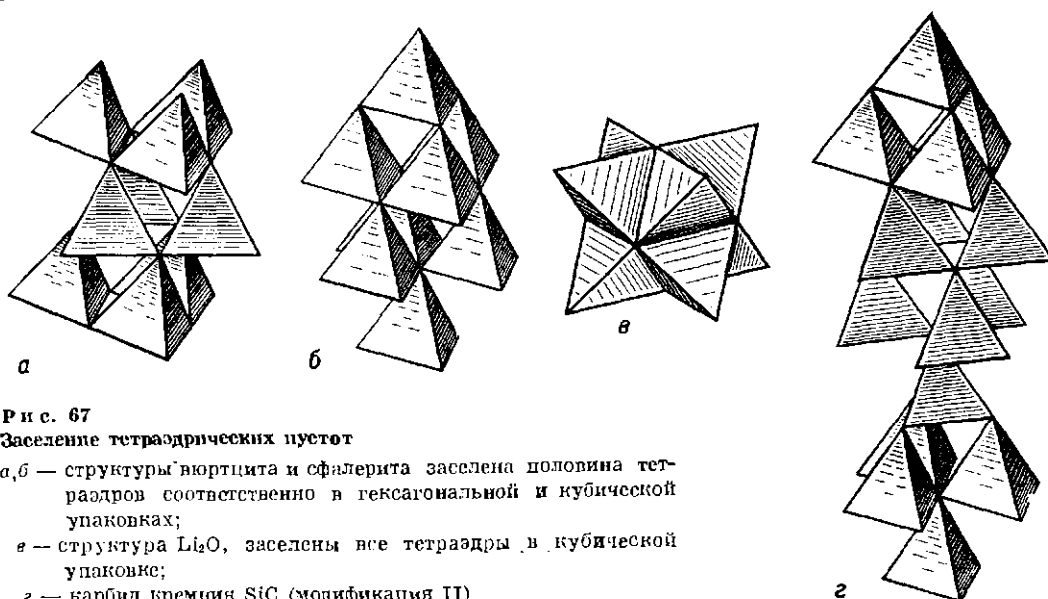
Рис. 64  
Структура NaCl (а) и NiAs (б)  
в полиэдрах

Рис. 65  
Структура CdI<sub>2</sub> в полиэдрах

Рис. 66  
Один слой структуры Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Н. В. Белову (1947), описывать различные структуры. Такое описание эквивалентно представлению этих структур как сочетания пустых или заполненных октаэдров и тетраэдров. Например, заселение всех октаэдрических пустот в кубической плотнейшей упаковке дает структурный тип NaCl, заселение их всех в гексагональной упаковке — тип NiAs (рис. 64, ср. рис. 51). Следует отметить, что центры атомов, находящихся в октаэдрических пустотах, сами расположены по закону плотной упаковки, и можно рассматривать всю структуру в равной мере и как заселение анионами пустот в упаковке катионов. Центры атомов обоих сортов образуют одинаковые решетки, но эти две решетки сдвинуты относительно друг друга. Если занята половина октаэдрических пустот в гексагональной упаковке, то получается тип CdI<sub>2</sub> (рис. 65), заселение двух третей пустот по корундовому мотиву дает тип Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 66). Заселение всех тетраэдрических пустот в кубической плотнейшей упаковке дает структуру типа Li<sub>2</sub>O (рис. 67, в).

Как мы уже отмечали, используя формальную схему размещения атомов по позициям плотной упаковки и пустот в ней, можно получить описание структур с направленными тетраэдрическими или октаэдрическими ковалентными связями. Так, заселение половины тетраэдрических пустот в кубической упаковке описывает структуру сфалерита ZnS (рис. 67, б), а в гексаго-



Р и с. 67

Заселение тетраэдрических пустот

а, б — структуры вюртцита и сфалерита заселены половина тетраэдров соответственно в гексагональной и кубической упаковках;

в — структура  $\text{Li}_2\text{O}$ , заселены все тетраэдры в кубической упаковке;

г — карбид кремния  $\text{SiC}$  (модификация II)

нальной — вюртцита (рис. 67, а). Аналогично построены различные многослойные модификации  $\text{SiC}$ , в которых тетраэдрические сетки чередуются по разным вариантам последовательностей  $g$  и  $k$  (рис. 67, г).

Если отношение  $d(AB)/r_{\text{ан}}$  увеличивается, то согласно табл. 12 координационное число должно возрасти, и структуры не могут уложиться в схему плотной упаковки. Большие координационные числа 7—8—11 наблюдаются действительно для крупных катионов  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$  и др. Координационные полпэдров могут быть здесь весьма сложными (рис. 68). Классические примеры правильных полпэдров — кубов — представляют структуры  $\text{CsCl}$ ,  $\text{CaF}_2$  (рис. 69), в последней — половина кубов пустая.

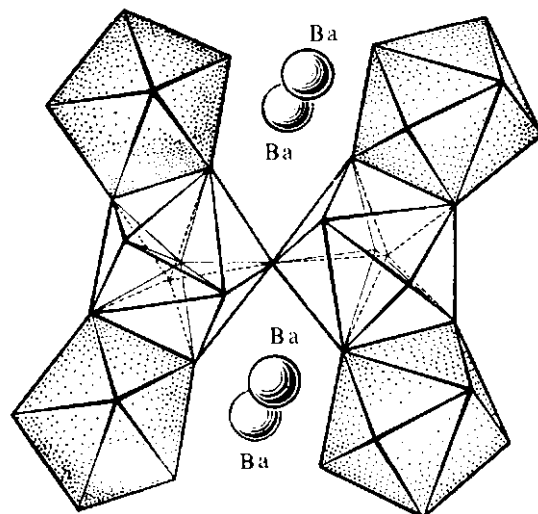
#### 5.12. Координационно-неравные: островные, цепные и сложные структуры.

Если связи между атомами в структуре разного типа (гетеродесмические структуры), то такие структуры — координационно-неравные, и можно выделить группировки атомов с  $m = 0, 1, 2$ , связанных между собой короткими сильными связями. Между атомами таких разных группировок действуют слабые (длинные) связи. Конфигурации атомов внутри группировки мало зависят от взаимного расположения группировок как целого, т. е. группировки являются некоторыми стабильными единицами структуры. Поскольку сильные связи насыщены внутри группировки, взаимная упаковка группировок как стабильных единиц в основном определяется слабыми силами.

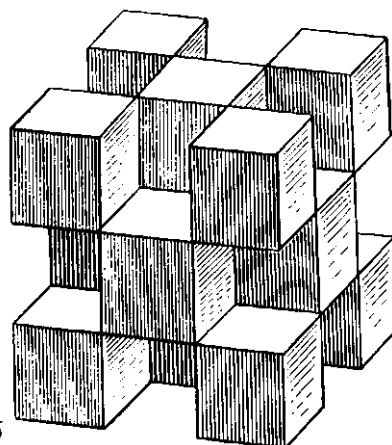
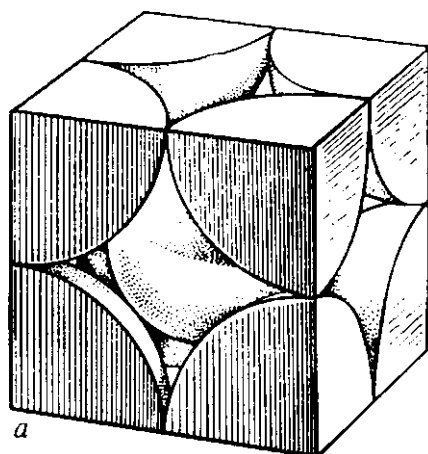
К островным структурам  $k = 0$  (с нульмерными группировками) относятся все молекулярные соединения с конечными молекулами (рис. 70), структуры, содержащие изолированные комплексы металлов с неорганическими или органическими лигандами (рис. 71) и некоторые другие. В § 5, 6 гл. II эти структуры будут рассмотрены подробнее.

Иногда трудно провести четкую границу между нульмерными и равнокоординационными структурами. Например, такие стабильные группировки, как  $\text{NH}_4$ ,  $\text{SO}_4$  и т. д., являются небольшими «островами», но они не имеют значительного разрыва с другими, окружающими их атомами.

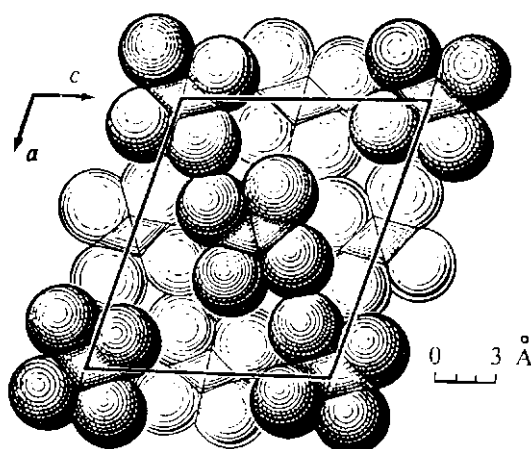
Структуры с одномерными группировками  $k = 1$  называют цепными. Типичными примерами их могут служить кристаллические полимеры, построенные из бесконечно длинных молекул, а из неорганических структур — струк-



Р и с. 68  
Восьмивершинные полиэдры  
вокруг атомов Lu в структуре  
 $BaLu_2F_8$ , окружение Ba —  
11 или 12 атомов



Р и с. 69  
Структуры с координацион-  
ным полиэдром — кубом  
а — куб в CsCl;  
б — укладка кубов в  $CaF_2$ .  
Структура CsCl — сплош-  
ная укладка кубов,  $CaF_2$  —  
«шахматная»



Р и с. 70  
Пример нульмерной (остров-  
ной) структуры — тетраод-  
этилен

тура элементарного селена (см. рис. 39, г) полупроводника-сегнетоэлектрика  $SbSI$  (рис. 72), комплексного соединения  $PdCl_2$  (рис. 73), цепочечные силикаты типа асбеста и многие другие. Цепь сама по себе описывается одной из групп симметрии  $G_1^3$ . В кристалле согласно тем же принципам, как и для островных структур, эта симметрия может лишь понизиться. Примером является

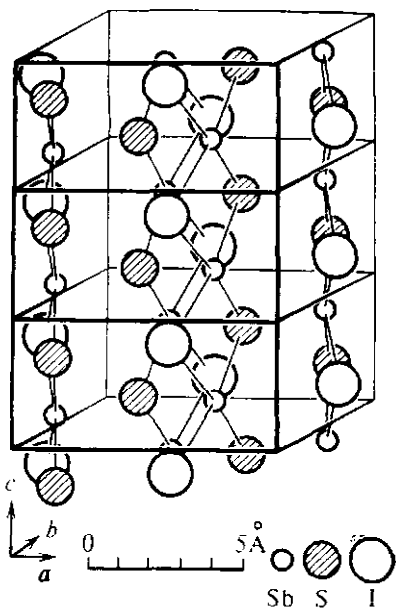
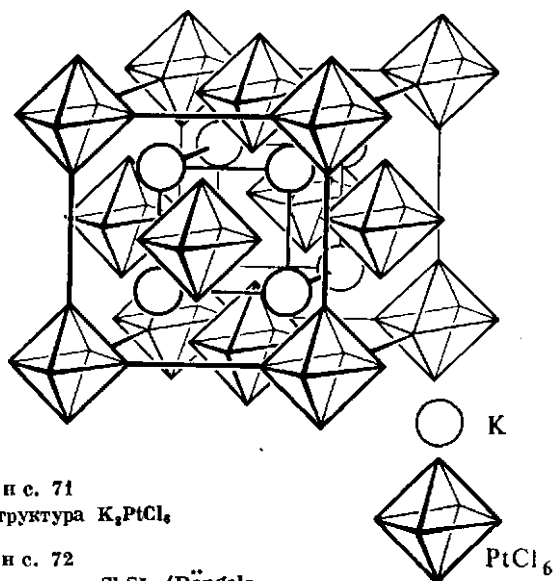
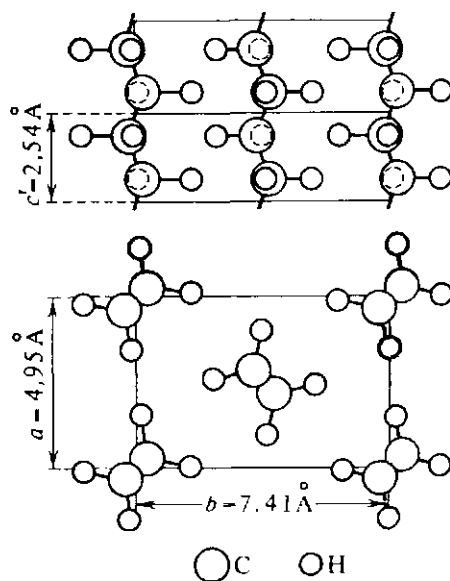
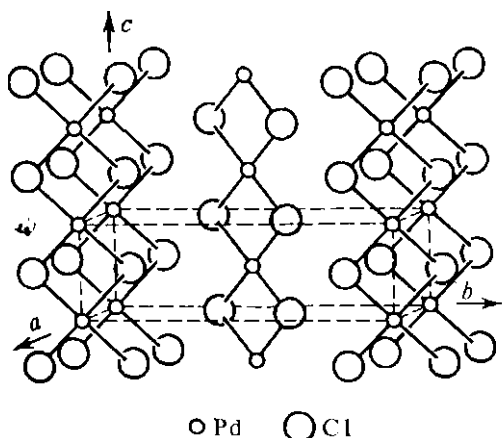


Рис. 73  
Структура  $PdCl_2$

Рис. 74  
Структура парафина  $C_nH_{2n+2}$   
в двух проекциях



структура парафинов  $C_nH_{2n+2}$  (рис. 74). Симметрия самих цепей  $mmc$ , но при их упаковке в решетке остаются «горизонтальные» плоскости  $m$ , оси 2 и возникают «упаковочные» элементы симметрии  $n$  и  $a$ , федоровская группа  $R\bar{3}m$ . Это пример жесткой цепи, сохранившей свою конфигурацию в кристалле. Возможен и другой случай, когда связи между некоторыми жесткими элементами цепи — звеньями — допускают различную взаимную ориентировку этих элементов при сохранении непрерывности цепи, и тогда конформация цепей при укладке их в кристаллическую структуру обуславливается в значительной мере слабыми связями между цепями. Цепи в цепочных структурах располагаются параллельно друг другу.



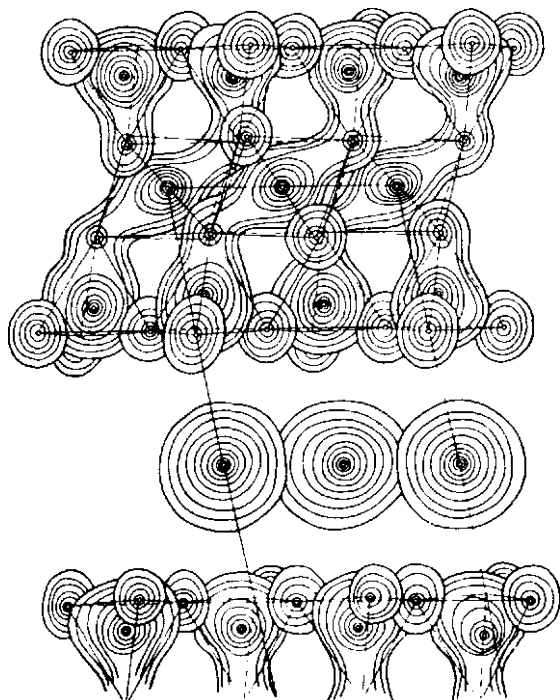


Рис. 75  
Один слой структуры слюды — трехмерный синтез  
Фурье потенциала решетки  
(Соболева, Звягин, 1958)

Слоистые структуры ( $k = 2$ ) обладают группировками атомов, связанных сильными связями, которые простираются бесконечно в двух измерениях. Яркими представителями таких структур являются графит (см. ниже рис. 89), слоистые структуры типа  $\text{CuI}_2$  (рис. 65), слоистые силикаты (рис. 75), которые можно рассматривать и как двухмерную систему сцепленных между собой стабильных координационных полиэдров. Толстые «многоэтажные» слои в слоистых структурах иногда называют пакетами. Наложение слоев по принципу плотного соприкосновения иногда возможно не одним, а двумя или большим числом способов, очень мало отличающимся по энергии, и поэтому нередко возникают различные модификации таких структур. Например, много модификаций имеет  $\text{CdI}_2$ , весьма многочисленны модификации различных глинистых минералов, отличающиеся способами наложения пакетов или некоторыми особенностями строения самих пакетов.

В заключение отметим, что отнесение той или иной структуры к типу координационно равной, островной, цепочечной или слоистой иногда не может быть проведено четко. В координационно равных структурах нередко можно выделить цепи или слои, явно играющие самостоятельную структурную роль, но тесно соприкасающиеся с другими атомами структуры, и т. п. Некоторые структуры построены из структурных единиц двух типов, например слоев и островов, цепей и островов и т. д.

## 6. Твердые растворы и изоморфизм

**6.1. Изоструктурность.** Многие кристаллы обладают одинаковой атомной структурой, т. е. являются изоструктурными. Это означает, что пространственные группы их одинаковы и атомы распределены по одним и тем же правильным системам точек (ПСТ), например атомы  $A$  одной структуры и атомы  $A'$  другой — по одной и той же ПСТ,  $B$  и  $B'$  — по другой и т. д. Ясно, что

изоструктурные вещества являются и «изоформульными» (формулы их одинаковы в смысле числа в них соответствующих атомов). Изоструктурность наблюдается в кристаллах различной сложности, начиная от простых веществ и кончая сложными соединениями. Например, изоструктурны между собой гранецентрированные кубические металлы и отвердевшие благородные газы, изоструктурны щелочногалоидные соединения типа  $\text{NaCl}$  (рис. 42), но с ними изоструктурны и ряд окислов, например  $\text{MgO}$ , и многие сплавы, например  $\text{TiN}$ . Есть большие серии изоструктурных соединений с формулами  $AB_2$ ,  $AB_3$ ,  $ABX_2$  и т. д. Каждая изоструктурная серия имеет наименование по одному наиболее распространенному (или впервые открытому) ее представителю, например структурный тип  $\alpha\text{-Fe}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CsCl}$ ,  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  и т. д.

Понятие изоструктурности является формально-геометрическим: к одному и тому же типу могут относиться кристаллы с различным характером связи, например ионным и металлическим. Однако геометрическое сходство указывает, что симметрия сил связи должна быть одинаковой, например эти силы должны быть (у соответственных атомов) сферически-симметричными или направленными и направленными одинаково.

**6.2. Изоморфизм.** Если кристаллы изоструктурны и обладают одинаковым типом связи, то их называют изоморфными. Параметры элементарных ячеек таких кристаллов близки. Их сходство проявляется и макроскопически: вследствие указанных причин изоморфные кристаллы весьма близки по внешней форме (отсюда и возник термин «изоморфизм»). Именно так изоморфизм был открыт на макроскопическом уровне Э. Митчерлихом в 1819 г. на примере кристаллов  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . Гониометрические измерения показали, что эти тетрагональные кристаллы обладают одинаковыми простыми формами, а углы между соответственными гранями близки. Другая классическая изоморфная группа — ромбоэдрические карбонаты  $\text{MCO}_3$ , ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Cd}, \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Mn}$ ), для которых угол при вершине ромбоэдра отличается не более чем на  $1-2^\circ$ . Изоморфные вещества близки и по физическим свойствам. В современных исследованиях изоморфизма основными являются данные рентгеновского и других дифракционных методов, позволившие детализировать и расширить первоначальные представления об изоморфизме.

**6.3. Твердые растворы замещения.** Рентгеновские исследования позволили установить тесную связь изоморфизма с явлениями растворимости в твердом состоянии, т. е. с образованием так называемых твердых растворов. Оказалось, что во многих случаях изоморфизм кристаллов связан с возможностью образования между изоморфными веществами непрерывного ряда твердых растворов с диаграммой состояния вида рис. 76, а.

Наиболее распространенным типом твердых растворов является раствор замещения, в котором в данной правильной системе точек атомы одного компонента замещают атомы другого компонента (рис. 77). При этом вероятность обнаружить замещающий атом в этих точках есть постоянная величина, не зависящая от их координат, но зависящая от состава твердого раствора. Если, например, в фазе  $AB$  атомы сорта  $A$  могут быть замещены атомами сорта  $A'$ , атомная доля которых равна  $x$ , то такой твердый раствор будет описываться формулой  $A_{1-x}A'_xB$ . В этом случае вероятность обнаружить атом  $A$  в точке, принадлежащей к данной ПСТ (или, как иногда говорят, к данной подрешетке) равна  $1 - x$ , а атом  $A' - x$ .

Таким образом, кристаллы с формулой  $A_{1-x}A'_xB$  ( $0 < x < 1$ ) для любых  $x$  изоструктурны между собой и с крайними членами ряда — соединениями  $AB$  и  $A'B$  (рис. 78, см. ниже рис. 93, а).

Следовательно, термин «изоморфизм» фактически используется для обозначения двух близких, но не полностью тождественных понятий. Первое из них — близость структуры и формы кристаллов различного (но родственного) химического состава и второе — явление взаимозамещения атомов или иных структурных единиц в кристаллических фазах переменного состава.

Изучение атомной структуры изоморфных веществ и их твердых растворов позволило установить не только геометрическое подобие их структур, но и выполняющиеся в них определенные метрические ограничения. Например,  $\text{KBr}$  и  $\text{LiCl}$  изоструктурны и имеют одинаковый тип связи, но непрерывного ряда твердых растворов не образуют. Это связано с сильным различием в размерах ионов. Анализ, проведенный Гольдшмидтом и подтвержденный многочисленными последующими исследованиями, показал, что в ионных соединениях радиусы замещающих друг друга ионов не могут отличаться более чем на 10—15%. примерно такой же предел отличия атомных радиусов в изоморфных структурах ковалентных и металлических веществ. Поэтому и размеры элементарных ячеек изоморфных веществ, межатомные расстояния в них и координаты атомов, находящиеся в общих положениях, отличаются незначительно.

Периоды элементарных ячеек твердых растворов изоморфных веществ приблизительно линейно зависят от концентрации — правило Вегарда (рис. 79). Но во многих случаях наблюдаются значительные отклонения от этого правила — кривая зависимости периодов от концентрации может выгибаться вверх или вниз, или быть S-образной. Так как атомы растворимого вещества и растворителя, как правило, имеют различные размеры, то введение примесных атомов в решетку растворителя создает два эффекта: статистически однородную деформацию кристаллической решетки вещества-растворителя и локальные смещения, создаваемые каждым примесным атомом.

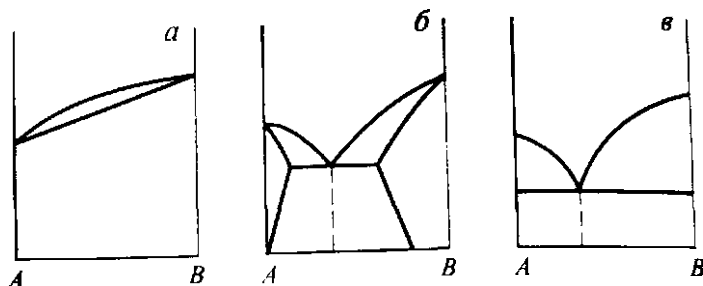
Таким образом, наблюдаемые рентгенографически величины периодов элементарных ячеек твердых растворов и межатомные расстояния являются усредненными по всем ячейкам кристалла. Однородная деформация приводит к концентрационной зависимости периодов решетки твердого раствора, наблюдаемой рентгеновским методом. Из-за локальных смещений, создаваемых растворенными атомами, каждая из ячеек является в той или иной степени искаженной, размеры и форма ее колеблются в зависимости от того, каким из замещающих друг друга атомов она заселена и каково заселение соседних ячеек (рис. 80). Локальная деформация ответственна за ослабление интенсивности рентгеновских рефлексов и образование вблизи них областей диффузного рассеяния. В среднем же локальные искажения таковы, что сохраняется дальний порядок: все атомы статистически отклоняются от некоторых средних положений, которые соответствуют идеальной трехмерной периодичности с усредненными периодами. Таким образом, и периодичность является статистической, но в среднем она выдерживается точно. Понятно, что отклонения атомов от идеальных положений должны быть пропорциональны разности  $\Delta r$  радиусов замещающих друг друга атомов, они должны зависеть также от концентрации. При отличии радиусов на 5—10%  $\Delta r$  составляют 0,1—0,2 Å. Прямые рентгенографические определения среднеквадратичного смещения атомов из усредненных идеальных положений  $\sqrt{\bar{u}^2}$  дают величины порядка 0,1 Å. По-видимому, большие значения  $\Delta r$  и  $\sqrt{\bar{u}^2}$  уже приводят к неустойчивости решетки и невозможности образования единой структуры твердого раствора — происходит разделение компонент, т. е. возникновение новых фаз.

Нужно отметить, что близость размеров атомов (при том же типе связи) не всегда обеспечивает сама по себе изоморфизм. Более того, пара атомов,

Р и с. 76

Различные типы диаграмм состояния

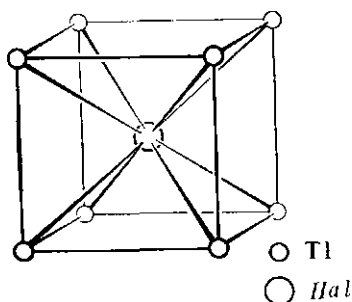
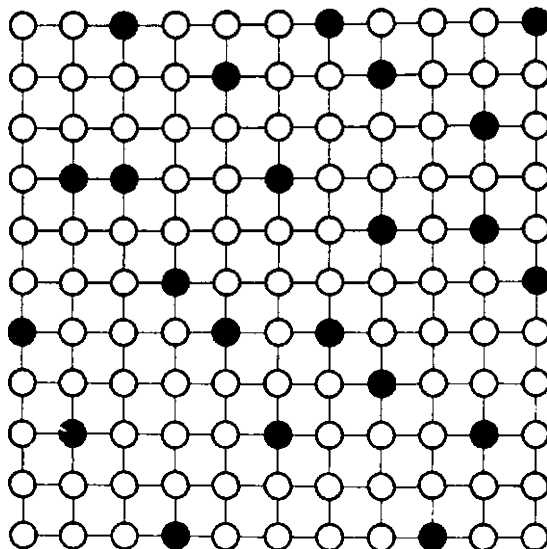
- а* — компоненты образуют непрерывный ряд твердых растворов;  
*б* — компоненты с ограниченной растворимостью;  
*в* — компоненты не образуют твердых растворов



Р и с. 77

Схема строения твердого раствора замещения

Условно показана только одна правильная система точек, по которой происходит замещение; могут быть другие правильные системы точек, по которым замещения не происходит



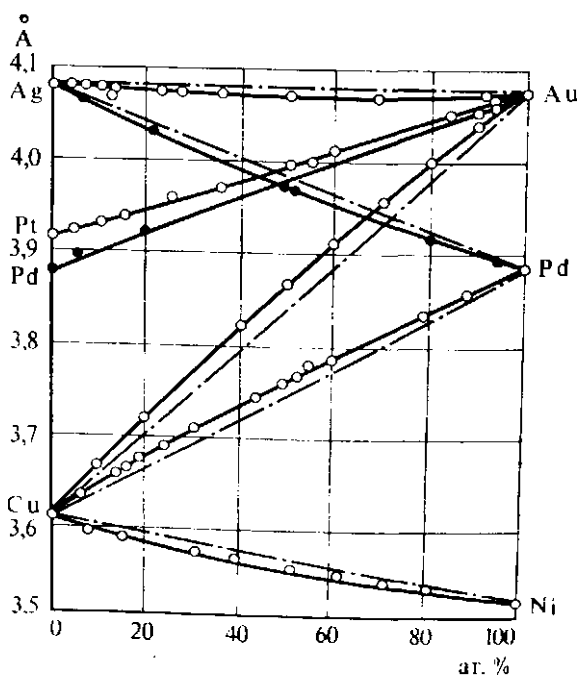
Р и с. 78

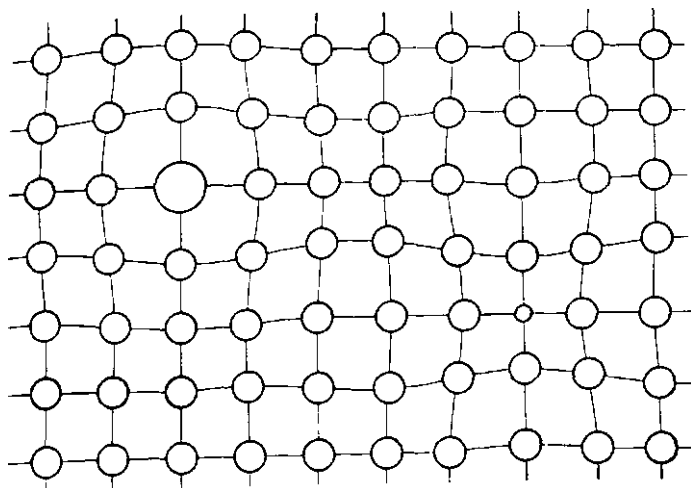
Элементарная ячейка твердого раствора  $TlHal_xHal_{1-x}$

В центре ячейки атомы галогенов могут статистически замещать друг друга в любых концентрациях

Р и с. 79

Закон Вегарда: периоды элементарных ячеек твердых растворов изоморфных веществ линейно зависят от концентрации





Р и с. 80  
Локальная деформация элементарных ячеек при введении в решетку примесных атомов (большого или меньшего радиуса)

изоморфно замещающих друг друга в одном структурном типе, может не обладать этим свойством в другом. Это не удивительно, поскольку изоморфизм есть свойство структур в целом, а не отдельных атомов как таковых. Если структура имеет сложную химическую формулу и большую ячейку, то обычно требование к разности размеров замещающих друг друга атомов несколько смягчается, так как имеется больше возможностей сохранить то же равновесие межатомных сил за счет небольших смещений других атомов ячейки. Близость изоморфно замещающих друг друга атомов по типу образуемых ими связей можно характеризовать долей ионности  $\varepsilon$  [формула (19)], (Урусов 1977, Макаров 1973). Устойчивость изоморфной смеси определяется величиной энергии смещения  $U_{см}$ : чем больше последняя, тем выше температура распада и тем меньше пределы замещений при данной температуре. В свою очередь  $U_{см}$  зависит от квадратов разности межатомных расстояний — разности радиусов замещающих друг друга ионов  $\Delta r$  и разности степеней ионности связи компонентов  $\Delta \varepsilon$ :  $U_{см} \sim a (\Delta r)^2 + b (\Delta \varepsilon)^2$ . Из-за большого различия  $\varepsilon$  такие пары элементов как Na и  $Cu^I$ , Ca и Hg, несмотря на близость ионных радиусов, практически не замещают друг друга.

Явление замещения в кристаллической структуре одних атомов другими не обязательно связано с тем, что оба смешиваемые вещества изоструктурны и дают непрерывный ряд твердых растворов. Еще более распространенными являются случаи ограниченной растворимости, когда компоненты не изоморфны или не изоструктурны. Соответствующая диаграмма состояния показана на рис. 76, б. Статистическое замещение атомов одного компонента атомами другого и в этом случае называют изоморфным замещением (хотя, как уже отмечено, сами смешиваемые вещества не обязательно истинно изоморфны), оно происходит по той же схеме, как и истинный изоморфизм (см. рис. 77), но теперь соединение переменного состава, например  $A_{n-x}A'_xB_m$ , существует не при любых  $x$ , а при ограниченных, так что  $x_{max} < n$ . Разумеется,  $x_{max}$  зависит от термодинамических параметров — температуры и давления. Если взаимная растворимость компонентов полностью отсутствует, то получается диаграмма состояния вида, показанного на рис. 76, в. Требования к возможности изоморфного замещения атомов без изоморфизма структур менее строги, хотя ограничение  $\Delta r < 15\%$  сохраняется.

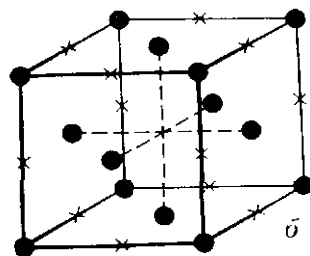
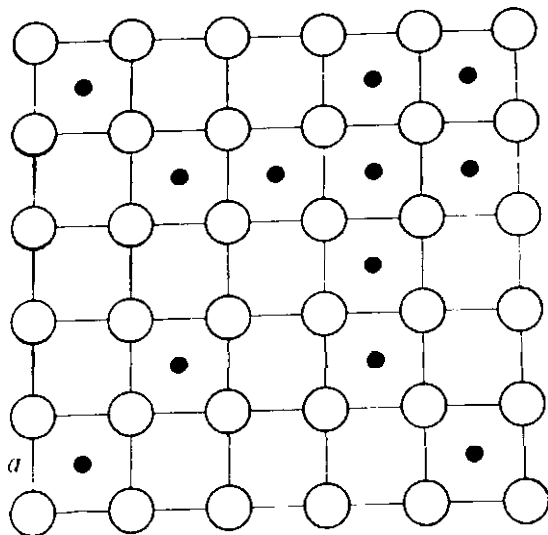
Возможны различные варианты изоморфизма и изоморфных замещений в зависимости от числа компонентов и сложности химической формулы фаз, образующих данную диаграмму (или разрез диаграммы) состояния. Наблюдаются изоморфные замещения или полный изоморфизм по одному, двум или нескольким сортам сходных атомов, т. е. распределение сходных атомов  $A$  и  $A'$  по одной ПСТ, атомов  $B$  и  $B'$  — по другой ПСТ,  $C$  и  $C'$  — по третьей и т. д. С другой стороны, возможно расселение по одной ПСТ атомов не двух, а трех или большего числа элементов:  $A$ ,  $A'$ ,  $A''$ ...

Замещающие друг друга атомы часто имеют одинаковую валентность — изовалентный изоморфизм. Возможен и гетеровалентный изоморфизм, когда атомы, замещающие исходные, имеют иную валентность. При этом необходимо, чтобы решетка в целом была нейтральной, т. е. чтобы происходила компенсация валентности (зарядов). Например, двухвалентные ионы  $A$  могут быть замещены совокупностью одновалентного  $A'$  и трехвалентного  $A''$  ионов, разумеется, если при этом выполняется условие допуска по радиусам. Роль компенсаторов заряда могут выполнять и дырки (вакансии), тогда, например, одновалентный ион может заместиться двух- или трехвалентным с компенсацией заряда соответствующим количеством вакансий. В ковалентных полупроводниковых структурах  $Ge$  и  $Si$ , относящихся к IV группе системы Менделеева, атомы матрицы могут быть заменены соответствующими количествами атомов III и V групп; если же вводить атомы только III или только V группы, компенсаторами станут электроны или дырки, что дает  $n$ - или  $p$ -типы полупроводникового кристалла. Компенсация может происходить не только по позициям атомов, занимающих одну правильную систему точек, но и по позициям разных систем. Например, изоморфны  $Fe^{2+}(CO_3)^{2-}$  и  $Sc^{3+}(BO_3)^{3-}$ .

Условие приблизительного равенства радиусов ограничивает возможности изовалентного замещения атомов по вертикалям (группам) системы Менделеева. Оно лучше выполняется при сдвиге по диагонали, чем и объясняется важный в геохимии и минералогии гетеровалентный изоморфизм по диагональным рядам Ферсмана:  $Be - Al - Ti - Nb$ ,  $Li - Mg - Sc$ ,  $Na - Ca - Y$  ( $PZ$ ),  $Th(Zr)$ .

Изоморфные замещения играют громадную роль в природных и синтетических кристаллических веществах. Многие элементы входят в рудные минералы именно как изоморфные примеси, например редкоземельные элементы — в силикаты, где они замещают  $Ca$ ; нередко частично замещают  $Fe$  в железосодержащих минералах  $Co$  или  $Ni$  и т. д. Таких примеров большое число. Принцип введения в решетку основы (матрицы) атомов тех или иных дозируемых примесей, меняющих ее свойства, является фундаментальным для создания многих материалов новой техники, начиная от высокопрочных сплавов и кончая кристаллами для квантовой электроники и полупроводниковой техники. Так, в лазерных кристаллах небольшая часть катионов матрицы заменяется активным ионом: например, рубин — это  $Al_2O_3$ , в котором 0,05% атомов  $Al$  заменены на  $Cr$ , в лазерном иттриево-алюминиевом гранате  $Y_3Al_5O_{12}$  до 1,5%  $Y$  заменяют на редкоземельный  $Nd$ . В сущности практически все кристаллы, поскольку они лишь в идеале не имеют примесей, содержат те или иные растворенные атомы, хотя и в небольших количествах.

Как своеобразный вариант твердых растворов замещения можно рассматривать твердые растворы вычитания, когда атом одного из компонентов не заселяет возможные позиции полностью. Примером формулы такого соединения может служить  $A_{1-x}A'_xB$ ,  $y < x$  или  $y = 0$  (в последнем случае раствор имеет формулу  $A_{1-x}B$ ). Незанятые позиции можно рассматривать как «заселенные вакансиями»  $A^*$  и формулу соединения записать так:  $A_{1-x}A'_xA^*_{x-y}B$ .



Р и с. 81

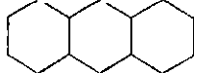
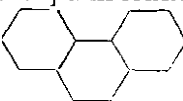
Строение твердых растворов внедрения

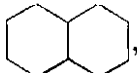
а — идеализированная схема;

б — структура аустенита. Крестики — положения внедряющихся в решетку  $\gamma$ -Fe атомов С

Элементы являются смесью изотопов. Если принять во внимание этот признак атомов, то кристаллы почти всех веществ можно рассматривать как изотопные твердые растворы замещения. В тех случаях, когда можно выделить моноизотопные изоморфные кристаллы, удастся обнаружить их незначительные отличия друг от друга. Слегка отличаются — на сотые доли ангстрема — периоды решеток гидридов и дейтеридов (например, обычного и тяжелого льда); если при этом существуют водородные связи, то немного меняются их длины, параметры тепловых колебаний и т. д.

Твердые растворы замещения наблюдаются и в органических кристаллах. В этом случае в качестве структурной единицы кристаллической решетки следует рассматривать не атом, а молекулу. Требование приблизительного равенства радиусов атомов заменяется требованием приблизительного равенства

размеров и формул молекул. Например, в структуре антрацена  имеет место ограниченная растворимость некоторых его хлорпроизводных, фенантрена  и т. д. Замещают молекулы антрацена в его решетке

и молекулы пафталина , при этом часть пространства, в которой помещалось третье бензольное кольцо, остается незанятой. Известны случаи замещения при подходящих геометрических условиях одной крупной молекулой примеси двух молекул матрицы.

**6.4. Твердые растворы внедрения.** Изоморфное замещение с образованием твердого раствора определяется возможностью полного или частичного статистического замещения атомов А атомами А' в рамках данной правильной системы точек (рис. 77). Другой основной тип твердых растворов — это твердые растворы внедрения. Диаграмма состояния их такая же, как и растворов замещения с ограниченной растворимостью (рис. 76, б), но «растворяющиеся» атомы входят в промежутки между атомами матрицы, статистически заселяя новую, не занятую ранее правильную систему точек пространственной группы, описывающей кристаллы матрицы (рис. 81, а). Часто совокупность ПСТ, занятых атомами основной решетки, называют «узлами», и тогда говорят, что

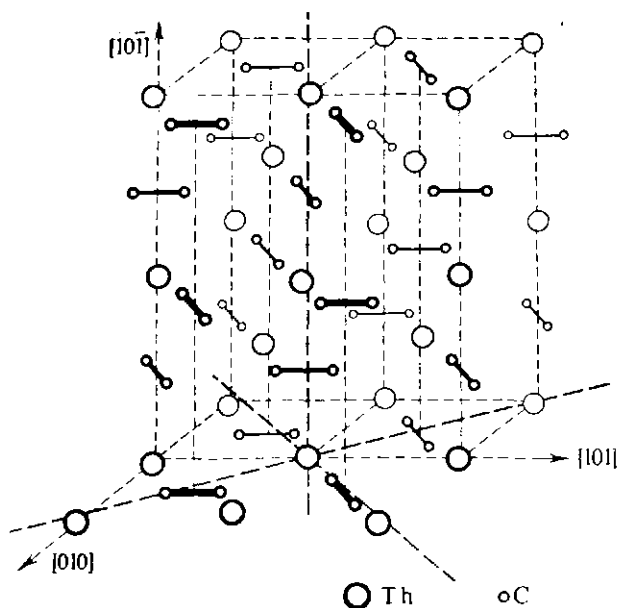
атомы, входящие в промежутки между ними, входят в «междоузлия». Иногда возможен и переход к другой пространственной группе, являющейся подгруппой первой. При этом уже нельзя говорить об изоструктурности, хотя класс — точечная группа симметрии и простые формы монокристалла (если он при этом получается) могут и сохраниться. Растворимость по типу внедрения обычно невелика — порядка нескольких процентов и лишь в редких случаях достигает 10%. Классическими примерами твердых растворов внедрения являются: аустенит — твердый раствор углерода в  $\gamma$ -железе, когда атомы С статистически расселяются в октаэдрических пустотах кубической гранецентрированной структуры  $\gamma$ -Fe (рис. 81, б); структуры многих карбидов, нитридов, боридов, гидридов металлов и т. п. — так называемые фазы внедрения. Ясно, что, поскольку атомы растворяющегося вещества входят в промежутки между атомами матрицы (часто в октаэдрические или тетраэдрические пустоты плотнейших упаковок), размеры их должны быть близки не к размерам атомов матрицы, как в случае изоморфных замещений, а к размерам пустот, т. е. быть меньше размеров атомов матрицы. В свете этого становится понятным, что твердые растворы внедрения часто образуются такими атомами, как Н, В, N, С, имеющими небольшие радиусы. Если размер внедряющегося атома не соответствует размеру пустот, то вблизи них может происходить искажение решетки матрицы. Известны случаи, когда в решетки металлов (Zr, W и др.) входят по принципу внедрения молекулы  $H_2$ .

Нужно отметить, что вследствие металлического характера связи в сплавах и многих фазах внедрения перераспределение зарядов в этих случаях осуществляется коллективно во всем объеме кристалла. Иногда заполнение пустот может происходить не только согласно диаграмме состояния с ограниченной растворимостью (рис. 76, б), но и с достижением стехиометрического состава, когда заполняются все пустоты данного типа. В этом случае возникает новая структура, с определенной формулой, например  $AB_x$ ,  $x = n$ , т. е. целое число (рис. 82). Тогда структуру  $AB_x$ ,  $x < n$ , можно рассматривать двояко: либо как раствор внедрения атомов В в структуру А, либо как дефектную структуру  $AB_n$ , в которой часть возможных позиций ( $n - x$ ) атомов В являются вакантными (раствор вычитания).

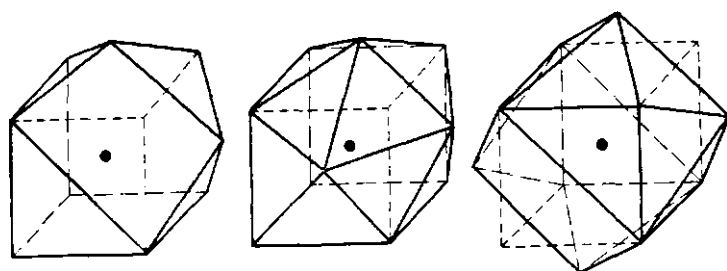
Известно также существование в значительных пределах концентраций непрерывных рядов твердых растворов между веществами с различными формулами (с компенсацией зарядов, если входящие в решетку атомы имеют разную валентность). Классическим примером является система  $CaF_2 - YF_3$  (рис. 83) (растворимость  $YF_3$  до 40%). Она интересна и как одна из матриц — кристаллических сред для оптических квантовых генераторов, в которой  $Ca^{2+}$  ( $r = 1,04 \text{ \AA}$ ) или  $Y^{3+}$  ( $r = 0,97 \text{ \AA}$ ) замещаются друг другом или имеющими приблизительно тот же радиус другими ионами редкоземельных элементов  $TR^{3+}$ , например Се. Избыточные положительные валентности компенсируются увеличением числа ионов  $F^-$ . При этом один анион  $F^-$  исходной структуры, находящийся в вершине куба (рис. 69, б), дополняется еще одним  $F^-$  (на каждый ион  $TR^{3+}$ ), и указанная пара ионов  $F^-$  располагается в пустых кубах структуры флюорита, будучи смещенной в них на  $1/6$  пространственной диагонали. При этом координационный полиэдр вокруг атома металла превращается из куба в более сложную фигуру (рис. 83).

Таким образом, существует много различных вариантов вхождения атомов примесей в кристаллическую решетку, начиная от изоморфных замещений с непрерывным рядом твердых растворов и кончая внедрением атомов в новые позиции с изменением структуры в целом. Соответственно может сохраняться или изменяться (чаще понижаться) пространственная симметрия кристал-





Р и с. 82  
Структура  $\text{ThC}_2$



Р и с. 83  
Возможные координационные полиэдры в твердом растворе  $\text{CaF}_2 - \text{YbF}_2$  (пунктиром показан переходный полнэдр-куб) (Александров, Гарашина, 1959)

лической структуры, понижение симметрии может распространяться и на точечную группу, причем возможны и переходы в низшие симметрии.

Необходимо отметить, что явление образования твердых растворов замещения или внедрения требует в сущности уже описания кристалла не только как идеального, но и как реального — с указанием характера искажений идеальной решетки, способа вхождения атомов и т. п. При этом могут наблюдаться различные типы ассоциаций примесных атомов с атомами основной решетки и между собой. Действительно, кристаллохимическое сходство замещающих друг друга атомов и тепловое движение являются причинами, допускающими образование твердых растворов замещения. Но кристаллохимическое сходство является все же только сходством, а не тождеством.

Наличие межатомного взаимодействия в твердых растворах (Хачатурян, 1974) исключает существование полностью хаотического распределения атомов сорта  $A$  и  $A'$  в «подрешетке» замещения. Если атомы сорта  $A$  и  $A'$  «притягивают» друг друга, то вокруг каждого атома сорта  $A$  возникает «атмосфера», созданная за счет преимущественного распределения атомов сорта  $A'$ . Это явление называется *ближним порядком*. В противоположном случае, когда атомы сорта  $A$  и  $A'$  «отталкивают» друг друга, вокруг атомов сорта  $A$  создается «атмосфера» одноименных атомов. Это явление обычно называют *ближним расслоением*. Однако в обоих случаях мы имеем дело

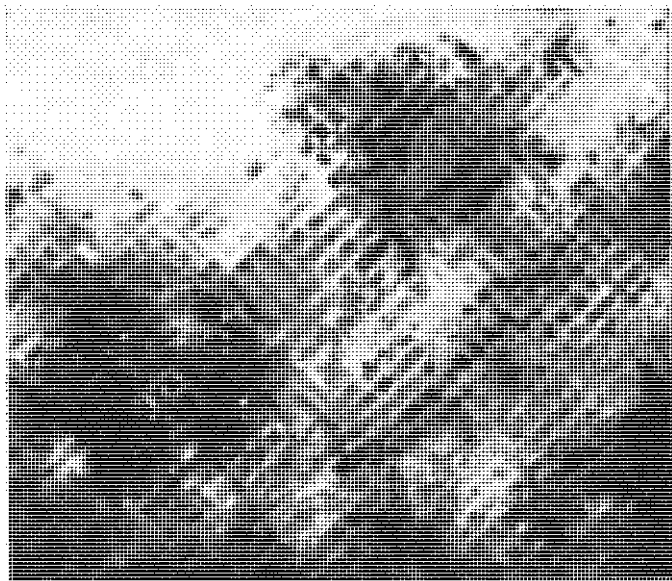


Рис. 84  
Электронно-микроскопическое изображение двумерной модулированной структуры сплава типа титаналь, плоскость (001),  $\times 92\,000$  (Князев, Лившиц, Минский, 1979)

с корреляцией во взаимном расположении атомов  $A$  и  $A'$ . Возможно также образование линейных, двух- или трехмерных таких ассоциаций родственных атомов («блочный изоморфизм»), которые могут взаимодействовать с иными дефектами решетки — вакансиями, дислокациями и т. п.

**6.5. Модулированные структуры.** В двухфазных системах, возникающих при распаде металлических или иных твердых растворов, выделения новой фазы иногда располагаются, как о том свидетельствуют электронно-микроскопические, рентгенографические и электронографические данные, не случайным образом, а регулярно, с некоторой периодичностью. Форма, ориентация и периодичность этих выделений зависят от исходной структуры и ориентационных соотношений с ней новой фазы. Такие периодические распределения включений называют модулированными структурами. Периодичность в них может наблюдаться вдоль одного, двух или всех трех направлений. Модулированные структуры (рис. 84) наблюдаются в сплавах  $Au - Pt$ ,  $Al - Ni$ ,  $Cu - Ni - Fe$  и многих других.

Закономерное периодическое расположение выделений новой фазы (доменов) объясняют тем, что существенной составляющей энергии в такой системе является энергия упругих внутренних напряжений, возникающих за счет разности удельных объемов фаз. Общему минимуму энергии соответствует как раз модулированная структура, при образовании которой исчезают дальнедействующие поля упругих напряжений.

## ГЛАВА ВТОРАЯ

# ОСНОВНЫЕ ТИПЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

### 1. Кристаллические структуры простых веществ

**1.1. О классификации структур.** В предыдущей главе были рассмотрены общие вопросы теории кристаллических структур — кристаллохимии. Перейдем теперь к краткому обзору основных классов структур.

Существует много принципов классификации структур соединений: по соотношениям компонент в формуле ( $AB$ ,  $AB_2$  и т. п.), по структурным типам, по изо- или гетеродесмичности связей, по размерности структурных группировок и т. п. Здесь мы будем придерживаться наиболее принятого подразделения по типам химической связи.

Однако прежде всего мы рассмотрим структуры простых веществ, в которых встречаются разные типы связи, поскольку в этих структурах наиболее выпукло выступают кристаллохимические свойства атомов данного элемента, весьма часто наследуемые этими атомами и в структурах соединений. Далее будут рассмотрены структуры с металлическим, ионным и ковалентным характером связи и, наконец, структуры молекулярные, с ван-дер-ваальсовыми силами связи между молекулами. В молекулярных структурах ввиду их громадного разнообразия и специфичности определенных классов молекул мы выделим обычные органические соединения, далее высокомолекулярные структуры — полимеры, жидкие кристаллы и, наконец, биологические структуры.

**1.2. Основные типы структур простых веществ.** Основные черты кристаллических структур простых веществ определяются их положением в таблице Менделеева и обнаруживают, как и все основные свойства элементов, периодический характер. Структуры в согласии с их положением в таблице схематически представлены на рис. 85.

Их можно разделить на две большие группы — структуры металлов и структуры неметаллов. Строение типичных металлов определяется металлическим характером связи, ее ненаправленностью, в соответствии с чем структуры эти основаны на плотнейших укладках атомов. При продвижении вправо и вниз по периодической системе все более возрастает доля ковалентных эффектов в связях между атомами, и структуры металлов усложняются, связи приобретают направленный характер.

Справа в таблице Менделеева, начиная с  $B$ ,  $Si$ ,  $Ge$ ,  $Sn$ , расположены типичные ковалентные структуры; и образующиеся в них прочные группировки в ряде простых веществ связаны ван-дер-ваальсовыми связями. Наконец, атомы благородных газов не имеют между собой сильных связей и упаковываются за счет ван-дер-ваальсовых сил.

Таким образом, кроме типичных металлов, в периодической системе можно выделить ковалентно-металлические структуры, типично ковалентные структуры, гетеродесмические молекулярные структуры и структуры инертных элементов.

|                                                                                           | Ia   | IIa  | IIIa | IVa  | Va   | VIa  | VIIa | VIIIa | Ib   | IIb  | IIIb | IVb  | Vb   | VIb  | VIIb | VIIIb |      |      |   |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|-------|------|------|------|------|------|------|------|-------|------|------|---|
| 1                                                                                         |      |      |      |      |      |      |      |       |      |      |      |      |      |      |      | (H)   | (He) | 1    |   |
| 2                                                                                         | (Li) | (Be) |      |      |      |      |      |       |      |      | (B)  | (C)  | (N)  | (O)  | (F)  | (Ne)  | 2    |      |   |
| 3                                                                                         | (Na) | (Mg) |      |      |      |      |      |       |      |      | (Al) | (Si) | (P)  | (S)  | (Cl) | (Ar)  | 3    |      |   |
| 4                                                                                         | (K)  | (Ca) | (Sc) | (Ti) | (V)  | (Cr) | (Mn) | (Fe)  | (Co) | (Ni) | (Cu) | (Zn) | (Ga) | (Ge) | (As) | (Se)  | (Br) | (Kr) | 4 |
| 5                                                                                         | (Rb) | (Sr) | (Y)  | (Zr) | (Nb) | (Mo) | (Tc) | (Ru)  | (Rh) | (Pd) | (Ag) | (Cd) | (In) | (Sn) | (Sb) | (Te)  | (I)  | (Xe) | 5 |
| 6                                                                                         | (Cs) | (Ba) | (La) | (Hf) | (Ta) | (W)  | (Re) | (Os)  | (Ir) | (Pt) | (Au) | (Hg) | (Tl) | (Pb) | (Bi) | (Po)  | (At) | (Em) | 6 |
| 7                                                                                         | (Fr) | (Ra) | (Ac) |      |      |      |      |       |      |      |      |      |      |      |      |       |      |      |   |
| <div>Лантаноиды</div> <div>(Ce)(Pr)(Nd)(Pm)(Sm)(Eu)(Gd)(Tb)(Dy)(Ho)(Er)(Tm)(Yb)(Lu)</div> |      |      |      |      |      |      |      |       |      |      |      |      |      |      |      |       |      |      |   |
| <div>Актинοиды</div> <div>(Th)(Pa)(U)(Np)(Pu)(Am)(Cm)(Bk)(Cf)(Es)(Fm)(Md)(No)(Lr)</div>   |      |      |      |      |      |      |      |       |      |      |      |      |      |      |      |       |      |      |   |

Рис. 85

Структуры простых веществ, расположенные согласно периодической системе

Структуры показаны символами:

1 — кубическая плотная упаковка; 2 — гексагональная плотная упаковка; 3 — объемноцентрированная кубическая упаковка; 4 — молекулярная структура; 5 — структура с координационным числом, равным  $s - N$ ; 6 — прочие структуры. Если у вещества имеется несколько модификаций, то переход от наружного символа к внутреннему соответствует переходу от высокотемпературной модификации к низкотемпературной и далее к модификации, существующей при высоких давлениях. Некоторые малоизученные модификации не показаны

Большинство простых веществ имеют полиморфные модификации. Диаграммы состояний некоторых из них приведены на рис. 86 (Donohue, 1974). Основная тенденция при повышении давления — переход к более плотноупакованным структурам, при больших давлениях — металлизация. Повышение температуры, расширяющее направленность связей, ведет обычно к повышению симметрии.

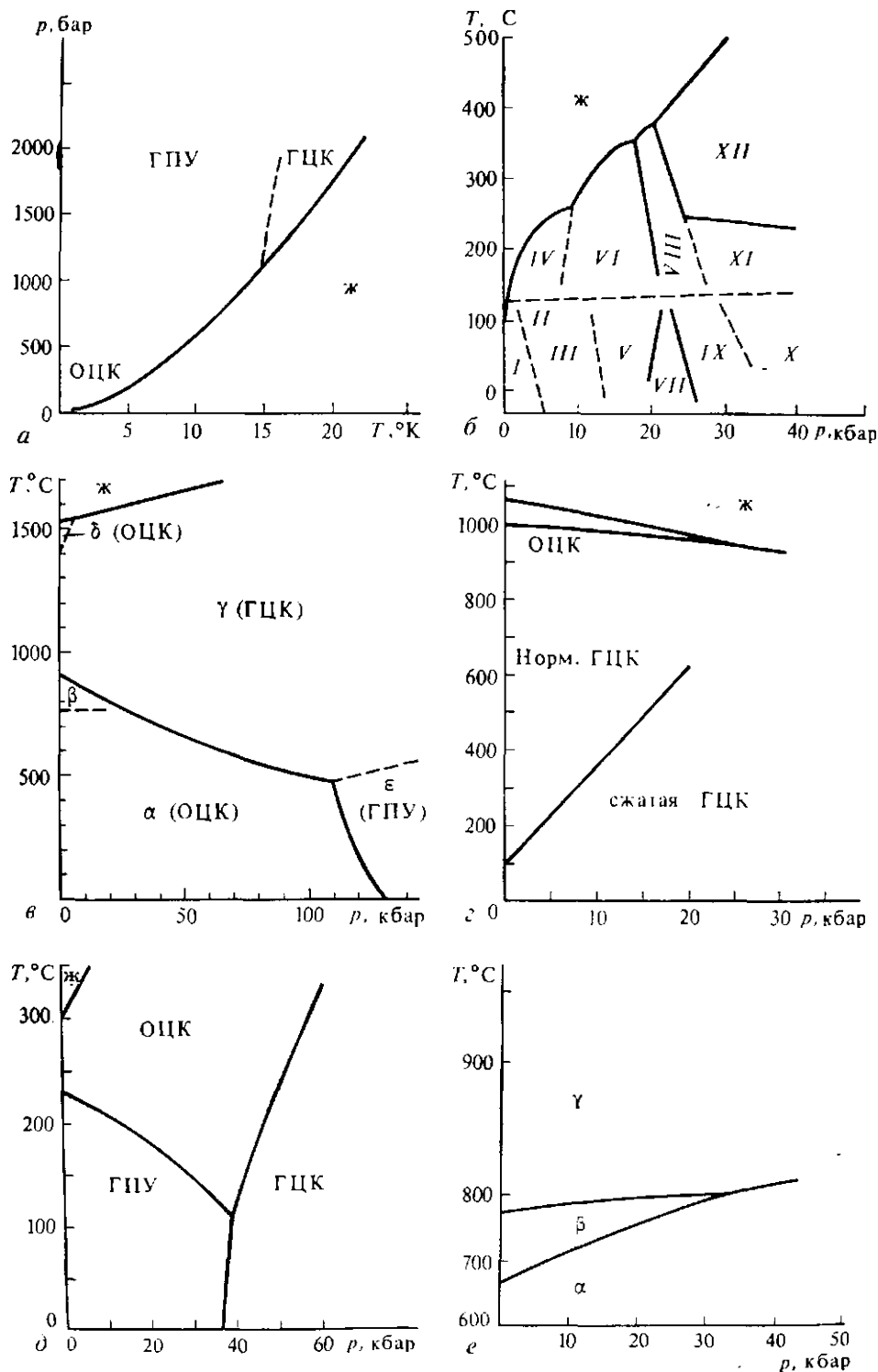
Рассмотрим теперь некоторые типичные структуры простых веществ. Водород образует молекулы  $H_2$ . В кристаллической структуре, существующей при нормальном давлении ниже  $3^\circ K$ , центры тяжести этих молекул располагаются по закону плотнейшей гексагональной упаковки. Очевидно, здесь имеет место «сферическое» тепловое вращение молекул, их собственная цилиндрическая симметрия все же, возможно, сказывается на «выборе» гексагональной упаковки.

Гелий, образующий кристаллы только под давлением (рис. 86, а), так же как и другие отвердевшие благородные газы (VIIIb подгруппа), имеет плотноупакованную структуру. Основная кристаллическая модификация благородных газов — плотнейшая кубическая упаковка, однако наблюдается и гексагональная, а также объемноцентрированные (ОЦК) модификации, что пока не находит объяснения. В этих кристаллах (особенно He) играет роль изотопический состав, и в них (опять же особенно в He) существенны квантовые эффекты, например их дефекты должны интерпретироваться как «размазанные» в смысле квантовой механики по значительному объему.

Кристаллы элементов Ia подгруппы открывают собой типично металлические структуры. Структуры их и многих других металлов относятся к одному из трех типов упаковок: плотнейшей кубической, плотнейшей гексагональной (коэффициент упаковки 74%) (к каждой из них относится по 13% всех структур простых веществ) или кубической объемноцентрированной, также обладающей высокой плотностью (коэффициент упаковки 68%) (см. рис. 39, а, б; 57). Общей причиной возникновения этих типов структур является ненаправленность или слабая направленность металлической связи. Однако «выбор» тем или иным элементом при данных термодинамических условиях одного из этих трех типов структур объяснить весьма и весьма нелегко, поскольку энергии их близки. Расчет энергии в этих случаях основан на трудно учитываемых особенностях электронного и фононного спектров.

Классический пример полиморфизма дает железо (рис. 86, в):  $\alpha$ -Fe (ОЦК-решетка с ферромагнитной спиновой упорядоченностью) переходит при  $770^\circ C$  в  $\beta$ -Fe, сохраняя ту же ОЦК-структуру, но теряя ферромагнетизм, далее при  $920^\circ C$  имеет место переход в плотноупакованную ГЦК-структуру  $\gamma$ -Fe, но при  $1400^\circ C$  вновь возникает ОЦК-структура  $\delta$ -Fe. Две модификации наблюдаются у Na, Be, Sc, Co и др., три — у Tl (рис. 86, д), Li, La. В гексагональных плотноупакованных структурах металлов в большинстве случаев отношение  $c/a$  несколько ниже (до 1,57) «идеального» (1,633), для  $\beta$ -Co,  $\alpha$ -Ni это отношение около 1,65 (рис. 60). Изменение давления также дает полиморфные превращения у многих металлов. Так, интересный переход происходит в цери при 12,3 кбар (рис. 86, з). Плотнупакованная кубическая структура сохраняется, но период ячейки уменьшается от 5,14 до 4,84 Å. Это объясняют переходом одного 4f-электрона на 5d-уровень.

При продвижении вправо и вниз по таблице Менделеева ковалентное взаимодействие начинает играть все большую роль. Разнообразные структуры металлов с выраженными в той или иной степени ковалентными эффектами можно подразделить на несколько групп, хотя деление это в определенной степени условно. Так, Cd и Zn представляют собой примеры отклонений от



Р и с. 86

$p$  —  $T$ -диаграммы некоторых элементов

а — гелий 4; б — сера; в — железо; г — церий; д — таллий, е — уран

гексагональной плотнейшей упаковки с увеличением отношения  $c/a$  до 1,86 и 1,89 соответственно (рис. 60), что указывает на неравноценность связей атомов в слое и атомов разных слоев. В структурах металлов с еще большей долей ковалентной связи сохраняются характерные для металлов электроны проводимости. Но стремление к образованию направленных связей приводит к различным, иногда весьма усложненным структурам, «фоном» которых остается плотная упаковка. Это — «металло-ковалентные» структуры. Например,  $\beta$ -W (рис. 87, а) имеет своеобразную структуру с к.ч. 12 и 14. Три модификации имеет Mn:  $\alpha$  — с 58,  $\beta$  — с 20 и  $\gamma$  — с 4 атомами в ячейке.  $\alpha$ -Mn представляет собой искаженную ГЦК-структуру (рис. 87, б). Сложность этой структуры, по-видимому, определяется разным валентным состоянием атомов Mn.  $\beta$ -Mn (рис. 87, в) можно отнести к электронным соединениям (см. п. 2.2),  $\gamma$ -Mn имеет структуру  $\gamma$ -фаз (см. ниже рис. 95). Большое разнообразие полиморфных модификаций дают актиниды — U, Pa, Np (примеры даны на рис. 87, г, д, е). Плутоний имеет 6 модификаций, в том числе не искаженные структуры ОЦК, ГЦК, структуры на основе их искажений и др.

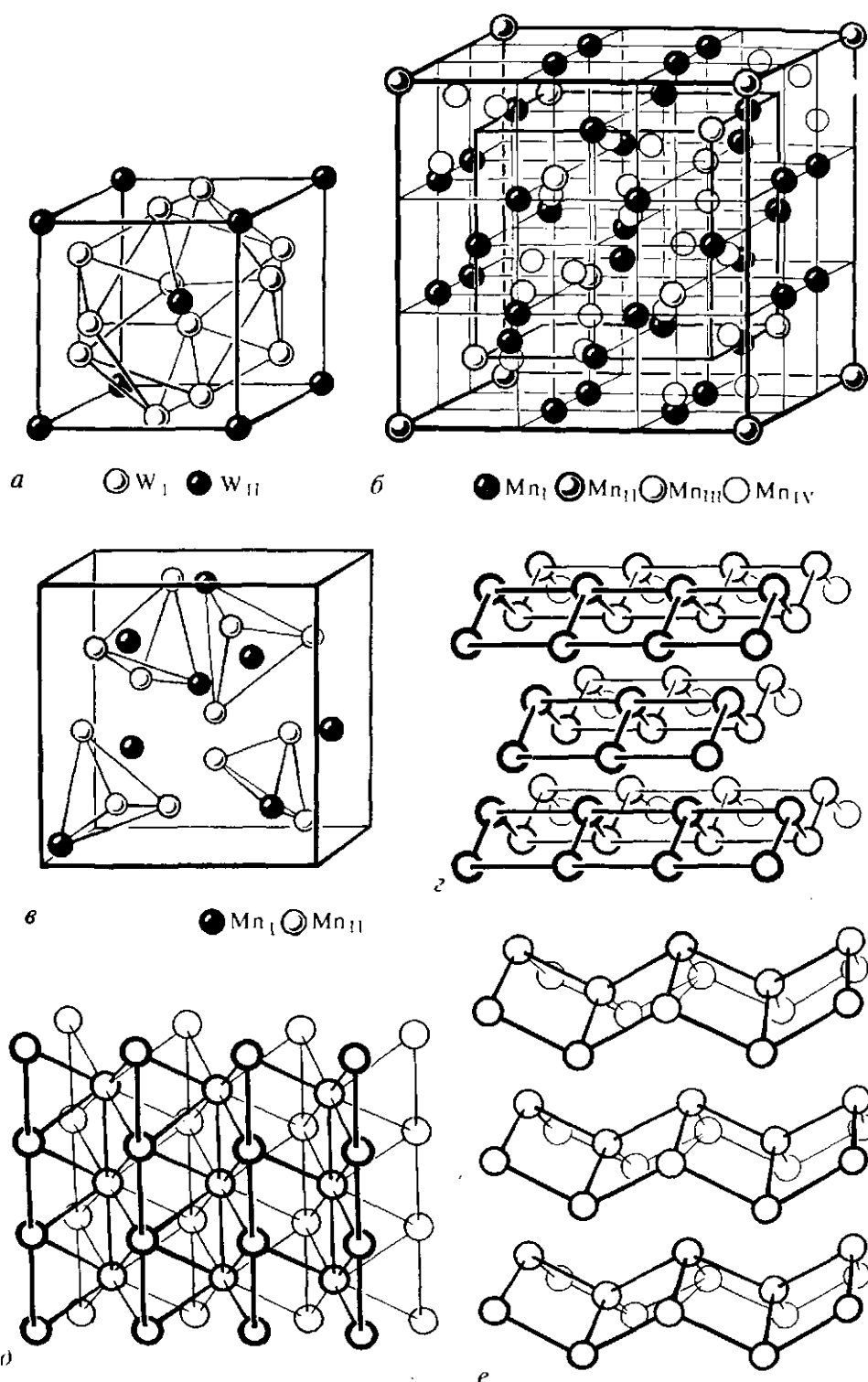
Условную границу между металлами и неметаллами можно провести между IIIb и IVb подгруппами, но при малых атомных номерах (бор) она сдвинута влево, а при больших — Sn, Pb, Bi — вправо.

Замечательный пример многообразия полиморфных модификаций даст бор. Атомы В образуют между собой электрондефицитные направленные связи с к.ч. 5 или более, к.ч. 5 способствует образованию пространственных группировок с пятерной икосаэдрической симметрией. Расстояния В — В в икосаэдрах колеблются в пределах 1,72—1,92 Å. На рис. 88 показаны сложные конструкции из сцепленных между собой икосаэдров или более сложных группировок атомов бора. Известны следующие модификации структуры бора (число означает количество атомов в элементарной ячейке): В-12, В-50, В-78, В-84, В-90, В-100, В-105, В-108, В-134, В-192, В-700, В-288, В-1708, имеющие самую разнообразную пространственную симметрию.

В ковалентных структурах валентность элемента определяет число ближайших соседей и тем самым протяженность структурных группировок, т. е. способность атомов того или иного элемента образовывать трехмерную вязь, или двумерные слои, или одномерные цепи, или, наконец, нульмерные (молекулярные) группировки. Группировки той или иной размерности взаимно упаковываются за счет ван-дер-ваальсовых или частично металлических связей. Электронный спектр этих структур часто имеет полупроводниковый характер.

В ковалентных структурах в соответствии с принципами образования двухэлектронной связи выполняется простое правило: координационное число  $K = V$ , где  $V$  — валентность, или  $K = 8 - N$ , где  $N$  — номер группы. Так, в четвертой группе  $K = 4$ ; C, Si, Ge имеют тетраэдрическую алмазную структуру (рис. 89, а);  $\alpha$ -Sn — серое олово — искаженную алмазную (рис. 89, б).

Углерод имеет две основные модификации — алмаз и графит — и две их разновидности (рис. 89, а — г). В устойчивом (при обычной температуре) графите (рис. 89, в) прочные ковалентные связи между атомами в плоской сетке гибридизированы, они на одну треть — двойные, расстояние С — С равно 1,420 Å. Связь между слоями ван-дер-ваальсова, расстояние между ними 3,40 Å. Структура графита — двухслойная. Существует также и трехслойная — ромбоэдрическая модификация графита (рис. 89, г). Алмазная модификация углерода (рис. 89, а) (расстояние для одинарной связи С—С = 1,54 Å) является метастабильной — равновесная область ее существова-

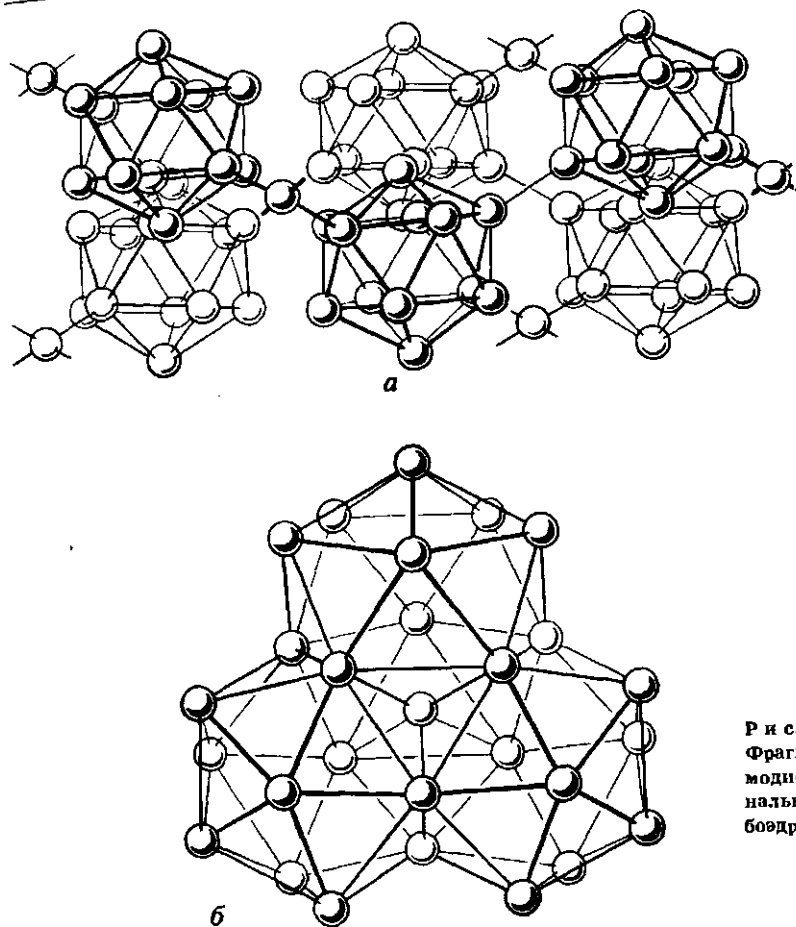


Р и с. 87

Структура некоторых металлов со сложной координацией

а — β-вольфрам; б — α-марганец; в — β-марганец; г — α-уран; д — протактиний (модификация, стабильная в обычных условиях); е — β-нептуний





Р и с. 88  
Фрагменты структур двух  
модификаций бора: тетра-  
гонального В-50 (а) и ром-  
боэдрического В-105 (б)

ния лежит при высоких давлениях ( $\sim 70$  кбар) и температурах ( $\sim 2000^\circ \text{C}$ ). Известна также гексагональная модификация алмаза — лонсдейлит, в которой С сохраняет тетраэдрическую координацию, но упаковка тетраэдров трехслойная гексагональная, как в вюртците (рис. 89, б).

В пятой группе  $K = 3$ . Фосфор (белый) образует тетраэдрические молекулы. Черный фосфор (рис. 90, а), также имея к.ч. 3, образует слоистую структуру. As, Sb, Bi, имея три пирамидальные связи, кристаллизуются также в слоистые структуры (рис. 90, б), которые можно рассматривать и как искаженные гексагональные плотноупакованные, в которых расстояния между атомами соседних слоев увеличены на 10—20% по сравнению с внутрислоевыми.

В шестой группе  $K = 2$ . Одна из модификаций S,  $\beta$ -Se, Te образуют цепные структуры с угловыми  $p$ -связями (рис. 90, в). Гексагональные  $\gamma$ -Se и Te могут рассматриваться и как искаженные плотноупакованные структуры, в которых связи между атомами внутри слоя более короткие, чем между атомами соседних слоев. В других модификациях серы (число их весьма велико, см. рис. 86, б) цепочки ее атомов замыкаются в шести- (рис. 91, а) или восьмичленные (рис. 91, б) кольца и возникают разнообразные молекулярные структуры. Кислород  $\text{O}_2$ , а также озон  $\text{O}_3$  и азот  $\text{N}_2$  (рис. 91, в)

Рис. 89

Структура углерода и алмазоподобных элементов

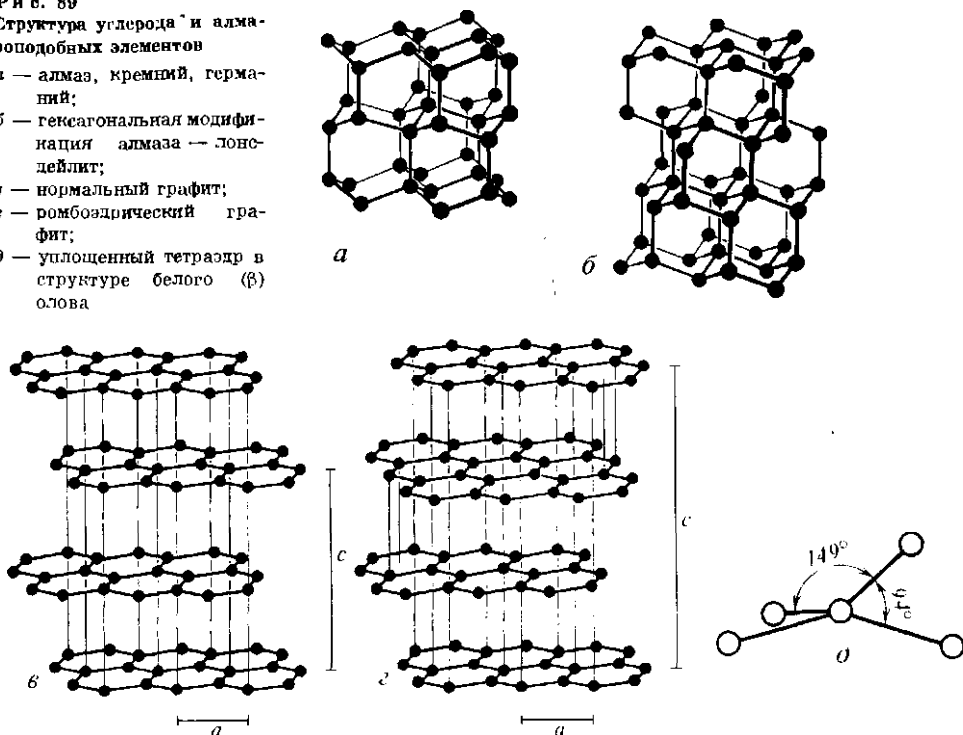
*a* — алмаз, кремний, германий;

*б* — гексагональная модификация алмаза — лонсдейлит;

*в* — нормальный графит;

*г* — ромбоэдрический графит;

*д* — уплощенный тетраэдр в структуре белого (β) олова

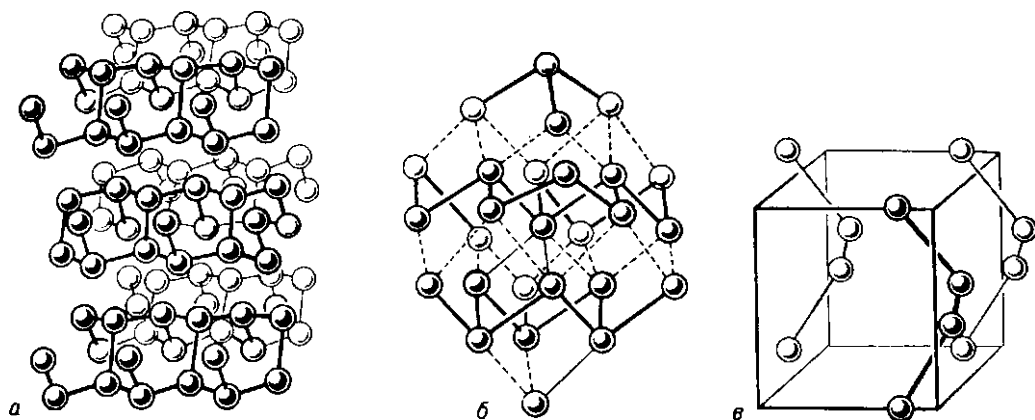


не подчиняются правилу  $K = 8 - N$  ввиду возникновения в их молекулах кратных связей. Эти элементы образуют молекулярные структуры и имеют различные полиморфные модификации.

Наконец, в согласии с правилом  $K = 8 - N$  галогены F, Cl, Br, I образуют двухатомные молекулы, также упаковывающиеся в молекулярные структуры (рис. 91, а).

**1.3. Кристаллохимические свойства элементов.** Под этим понятием подразумеваются те свойства атомов элементов, которые сохраняются и в соединениях, ими образуемых. Так, для соединений металлов между собой — интерметаллидов — характерным остается металлический тип связи, наличие свободных электронов. Элементы, располагающиеся вблизи IVb подгруппы, образуют ковалентные структуры, и в соединениях между собой они также имеют преимущественно ковалентную связь. Этот характер связи лучше всего сохраняется при соединении между собой элементов, равноотстоящих вправо и влево от IVb подгруппы, например BN, ZnS и т. д.

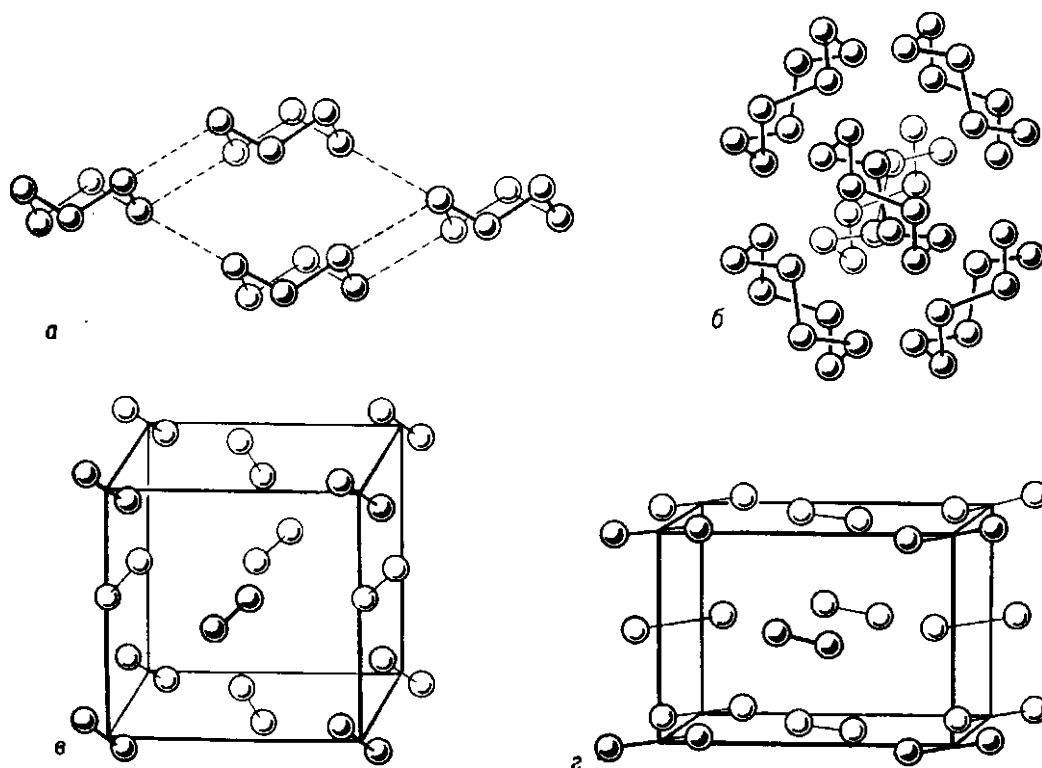
Соединения металлов с элементами ковалентной группы имеют чаще всего металлический характер связи, хотя в них в той или иной мере играют роль и ковалентные взаимодействия. Соединения элементов, сильно удаленных друг от друга вправо и влево от вертикали IV, т. е. соединения металлов с кислородом, серой, галогенами, обладают уже связью в большой мере ионной, полярной. Многие из этих структур, например окислы и галогениды металлов, являются изоляторами. Наконец, соединения между собой элементов, образующих молекулярные структуры H, C, N, O, F, Cl, Br, I, сами являются молекулярными, с ковалентными внутримолекулярными и ван-дер-ваальсовыми межмолекулярными связями.



Р и с. 90

Некоторые ковалентные структуры, удовлетворяющие правилу  $K = 8 - N$

*a* — черный фосфор; *b* —  $\alpha$ -мышьяк (серый), такая же структура у Sb, Bi; *c* —  $\gamma$ -Se, Te — цепочечные структуры



Р и с. 91

Примеры молекулярных структур

*a* — упаковка шестерных колец ромбоэдрической серы; *b* — упаковка восьмерных колец ромбической серы; *c* —  $\alpha$ -азот; *d* — структура кристалла  $B_2$

Усложнение электронных оболочек атомов, приводящее к возможности образования сложных гибридных орбиталей с участием  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -электронов, позволяет выделить в периодической системе еще одну значительную группу элементов подгруппы VIIIa и близких к ней подгрупп — элементов-комплексобразователей. Они образуют с галогенами и некоторыми другими элементами связи, имеющие в основном ковалентный характер. Самими же комплексными группировками связаны друг с другом и с другими атомами, входящими в такие соединения, ионными или ван-дер-ваальсовыми силами.

Таким образом, традиционное кристаллохимическое подразделение структур на интерметаллические, ковалентные, ионные, комплексные и молекулярные имеет свое основание и в периодической системе. Разумеется, отнесение структур к тому или иному типу химической связи часто в значительной мере условно, и в зависимости от сложности формулы, в которую могут входить атомы самых разнообразных по своей химической индивидуальности элементов, будут образовываться соединения с промежуточным характером связи, гетеродесмические структуры с различными типами связи между теми или иными входящими в их состав атомами.

## 2. Интерметаллические структуры

Соединяясь друг с другом, металлы могут образовывать различные структуры. Так как металлическая связь определяется наличием свободных электронов, индивидуальные свойства элементов-металлов не играют столь существенной роли в образовании таких структур по сравнению с ионными или тем более ковалентными структурами. Малая чувствительность к индивидуальным характеристикам металлических атомов означает понижение требования к координации данного атома в смысле «терпимости» к выбору определенного соседа, а также к стехиометрии компонентов. Поэтому в интерметаллических структурах широко распространено образование твердых растворов, а при образовании соединений — широкие пределы отклонений от стехиометрического состава, в этих структурах много дефектов. Относительно легко фиксируются метастабильные фазы.

**2.1. Твердые растворы и их упорядочение.** Твердые растворы, образующиеся между металлами, — это твердые растворы замещения. Непрерывный ряд твердых растворов возникает в соответствии с правилами, рассмотренными в § 6 гл. I, при одинаковости структуры обоих металлов, близости их атомных радиусов — отклонении не более чем на 10% — и сходстве их химических свойств — соседству по периодической системе. Так, твердые растворы во всем диапазоне концентраций образуются в системах:  $\text{Ag} - \text{Au}$ ,  $r_{\text{Ag}} = r_{\text{Au}} = 1,28 \text{ \AA}$ ;  $\text{Co} - \text{Ni}$ ,  $r_{\text{Co}} = r_{\text{Ni}} = 1,25 \text{ \AA}$ , (но не в системах  $\text{Ag} - \text{Co}$ ,  $\text{Au} - \text{Co}$ );  $\text{K} - \text{Rb}$ ,  $r_{\text{K}} = 2,36$ ,  $r_{\text{Rb}} = 2,48 \text{ \AA}$ ;  $\text{Ir} - \text{Pt}$ ,  $r_{\text{Ir}} = 1,35$ ,  $r_{\text{Pt}} = 1,38 \text{ \AA}$  и т. д.

Как отмечалось выше, непрерывный ряд твердых растворов характеризуется таким распределением атомов по узлам кристаллической решетки, когда атомы обоих компонент (для бинарного твердого раствора) занимают узлы с определенной вероятностью. Эти вероятности равны атомной доле компонента. Такое распределение атомов называется неупорядоченным. Так как расположение атомов в ячейке определяется их взаимодействием, то возникает естественный вопрос: в каких случаях распределение атомов будет неупорядоченным? Из физических соображений ясно, что неупорядоченное распределение должно возникать в тех случаях, когда характерная тепловая энергия  $kT$  много больше, чем характерная величина энергии  $U_{\text{см}}$  межатом-

ного взаимодействия, определяющей упорядочение (энергии смещения) ( $U_{\text{см}}/kT \ll 1$ ). В противоположном случае ( $U_{\text{см}}/kT \gg 1$ ) эффектами теплового разупорядочения можно пренебречь, тогда атомное распределение будет определяться условием минимума энергии межатомного взаимодействия. Если потенциалы межатомного взаимодействия таковы, что каждый атом сорта  $A$  стремится окружить себя атомами сорта  $B$ , то возникает упорядоченная структура, в которой атомы сорта  $A$  и  $B$  чередуются друг с другом. Формально этим случаям отвечают разные знаки энергии смещения.

Если же потенциалы межатомного взаимодействия таковы, что каждый атом стремится окружить себя одноименными атомами, то происходит распад на две фазы. Одна из этих фаз обогащена компонентом  $A$ , другая —  $B$ . Переход от неупорядоченного твердого раствора, реализующегося при высоких температурах, к упорядоченному распределению является фазовым переходом и происходит при температуре  $T_0$ , при которой  $kT_0 \approx U_{\text{см}}$ . Распад неупорядоченного твердого раствора на две фазы также происходит при температуре  $T_0$ , при которой  $kT_0 \approx |U_{\text{см}}|$ .

Классическим примером упорядочения является система  $\text{Au}-\text{Cu}$ . Оба металла имеют ГЦК-структуру, радиусы их близки: 1,28 и 1,44 Å соответственно, они образуют непрерывный ряд твердых растворов (рис. 92). Неупорядоченную структуру (рис. 93, а) можно фиксировать закалкой. Однако при низких температурах она становится метастабильной. При температурах  $\sim 400^\circ \text{C}$  в некоторых интервалах концентраций наблюдается явление упорядочения — полностью статистическое размещение атомов  $\text{Au}$  и  $\text{Cu}$  по позициям плотной кубической упаковки, т. е. по одной правильной системе точек группы  $Fm\bar{3}m$ , заменяется упорядоченным распределением по двум ПСТ, на которые распадается (с понижением симметрии) исходная ПСТ. Упорядочение сопровождается изменением физических свойств, например электросопротивления. При составе  $\text{CuAu}$  ( $\beta$ -фаза) эти атомы занимают попеременно «этажи», перпендикулярные оси 4 (рис. 93, в), структура становится тетрагональной (но с псевдокубическим приближительным равенством периодов  $a' \sqrt{2} \approx c$ ).

При составе  $\text{Cu}_3\text{Au}$  ( $\alpha'$ -фаза) атомы  $\text{Cu}$  центрируют грани кубической ячейки,  $\text{Au}$  находится в ее вершинах (рис. 93, б). Однако эти структуры не осуществляются в идеальном виде: каждая ПСТ занята «своим» сортом атомов не на 100%, а менее, статистически там присутствуют и атомы второго компонента. Например, в  $\text{Cu}_3\text{Au}$  центры граней заняты атомами  $\text{Cu}$  на  $\sim 85\%$  и, значит, вершины — атомами  $\text{Au}$  на  $\sim 55\%$ . При отклонении от стехиометрического состава в определенных концентрационных границах упорядоченность сохраняется, причем в соответствии с изменением концентрации меняется процент заселенности компонентами каждой позиции. Степень упорядоченности зависит и от температуры отжига. Наличие твердых растворов замещения во всей или ограниченной области концентраций, и их упорядочение широко распространено в бинарных и более сложных металлических сплавах. В некоторых системах наблюдаются твердые растворы вычитания, например в  $\text{NiAl}$  (структура типа  $\text{CsCl}$ ) при содержании  $\text{Al}$  более 50% часть позиций  $\text{Ni}$  не занята.

**2.2. Электронные соединения.** Металлы  $Ib$  подгруппы ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$ ) и некоторые другие при соединении с металлами, имеющими более чем один валентный электрон, образуют интересную группу сплавов — так называемые электронные соединения, или фазы Юм-Розери. Структура их характеризуется определенным значением электронной концентрации — отношением числа  $n_e$  валентных электронов в ячейке сплава к числу  $n_a$  атомов в ней.

Р и с. 92

Диаграмма состояния системы Cu — Au

1 — данные Робертса — Ау-стена, Роза;

2 — данные Курнакова, Жемчужного

Р и с. 93

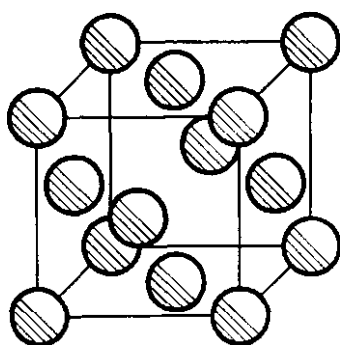
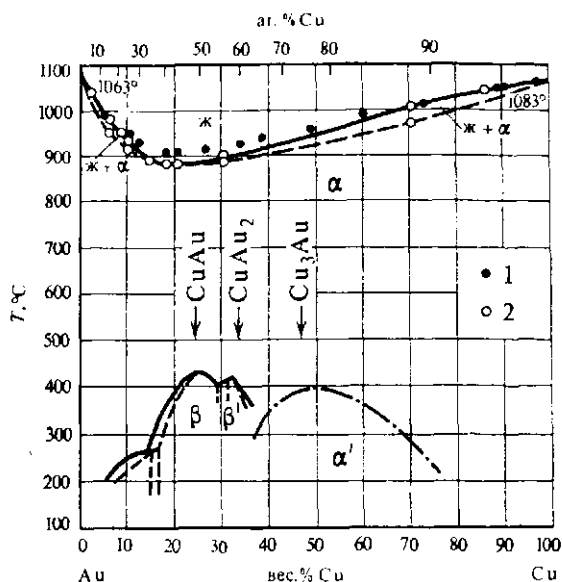
Упорядочение в системе Cu — Au

a — разупорядоченная структура;

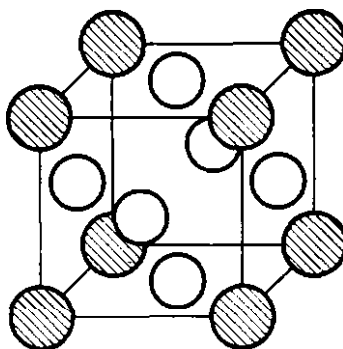
б — упорядоченная структура  $\text{Cu}_3\text{Au}$ ;

в — упорядоченная структура CuAu

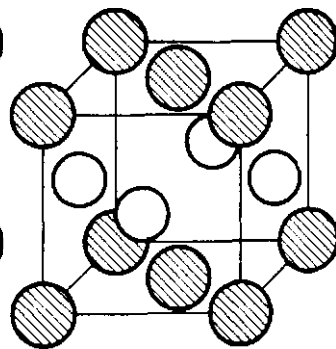
Светлые кружки — Cu, штрихованные — Au, частично штрихованные — статистическое заселение атомами Cu и Au



a



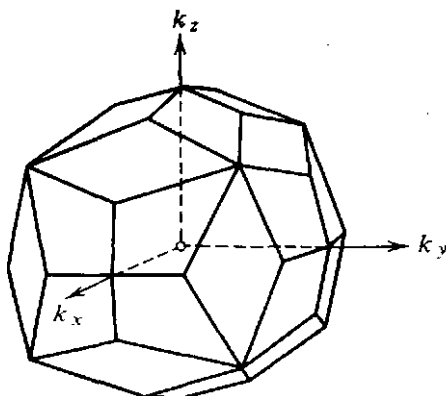
б



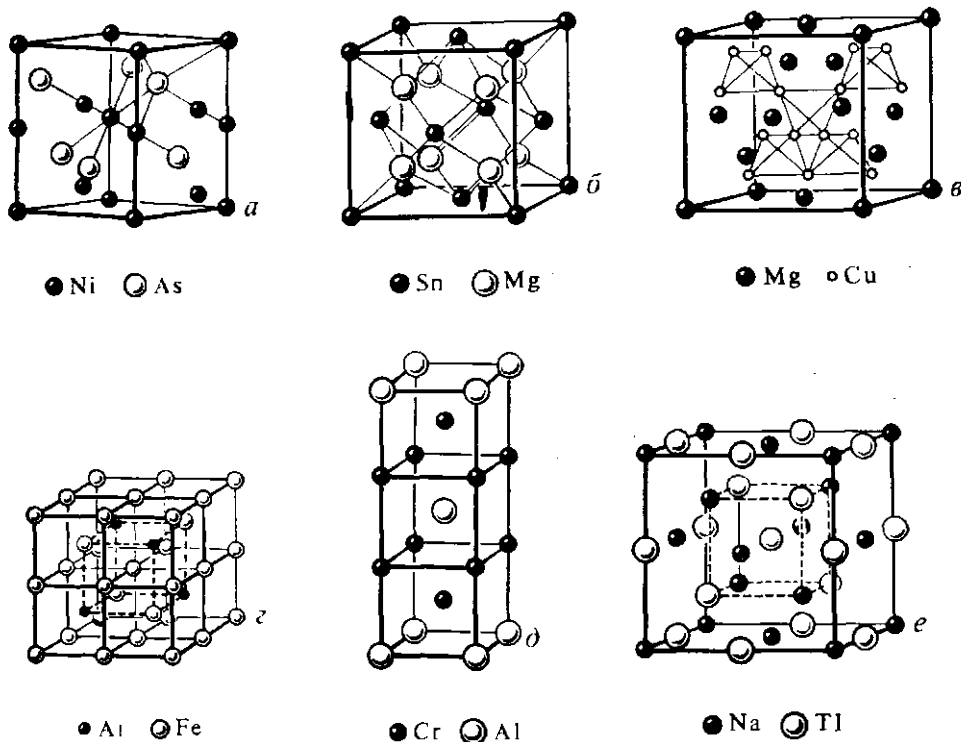
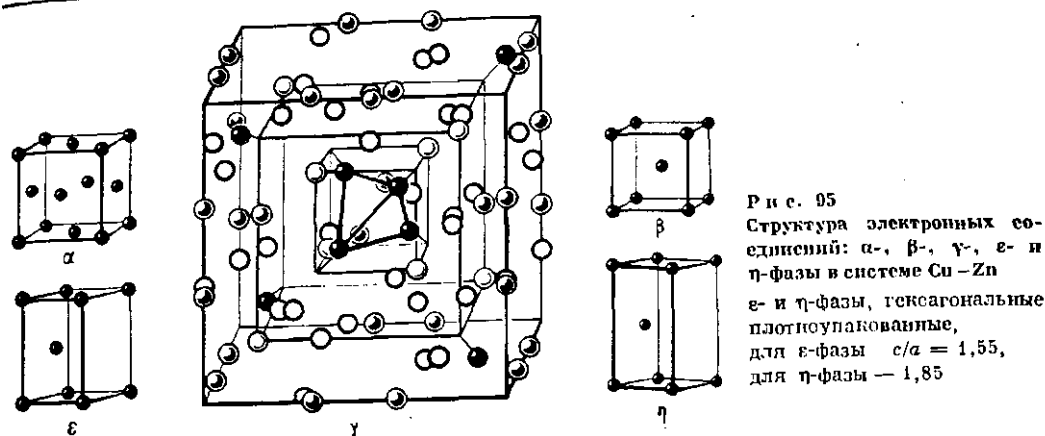
в

Р и с. 94

Зона Бриллюэна  $\gamma$ -латуни, ограниченная простыми формами {330} и {411}



Возникновение того или иного типа электронных соединений связано с долей энергии электронов в общей энергии решетки. Зона Бриллюэна, соответствующая данной структуре и отвечающая определенной энергии электронов, стабильна лишь при некотором их числе, оно пропорционально объему бриллюэновского полиэдра. «Перепополнение» зоны ведет к неустойчивости структуры и возникновению новой структуры с другой, стабильной



Р и с. 96

Некоторые структуры интерметаллических фаз

 $a$  — NiAs;  $b$  —  $Mg_2Sn$ ;  $c$  —  $MgCu_2$ ;  $d$  —  $Fe_3Al$ ;  $e$  —  $Cr_3Al$ ;  $f$  — NaTi

для большей электронной концентрации, формой бриллюэновского полиэдра. Так, предельная электронная концентрация для ГЦК-решетки  $\alpha$ -фазы составляет  $7/5 = 1,4$ . Для первого полиэдра  $\gamma$ -фаз, который ограничен формами  $\{330\}$  и  $\{411\}$  (рис. 94),  $n_e/n_a = 22,5/13$ , более точный учет формы полиэдра дает величину  $21/13$ . Так определяются пределы растворимости (с образованием ГЦК-структуры) второго металла в первом, причем этот предел будет ниже для металлов большей валентности. Например, раствори-

мость в Ag металлов Cd, In, Sn, Sb (с числом валентных электронов соответственно 2, 3, 4, 5) должна составить 40; 20; 13,3; 10%, что хорошо совпадает с экспериментом. Структура некоторых представителей электронных соединений дана на рис. 95. Для  $\beta$ -фаз (ОЦК-решетка) и  $\beta'$ -фаз (кубическая ячейка с 20 атомами)  $n_e/n_a = 3/2$ . В  $\gamma$ -фазах  $n_e/n_a = 21/13$ , структура их родственна  $\beta$ -фазам и может быть получена утроением по всем ребрам ячейки последних, из этих 27 ячеек с 54 атомами два атома — в центре и вершинах большой ячейки — отсутствуют, оставшиеся 52 атома несколько сдвинуты относительно положений, соответствующих  $\beta$ -фазе. Для гексагональных  $\xi$ - и  $\eta$ -фаз  $n_e/n_a = 7/4$ . В ряде электронных соединений наблюдаются явления упорядочения.

**2.3. Интерметаллические соединения.** Такие соединения с определенным стехиометрическим соотношением компонент (и некоторой областью концентраций вблизи этого соотношения) могут возникать за счет упорядочения сплавов в твердом состоянии, а также и кристаллизоваться непосредственно из расплава. Факторами, определяющими их структуру, являются соотношения атомных радиусов, электронная концентрация, «примесь» к металлической связи ионной или ковалентной составляющей.

Основные структуры интерметаллических фаз показаны на рис. 96. Многие из них основаны на структурах образующих их чистых металлов. При этом элементарная ячейка соединения с тем или иным понижением симметрии может либо соответствовать ячейке металла, либо быть основанной на кратно увеличенной его ячейке. Возможны также и случаи, например CuZn, когда структура интерметаллической фазы не соответствует структуре ни одного из металлов-компонентов.

Все эти соединения имеют большие координационные числа. Соединения с высокой координацией и высоким коэффициентом упаковки могут возникать и при значительной разнице атомных радиусов за счет заполнения пустот упаковки крупных атомов меньшими. Так, в кубической структуре  $MgCu_2$  (рис. 96, в), являющейся примером так называемых фаз Лавеса, атомы Mg расположены по узлам алмазной решетки, а по свободным октаэтам ее пронизывает сплошная вязь из тетраэдрических групп атомов Cu.

Соединения с низкой координацией обычно возникают при значительной разнице атомных радиусов и при заметном увеличении доли ковалентной или

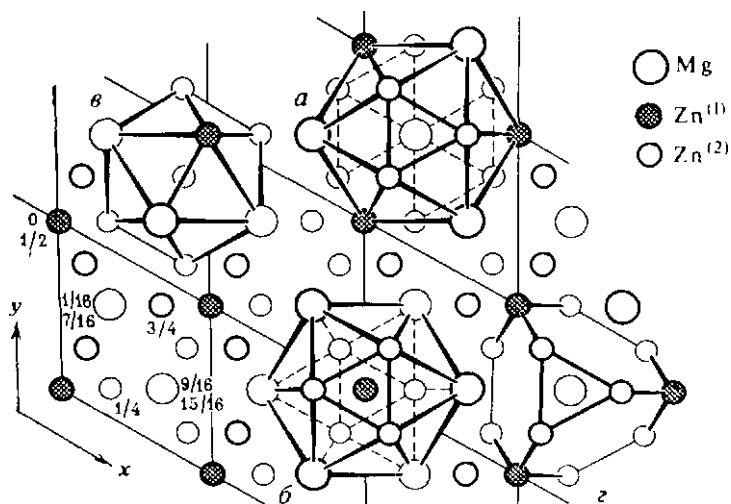


Рис. 97  
Структура  $MgZn_2$  (проекция на плоскость  $xy$ )  
Показаны координационные многогранники Mg (а), Zn (б),  $Zn_2$  (в) и лавесовский 12-вершинник (с)



ионной связи. Таковы, например, структуры типа  $\text{NiAs}$  с к.ч. 6 (октаэдр) и 6 (тригональная призма), положение в центре этих полиэдров занимает атом более ковалентного элемента (рис. 96, а). Структуры  $\text{PtAl}_2$ ,  $\text{AuIn}_2$  — типа  $\text{CaF}_2$  (см. рис. 69, б), тетраэдрическую координацию и здесь имеет более ковалентный атом. Соединения электроположительных металлов с электроотрицательными (например,  $\text{MgPb}_2$  — тип  $\text{CaF}_2$ ) могут рассматриваться как имеющие долю ионного или ковалентного состояния. Для ряда интерметаллических соединений характерны сложные координационные полиэдры (рис. 97).

### 3. Структуры с ионным характером связи

**3.1. Структуры галогенидов, окислов и солей.** Галогениды, окислы, силикаты, многие халькогениды, соли неорганических кислот являются представителями структур с ионным характером связи.

Относя по сложившейся в кристаллохимии традиции эти структуры к «ионным», нужно отметить, что в них всегда в той или иной мере имеется и ковалентное взаимодействие, хотя в одних оно выражено весьма слабо, в других — сильнее, а в некоторых является преимущественным, как это было рассмотрено в § 2 гл. I.

Классическими представителями соединений с почти полностью ионным характером связи являются галогениды щелочных металлов, в которых одновалентные ионы практически полностью ионизированы. Эффективный заряд двух-, трехвалентных, а тем более многовалентных ионов всегда меньше формального значения валентности и обычно не превышает одного-двух электронов. Например, для некоторых «катионов» заселенность валентных орбиталей электронами и эффективный заряд таковы (Cruickshank, 1974):

|                  | s   | p   | d   | Эффективный заряд (e) |
|------------------|-----|-----|-----|-----------------------|
| $\text{Si}^{4+}$ | 0,9 | 1,7 | 0,7 | +0,7                  |
| $\text{S}^{6+}$  | 1,0 | 2,2 | 0,9 | +1,9                  |
| $\text{Cr}^{6+}$ | 0,2 | 0,8 | 4,4 | +0,6                  |

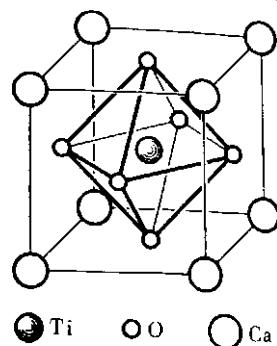
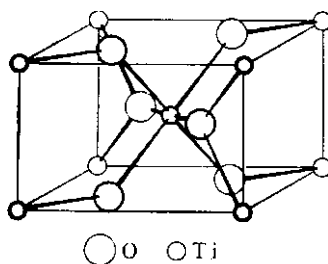
(По другим данным эффективный заряд  $\text{Si}^{4+}$  составляет 1,0—2,0 e.)

Большинство структур галогенидов построено по геометрической схеме плотной упаковки, таковы типы:  $\text{NaCl}$  (рис. 39, б),  $\text{CaF}_2$  (рис. 69, б),  $\text{CdCl}_2$  (рис. 46) и т. д. Другой простейший тип ионных структур  $\text{CsCl}$  (рис. 69, а) распространен меньше. Также на принципе плотной упаковки построены многие окислы:  $\text{MgO}$  (тип  $\text{NaCl}$ ),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 66); несколько искажена плотная упаковка в структуре рутила  $\text{TiO}_2$  (рис. 98). Структуры сложных окислов, например перовскита  $\text{CaTiO}_3$  (рис. 99), шпинелей (рис. 100), к которым относятся окислы железа и других металлов, некоторых гранатов (рис. 101), также могут рассматриваться на основе плотной упаковки анионов с заполнением тех или иных пустот согласно химической формуле и размеру ионов.

Соединения этого типа имеют большое техническое значение. Так, к типу перовскита (рис. 99) относятся титанат бария и многие другие сегнетоэлектрические кристаллы. Очень важны кристаллы ряда сложных окислов трехвалентных металлов типа шпинели (рис. 100) и граната (рис. 101), которые являются ценными магнитными материалами. Уже упоминавшиеся иттриво-алюминиевые гранаты  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  и другие аналогичные соединения используются как лазерные материалы.

Рис. 98  
Структура рутила  $\text{TiO}_2$

Рис. 99  
Структура перовскита  $\text{CaTiO}_3$



В структурах солей кислот со сложным анионом, например  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^{1-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , атомы внутри такого аниона связаны прочно, эта связь близка к чисто ковалентной. Этот анион входит в кристалл как целая структурная единица. В этих структурах, например кальцита  $\text{CaCO}_3$  (рис. 102), гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (рис. 103), хорошо выдерживается принцип максимального заполнения пространства, но уже не только шарами, а и более сложными фигурами.

В сложных ионных соединениях, особенно с крупными катионами, плотная упаковка как геометрическая основа структуры наблюдается реже, к.ч. катионов увеличиваются. Анализируя структуру ионных соединений, Л. Полинг в 1947 г. ввел понятие о «валентном усилии» — валентности катиона, поделенной на его координацию, и сформулировал «правило электро-

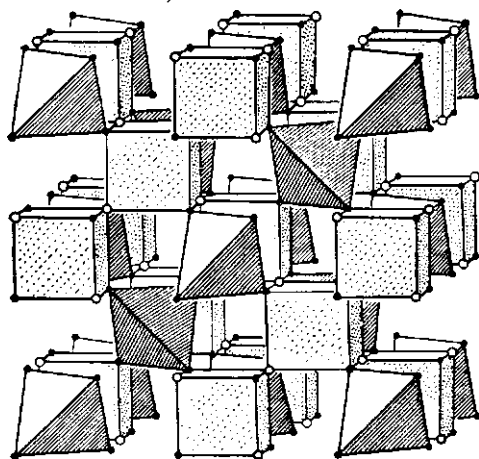


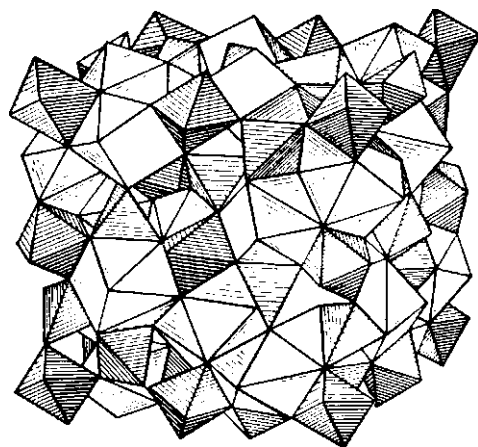
Рис. 100.

Структура окислов типа шпинели с общей формулой  $M_2^{III}M^{II}O_4$

К ним относятся, например,  $\text{Fe}_2\text{MgO}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{NiO}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{ZnO}_4$  и др. В плотнейшей кубической упаковке атомов O (их 32 на ячейку) металлом  $M^{III}$  заселены (в идеальном случае) 16 из 32 октаэдрических пустот и металлом  $M^{II}$  — 8 тетраэдрических пустот, расположение которых показано на рисунке

Рис. 101.

Элементарная ячейка кристаллической структуры гранатаgrossуляра  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}$  и полиэдры: тетраэдры вокруг Si, октаэдры вокруг Al и скрученные кубы вокруг Ca



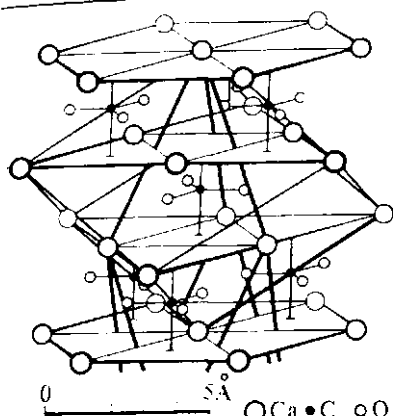


Рис. 102  
Структура кальцита  $\text{CaCO}_3$

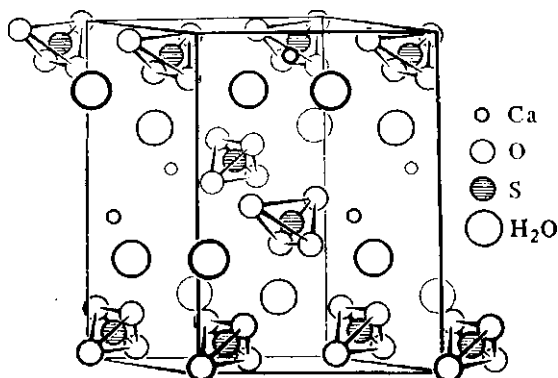


Рис. 103  
Структура гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

статической валентности): сумма валентных усилий  $s$ , сходящихся на анионе, (приблизительно) равна его валентности:

$$\Sigma s \approx V. \quad (1)$$

Это правило достаточно удовлетворительно выполняется для многих простых и сложных ионных структур, отклонения от него не превышают  $1/6$ .

На основе понятия о валентных усилиях  $s$  связей между ионами разных знаков в «ионных» структурах рядом авторов были предложены количественные соотношения между величиной  $s$  для данной связи и ее длиной  $R$ . Так, для связей катион-кислород

$$s = s_0 (R/R_0)^{-N} \approx (R/1,622)^{-4,29}, \quad (2)$$

где  $s_0$ ,  $R_0$ ,  $N$  — параметры данного катиона для данного к.ч., например, для  $\text{S}^{6+}$   $s_0 = 6/4 = 1,5$ ,  $R_0 = 1,466 \text{ \AA}$ ,  $N = 4$ . При этом правило Полинга удовлетворяется и для катионов, и для анионов, и для любой координации катиона. Второе выражение в (2) менее точно, но оно справедливо для серии катионов от  $\text{Na}^+$  до  $\text{S}^{6+}$ . Отметим, что использование соотношений вида (2) отнюдь не основано на предположении, что структура построена действительно из «настоящих» ионов.

Другое правило Полинга отмечает, что в ионных структурах маловероятно наличие у координационных полиэдров общих ребер, а особенно граней. Суть этого правила проста — электростатическое отталкивание между катионами в центрах полиэдров стремится отдалить их друг от друга, а это достигается при сцеплении полиэдров вершинами, в меньшей степени — ребрами, сцепление гранями означает максимальное сближение катионов и поэтому наблюдается редко. Сцепление октаэдров ребрами довольно распространено, реже наблюдается сцепление ребрами тетраэдров.

**3.2. Силикаты.** Важнейшим классом соединений, по традиции пазываемых ионными, являются силикаты, хотя в действительности связь в основном строительном элементе этих структур — тетраэдре  $\text{SiO}_4$ , — как уже отмечалось, является в основном ковалентной. Соединением, построенным только из тетраэдров  $\text{SiO}_4$ , является кремнезем  $\text{SiO}_2$ . Он имеет ряд модификаций (рис. 104). Эффективный заряд аниона  $\text{O}^{2-}$  около 1 е. Основная модификация — гексагональный кварц (плотность  $2,65 \text{ г/см}^3$ ) при  $870^\circ \text{C}$  переходит в

гексагональный же тридимит (плотность 2,30 г/см<sup>3</sup>), а при 1470° С возникает кубический кристобалит (плотность 2,22 г/см<sup>3</sup>). Каждая модификация существует в двух формах: низкотемпературной ( $\alpha$ ) и высокотемпературной ( $\beta$ ). В метеоритных кратерах были найдены возникшие под действием высоких температур и давлений более плотная модификация — коэсит (рис. 104, е) и наиболее плотная модификация со структурой типа рутила, ранее полученная лабораторным путем при 1200—1400° С и давлении 160 кбар, — стишовит (рис. 104, ж), в которой координация Si приближается к октаэдрической.

Группировка  $\text{SiO}_4^{2-}$  в химическом сочетании с окислами различных других металлов образует силикаты — основные минералы земной коры. Кремнекислородные тетраэдры в них могут быть изолированными или сцепленными друг с другом вершинами. Возможность сцепления через одну, две, три или все четыре вершины дает большое разнообразие пространственных мотивов. Возникновение того или иного мотива во многом определяется наличием других катионов, к координационным полиэдрам которых приспосабливаются тем или иным способом кремнекислородные тетраэдры. Поэтому силикаты являются самыми сложными неорганическими структурами. Основы кристаллохимии силикатов были заложены классическими рентгеноструктурными исследованиями школы Брэгга в 20—30-е годы (Брэгг, Кларингбулл, 1967); кристаллохимия силикатов с крупными катионами получила развитие в послевоенные годы в работах Н. В. Белова и его учеников (Белов, 1961, 1976).

По характеру сцепления между собой кремнекислородных радикалов силикаты можно разделить на четыре группы: с нульмерными ( $m = 0$ ) кремнекислородными группировками — островными; одномерными ( $m = 1$ ) — цепочечными; двухмерными ( $m = 2$ ) — слоистыми; трехмерными ( $m = 3$ ) — с пространственной вязью  $\text{SiO}_4$ -тетраэдров (см. гл. I, п. 5.7).

Примерами структур с островными группировками являются оливин<sup>1</sup>  $\text{MgFe}[\text{SiO}_4]$  (рис. 105), топаз  $\text{Al}_2[\text{SiO}_4](\text{OH}, \text{F}_2)$ , обладающие изолированной ортогруппой  $[\text{SiO}_4]$ , сейдозерит  $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{TiMnO}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]_2\text{F}_2$  (рис. 106) со сложным тетраэдром — днортогруппой  $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ , берилл  $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$  (рис. 107) с классическим шестичленным кольцом и ряд других. Во многих из этих силикатов имеет место плотная упаковка атомов кислорода, в тетраэдрических пустотах которой находятся атомы Si, а в октаэдрических — Al, Fe, Mg или другие не очень крупные катионы. Интересным примером структуры с островной группировкой  $\text{SiO}_4$  является трехкальцевый силикат алит  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , одна из основных составляющих цемента (рис. 108). Эта структура представляет собой массив из Ca-полнэдров (5- и 7- вершинников), соединенных главным образом гранями, в пустотах этого массива и размещаются Si-тетраэдры.

На рис. 109 показаны различные типы простых и сложных цепочек и лент в силикатах. Примерами цепочечных силикатов являются диопсид  $\text{MgCa}[\text{SiO}_3]$  (рис. 110) — одна из первых структур, для которой был построен синтез Фурье электронной плотности, и виноградит, содержащий цепочки и ленты (рис. 111). Сходные с кремнекислородными цепочечные мотивы наблюдаются и в ряде фосфатов с цепочками из  $\text{PO}_4$ -тетраэдров.

Большую группу образуют слоистые силикаты. Это различные слюды, например мусковит  $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]\text{OH}_2$ , пиррофиллит  $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ ,

<sup>1</sup> В квадратные скобки заключают характерный для структуры кремнекислородный радикал.

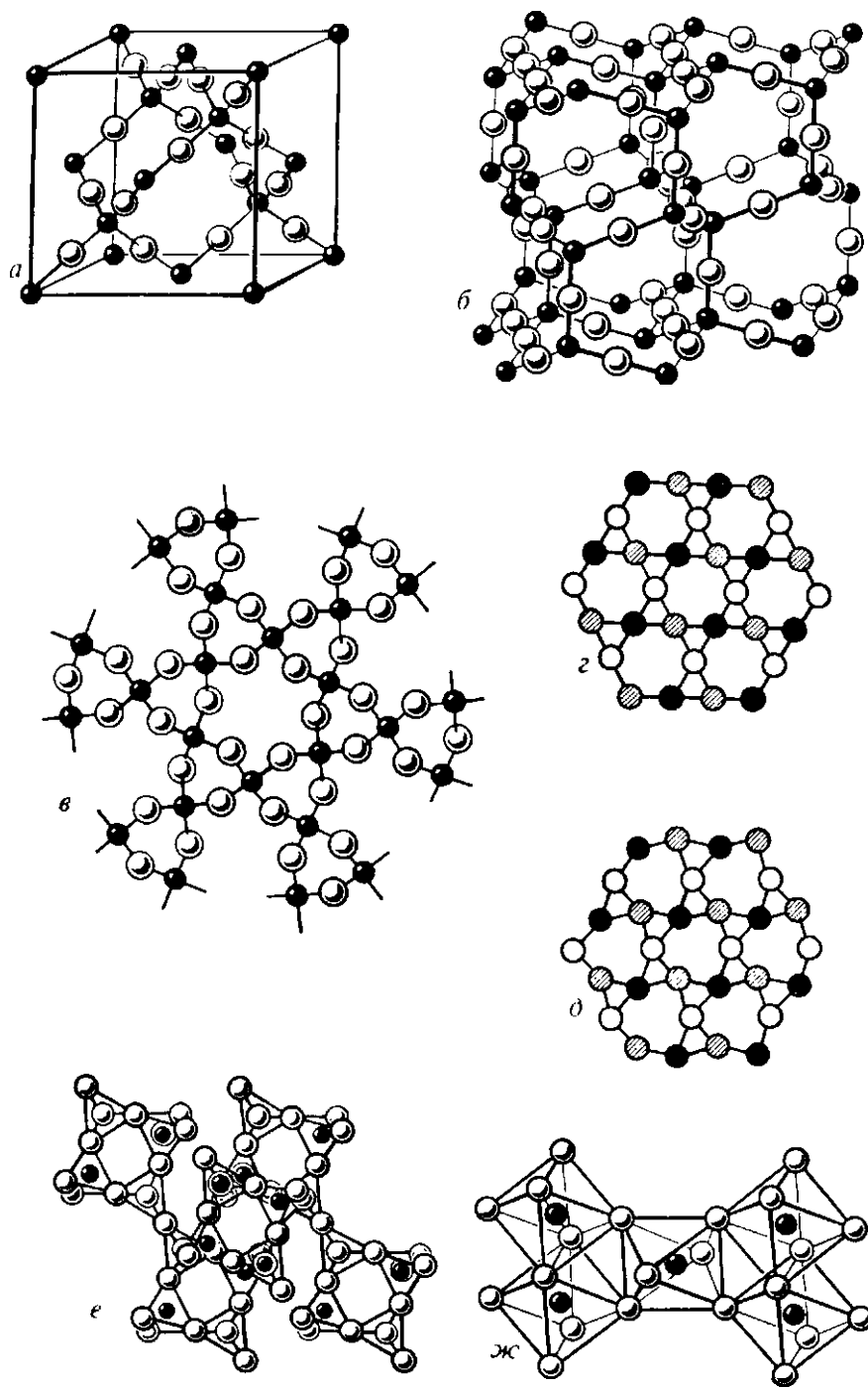


Рис. 104

Кристаллические модификации кремнезема

а — кристобалит; б — тридимит; в — кварц; г, д — изменение структуры кварца при переходе  $\beta \rightarrow \alpha$ ;  
 е — коэсит; ж — стшовит

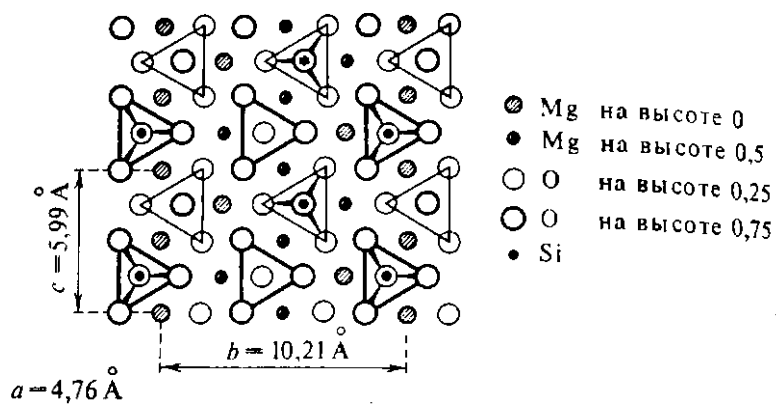


Рис. 105  
Структура оливина

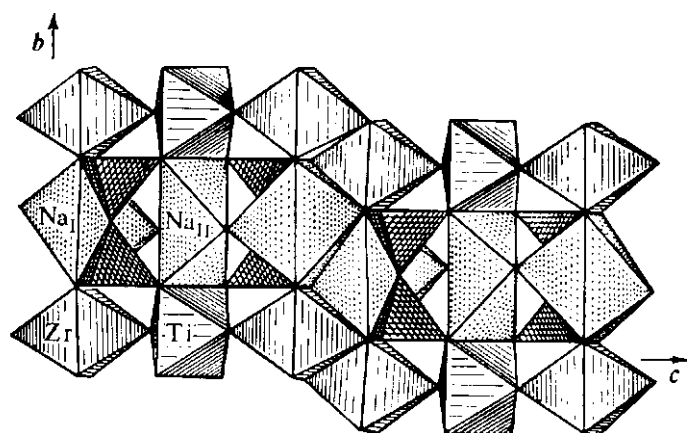


Рис. 106  
Структура сейдозерита

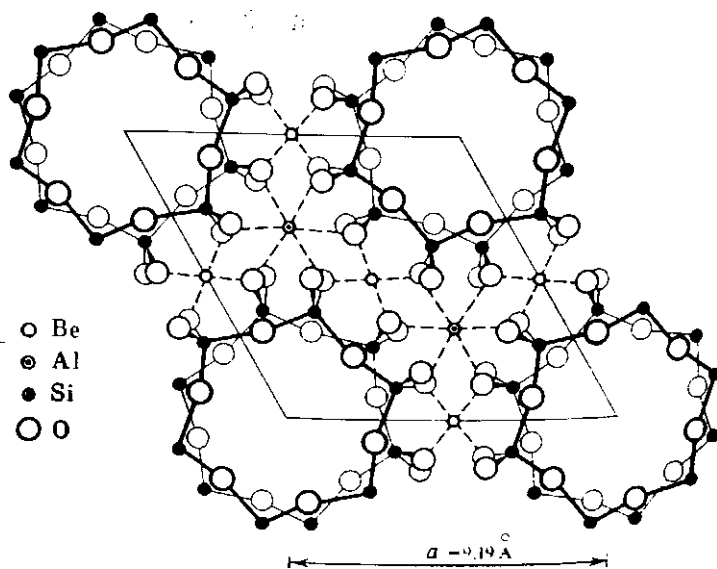
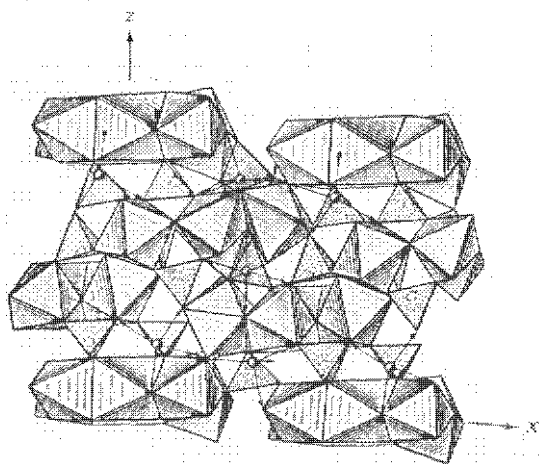
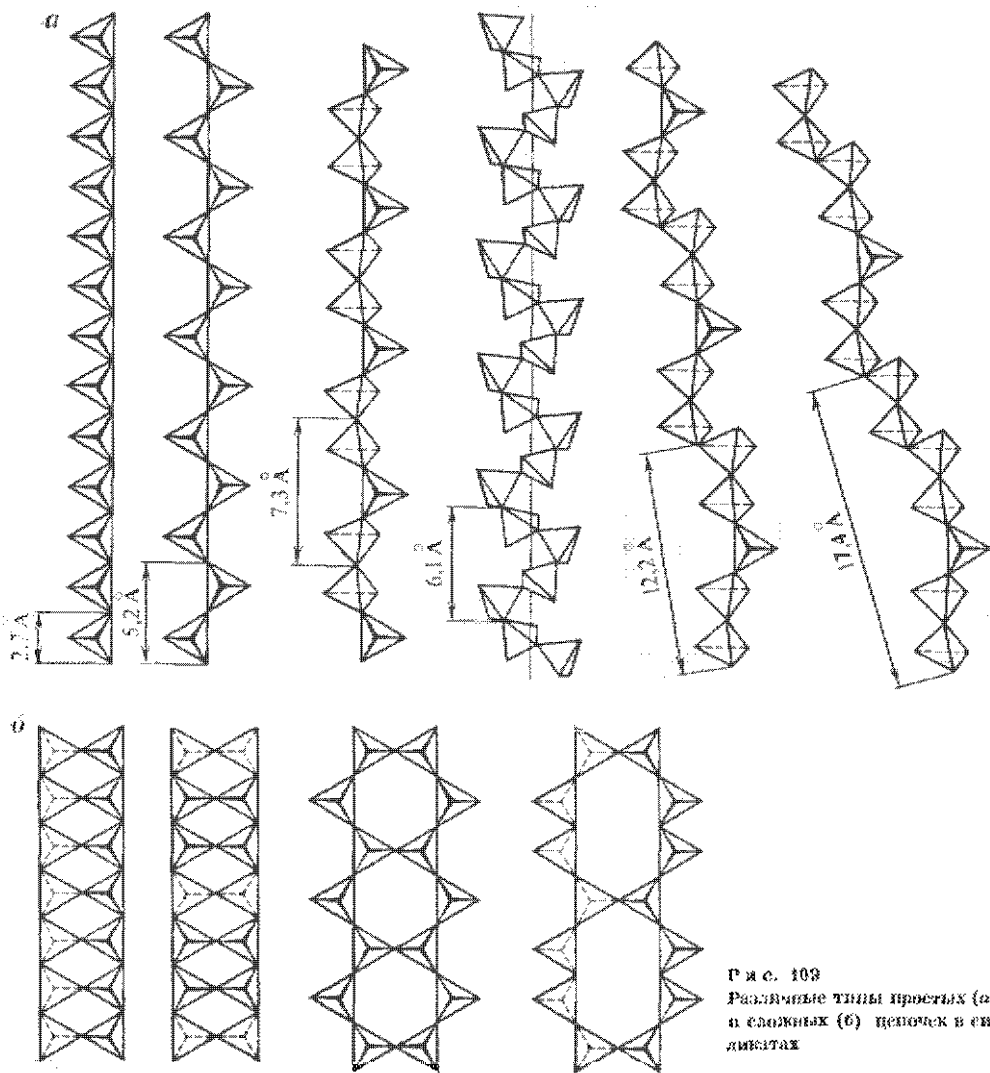


Рис. 107  
Структура берилла  
 $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})_2$

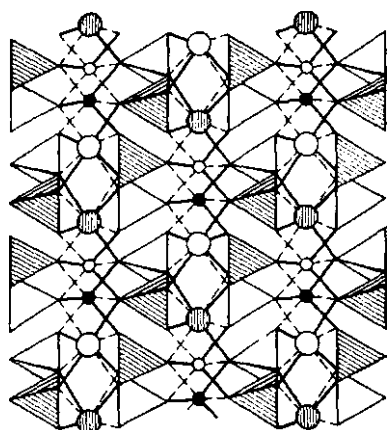


Р и с. 108  
Кристаллическая структура  
трехмерного силиката  
 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$

Проекция двух (из четырех)  
слоев структуры вдоль оси  $z$ .  
Часть атомов Ca изображена  
шариками (Голосвасти-  
ков, Матвеева, Белов, 1975)



Р и с. 109  
Различные типы простых (а)  
и сложных (б) цепочек в си-  
ликатах



○ Mg на высоте 0 ○ Ca на высоте 0  
● Mg на высоте 1/2 ● Ca на высоте 1/2

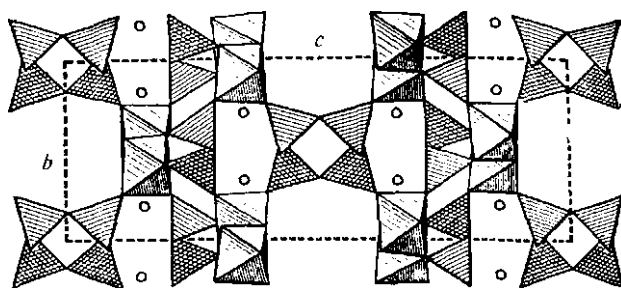


Рис. 111

Рис. 110  
Структура диопсида  
 $\text{MgCa}[\text{SiO}_3]$

Рис. 111  
Структура виноградита  
 $\text{Na}_4\text{Ti}_4[\text{Si}_2\text{O}_6]_2[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$

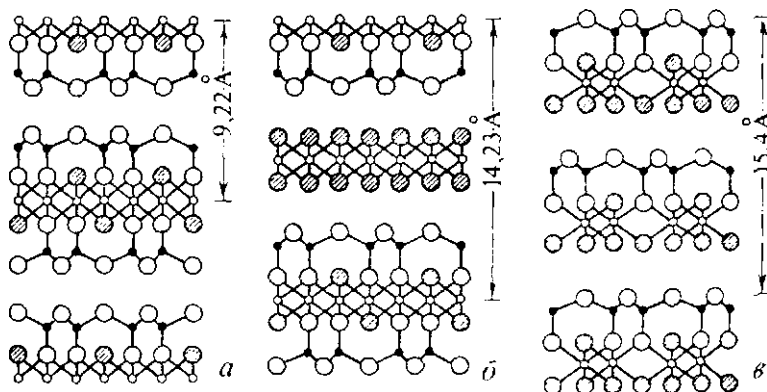
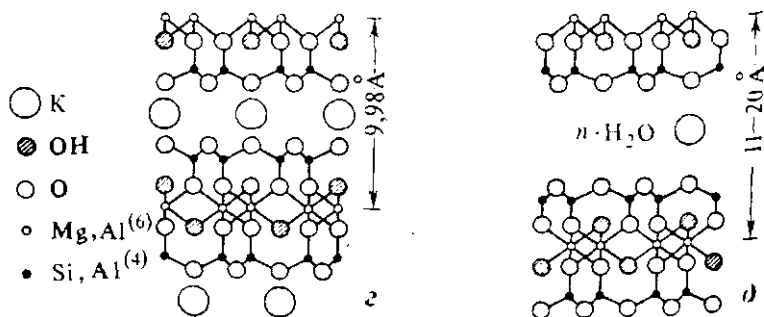


Рис. 112  
Строение слоистых силикатов  
а — тальк;  
б — хлорит;  
в — каолин;  
г — слюда;  
д — монтмориλλονит





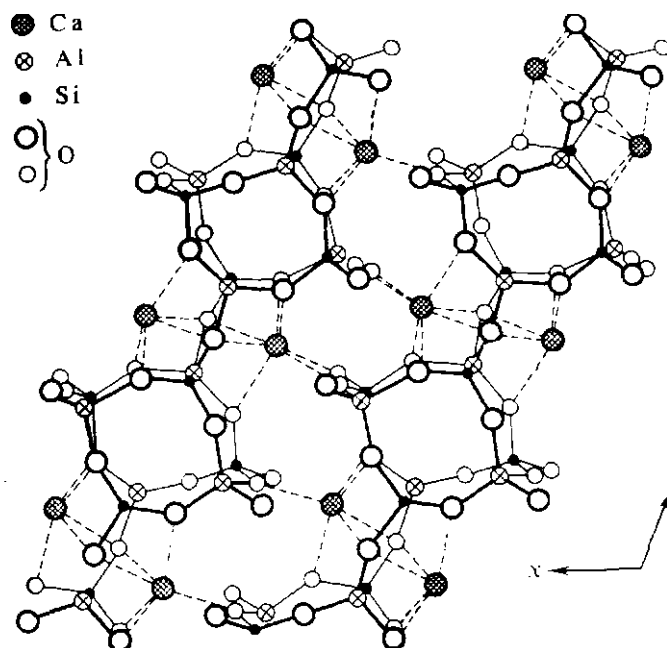
таляк  $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$ , многочисленные глинистые минералы — каолиниты  $Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2$ , монтмориллониты  $(1/2 Ca, Na)_{0.7}(Al, Mg, Fe)_4(Si, Al)_8O_{20}(OH)_4 \times nH_2O$  (рис. 112). Громадное разнообразие этих структур при тождестве основного мотива из гексагональных слоев Al- или Mg-октаэдров, сцепленных с тетраэдрическими кремнекислородными сетками, достигается за счет комбинаций пакетов разной этажности, различного разворота тетраэдров в сетках, всевозможных изоморфных замещений, переслаивания пакетов слабо их связывающими крупными катионами, молекулами воды или даже органическими молекулами (Звягин, 1964; Дриц, Сахаров, 1976). Некоторое несоответствие размеров октаэдрического слоя и тетраэдрической сетки может привести к изгибам пакетов, в результате чего возникает цилиндрический изгиб слоя и образуются трубчатые структуры типа хризотиласбеста.

Наконец, в каркасных силикатах имеет место пространственная вязь тетраэдров  $SiO_4$ . К ним относятся полевые шпаты (рис. 113), нефелин  $Na[AlSi_3O_8]$  и ряд других структур. Важные в техническом отношении силикаты этого типа используются как молекулярные сита, в них прочный трехмерный каркас из групп  $SiO_4$  имеет крупные полости. Размер полостей определяет размеры органических молекул, которые могут быть пропущены такими ситами. Примером молекулярных сит являются цеолиты с каналами в шестерных кольцах размером около 3 Å. Характер сцепления тетраэдров в пространственную вязь ясно выступает, если указать только каркас — положения атомов Si. Таким каркасом в родоначальной структуре цеолитов — гидросодалита — является кубооктаэдрический (рис. 114, а), каждый кубооктаэдр имеет 8 шестиугольных граней («окон») из шестерных колец. В других молекулярных ситах окна строятся из 8- и 12-членных колец, а размер их достигает 13 Å (рис. 114, б, в).

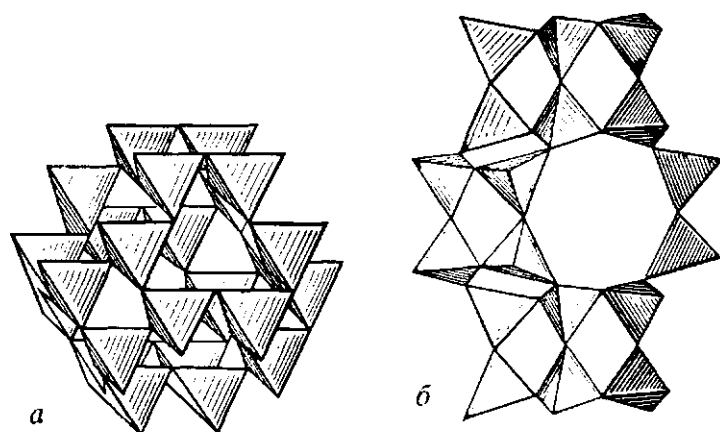
Различные силикаты, кристаллизуясь в земной коре, из расплава или при гидротермальных процессах, имеют в своем составе разнообразные элементы, входящие в структуру стехиометрически или как изоморфные добавки. Так, Al, чаще располагающийся в октаэдрах, в алюмосиликатах заселяет и тетраэдрические позиции, имитируя кремний; в тетраэдрах находятся также Be, В. Из анионов, кроме O, встречаются гидроксилы OH, F, некоторые комплексные анионы  $CO_3$ ,  $SO_4$ , вода и др. Изоморфизм в силикатах (см. § 6, гл. I) хорошо подтверждает правило диагональных рядов.

Важным определяющим фактором для структур силикатов является размер катионов. Типичный координационный полиэдр для Al, Mg, Ti, Fe, Mg — октаэдр с размером ребра 2,7—2,8 Å — допускает непосредственную компоновку с ортогруппами  $SiO_4$ , ребра которых равны 2,55—2,70 Å (рис. 115, а). Напротив, для крупных катионов — Ca, Na, K, Ba, Nb, Zr, редкоземельные элементы — размер ребра, равный 3,8 Å, не соизмерим с размером ребер ортогрупп, но хорошо согласуется с таковым для диортогрупп  $Si_2O_7$  (рис. 115, б) — расстоянием между атомами кислорода спаренных тетраэдров 3,7—4 Å. Таким образом, основным строительным блоком силикатов с крупными катионами («второй главы кристаллохимии силикатов» по Н. В. Белову, 1961) выступают диортогруппы  $Si_2O_7$ . Так возникают сложные цепочки с чередованием орто- и диортогрупп (рис. 115 в, г), восьмичленные кольца и т. д. Если возникают полиэдры с большим, чем у октаэдра, координационным числом, то некоторые ребра их могут укоротиться вновь до соизмеримости с тетраэдром  $SiO_4$ . Примером структуры силикатов «второй главы» является бафертсит (рис. 116).

**3.3. Ионные проводники.** В последние годы привлекла к себе внимание особая разновидность ионных кристаллов, получивших название ионных

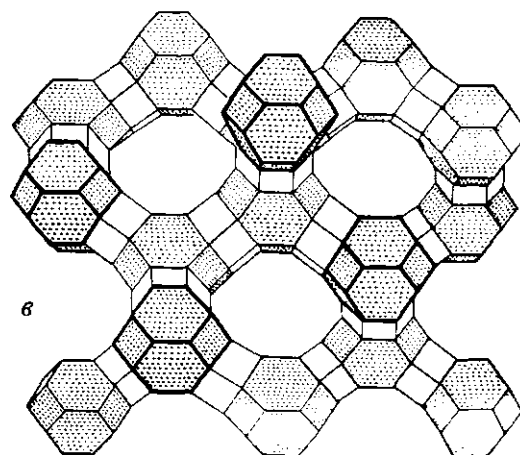


Р и с. 113  
Структура полевого шпата



Р и с. 114  
Структура каркасных силикатов

- а — кубооктаэдрический «фонарь» из тетраэдров  $\text{SiO}_4$  в гидросодальите  $\text{Na}_4[(\text{OH})_2(\text{AlSiO}_4)_6]$ ;  
 б — «окна» в структуре филлипсита  $\text{Cu}_2\text{FeS}_4$ ;  
 в — фюказит — молекулярное сито Линде, пропускающее молекулы с поперечником не более  $\sim 8 \text{ \AA}$



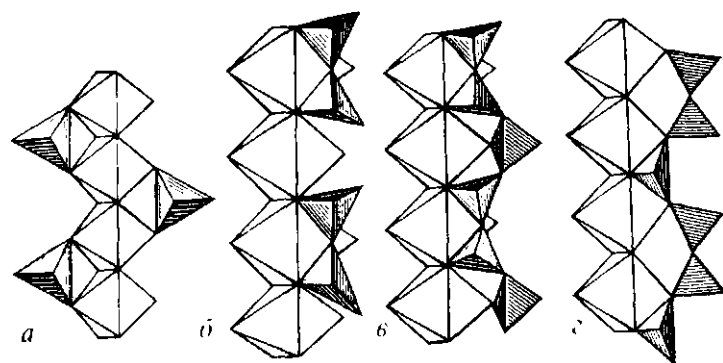


Рис. 115  
Сочленения октаэдров и тетраэдров (Белов, 1961)

- а — сочленение октаэдров, заселенных малыми катионами с ортогруппой  $\{SiO_4\}$ ;  
б — сочленение октаэдров, заселенных крупными катионами с диортогруппой  $\{Si_2O_7\}$ ;  
в, г — комбинированные сочленения

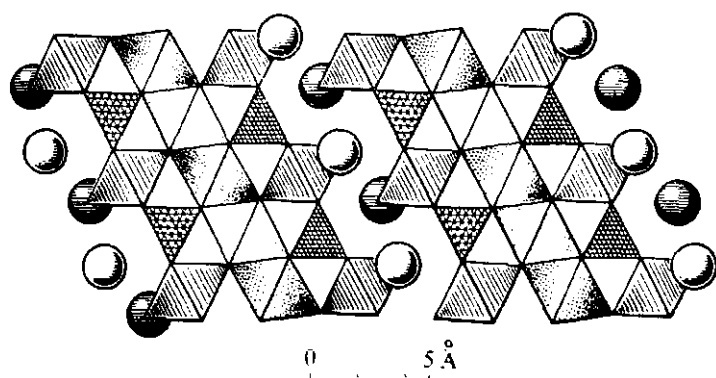


Рис. 116  
Структура бифертизита  $BaFe_2Ti(Si_2O_7)O(OH)$  (Гуань-Ясянь, Симонов, Белов, 1963)

(или суперионных) проводников. Их называют также твердыми электролитами. Эти структуры, как правило, являются дефектными и определенным образом разупорядоченными. В них некоторые катионы оказываются весьма слабо связанными с решеткой остальных атомов, амплитуды их тепловых колебаний настолько велики, что сравнимы с расстояниями между возможными кристаллографическими позициями, которые эти ионы могут занимать. В результате возникает возможность миграции, движения некоторых катионов сквозь кристалл, что и выражается в названии «твердый электролит». Их ионная проводимость оказывается сравнимой, а для некоторых соединений и большей, чем у жидких электролитов. Такие кристаллы находят разнообразные технические применения.

Примерами суперионных проводников являются кристаллы  $AgI$ ,  $AgBr$ ,  $CuCl$ ,  $RbAg_4I_3$ ,  $Ag_2HgI_4$ ,  $\beta$ -глинозем — нестехиометрическое соединение на основе окиси алюминия, содержащее  $Na$ , с идеализированным составом  $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$ .

Как уже было упомянуто, в кристалле твердого электролита носители мигрируют сквозь решетку-«матрицу». Другими словами, подрешетка ионов-носителей разупорядочена, но в отличие от обычного случая разупорядоченных структур, когда атомы «привязаны» к тем положениям, которые они (в среднем статистически по объему) занимают, в случае ионного проводника разупорядоченность является динамической.

Рассмотрим одну из наиболее интересных структур этого типа —  $\beta$ -глинозем (рис. 117, а). Эта гексагональная структура построена из жестких трехэтажных шпинелевых блоков  $Al_2O_3$ , между которыми располагаются

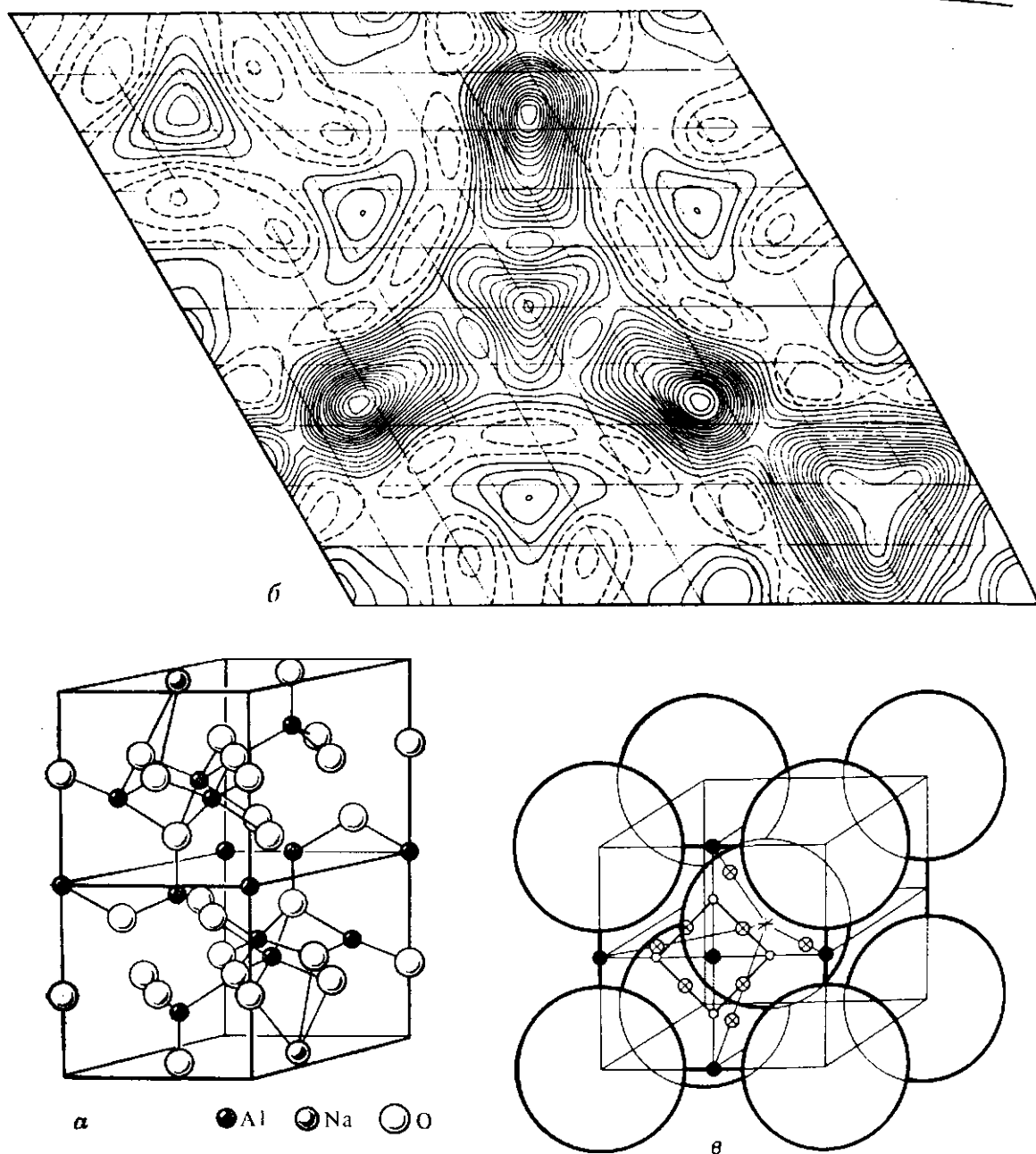


Рис. 117

Структуры твердых электролитов

*a* — идеализированная кристаллическая структура  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ ; *б* — распределение атомов Na в проводящей плоскости  $x/y$  этой структуры (Roth, Reidinger, 1976); *в* — структура  $\alpha\text{-AgI}$ . Шары — ионы I. Кружками показаны положения Ag: с координацией 4 — светлый кружок, 3 — кружок с крестиком, 2 — темный кружок

слоя  $\text{Na}_2\text{O}$ . В идеализированной структуре Na занимает одну кристаллографическую позицию. Однако позже было выяснено, что этими катионами также могут быть заняты и две другие позиции в указанной плоскости, но с меньшей вероятностью заселения. Определенная нейтронографически картина распределения катионов Na по этим позициям дана на рис. 117. *б*.

В реальной структуре количество этих ионов превышает на 15—20% идеализированный состав, что компенсируется соответствующим избытком кислорода. Таким образом, указанная плоскость между шпиннелевыми блоками является проводящей плоскостью, по которой по «каналам», выявленным на рис. 117, б, «текут» катионы Na. Здесь ионная проводимость является двумерной и, естественно, анизотропной и в проводящей плоскости.

В других ионных проводниках миграция ионов возможна и по различным пространственным направлениям. Так, в кубической структуре  $\alpha$ -AgI крупные, рыхлые анионы I<sup>-</sup> образуют кубическую объемноцентрированную упаковку, а относительно мелкие катионы Ag<sup>+</sup> занимают статистически три типа позиций с координацией 4, 3 или 2 (рис. 117, в). Барьеры переходов между этими позициями невелики, что и создает возможность «течения» катионов сквозь решетку анионов. Вследствие слабости связи ионов-носителей с решеткой матрицы ионная проводимость сильно зависит от температуры, по этой же причине в структурах этого типа часто наблюдаются фазовые переходы.

В них также нередко возможны изоморфные замещения как самих катионов-носителей, так и «неподвижных» катионов решетки матрицы. Введением изоморфных атомов можно изменять и улучшать свойства твердых электролитов. Известны также ионные проводники, в которых носителями заряда являются анионы. Примерами их являются твердые растворы типа  $\text{CaF}_2 - \text{YF}_3$ , в которых разупорядочены некоторые позиции F<sup>-</sup>, система  $\text{ZrO}_2 - \text{CaO}$  и др.

#### 4. Ковалентные структуры

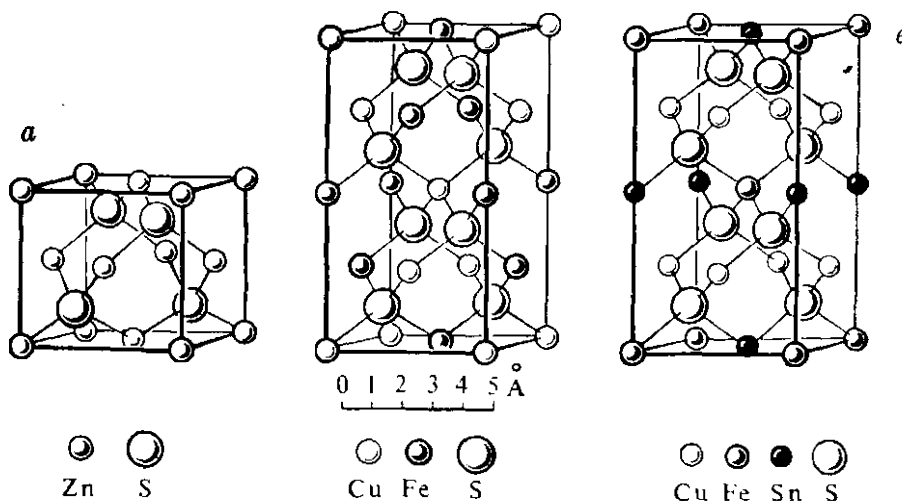
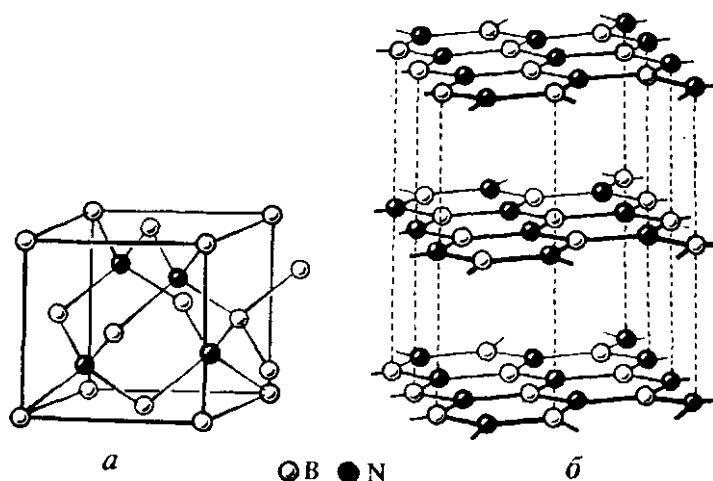
Соединения с ковалентной связью образуются чаще всего из элементов IVb и близких к ней подгрупп. Ввиду значительной прочности ковалентных связей кристаллы этих соединений обычно обладают высокой твердостью, упругостью, по характеру электронного спектра — это полупроводники или диэлектрики. В ряде кристаллов ковалентную связь следует рассматривать как имеющую в некоторой степени ионный или металлический характер. Соответственно меняются и свойства таких кристаллов.

Классическим примером ковалентного кристалла является алмаз (см. рис. 27, 89, а) с его уникальной прочностью решетки. Заменяем теперь атомы C алмаза с их четырьмя гибридными  $sp^3$ -орбиталями у каждого (см. рис. 18) атомами B (3*s*-, *p*-электронов) и N (5*s*-, *p*-электронов). Так возникает кубическая алмазоподобная решетка боразона BN, относящаяся к структурному типу цинковой обманки (рис. 118, а), получаемая при высоких давлениях и обладающая почти столь же высокими механическими свойствами, как алмаз. Электронным оболочкам B и N в этой структуре присуща та же тетраэдрическая гибридизация, что и атомам C, и они образуют четыре столь же прочные ковалентные связи из антипараллельных по спину электронных пар. То, что в пару электронов каждой связи большую долю внес атом азота, а меньшую — атом бора (тогда как в алмазе каждый атом углерода давал поровну — по одному электрону), не играет роли. Известна и гексагональная (вюртцитная) модификация тетраэдрического BN, аналогичная гексагональному алмазу (см. рис. 89, б). Структура графита (см. рис. 89, в), отвечающая  $sp^2$ -гибридизации электронного облака атома C — тригональной (см. рис. 17, г, 27) — с участием  $\pi$ -орбиталей (см. рис. 22, д), также имеет своего аналога в другой полиморфной модификации BN — гексагональном борнитриде (рис. 118, б).

Р и с. 118

Структуры BN

а — «алмазная» модификация — боразон;  
 б — «графитовая» — борнитрид



Р и с. 119

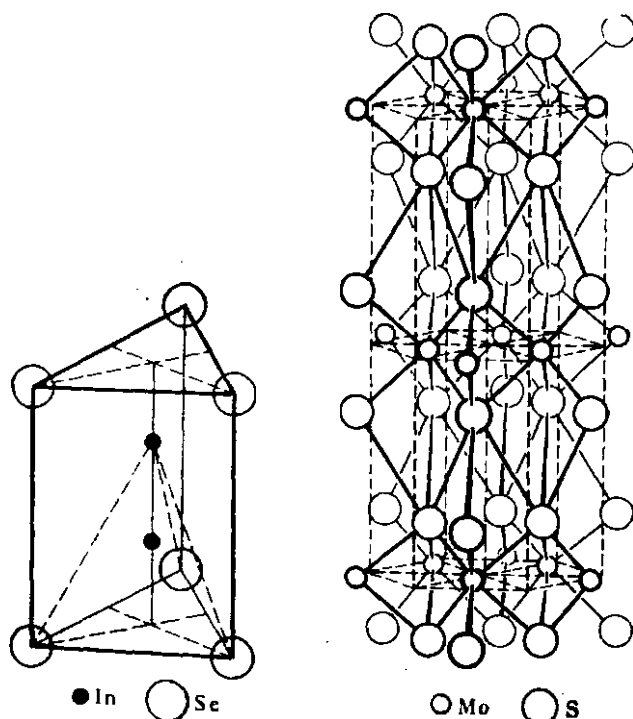
 Структуры сфалерита  $\text{ZnS}$  (а), халькопирита  $\text{CuFeS}_2$  (б) и стаянива  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$  (в)

Рассмотрим теперь подробнее тетраэдрические ковалентные структуры. Аналогично переходу от тетраэдрического С к BN, возможно образование соединений с ковалентной связью из элементов, равноотстоящих вправо и влево от вертикали IVb подгруппы периодической системы: соединений  $A^{III}B^V$ , например GaP, GaAs, GaSb, InAs, AlP; соединений  $A^{II}B^{VI}$ , например ZnO, ZnS, ZnSe, CdS, CdSe, CdTe, HgSe; соединений  $A^I B^{VII}$ , например CuCl, CuBr, AgI (см. гл. I, п. 2.6). Для всех этих соединений отношение числа валентных электронов к числу атомов, входящих в формулу (или на ячейку),  $n_e/n_a = 4$ . По мере расхождения по горизонтали периодической системы от четвертой группы, а также спуска по вертикалям, т. е. с увеличением числа электронов во внутренних оболочках, прочность связей уменьшается. Они приобретают большую долю ионности или металличности. Так в BN связь типично ковалентная, и если ее оценить по разности электроотрицательностей, она имеет небольшую составляющую ионного состояния — около 15%. В окиси бериллия эта составляющая уже значительна — около 40%, но координация остается тетраэдрической. Переход же к кубической структуре

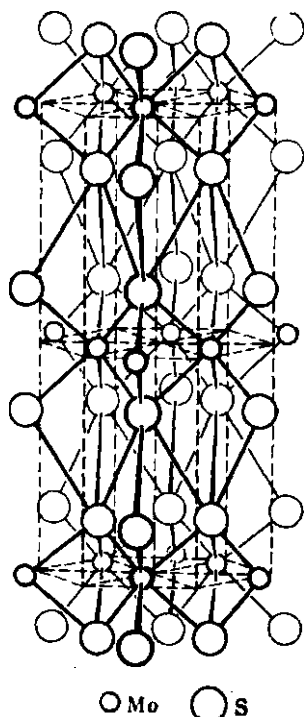
LiF (доля ионной составляющей около 90%) сопровождается возникновением октаэдрической координации. На наличие доли ионности указывают и квантово-механические расчеты (рис. 25, е). Аналогичное положение имеет место в полупроводниковых соединениях типа GaAs. Экспериментальные рентгенографические данные по распределению электронной плотности выявляют в структурах наличие ковалентных мостиков с плотностью до  $0,2-0,3 \text{ e/\AA}^3$ .

В то же время в GaAs по различным данным заряд Ga составляет от  $+0,21$  до  $+0,5 \text{ e}$ , заряд As от  $-0,21$  до  $-0,5 \text{ e}$ . Постепенное изменение характера связи при отходе от IV $\alpha$ -вертикали в тетраэдрических структурах выражается, в частности, и в увеличении ширины запрещенной зоны  $\Delta E$  от долей электронвольт до  $2-3 \text{ эВ}$ .

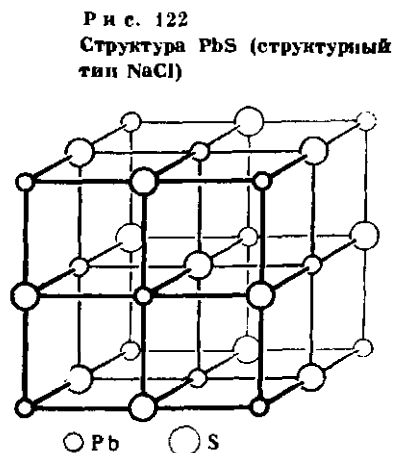
Тетраэдрическая координация для бинарных соединений осуществляется в двух основных структурных типах: алмазоподобного кубического спалерита ZnS (рис. 119, а) и соединения той же формулы ZnS, но уже гексагонального — вюрцита (см. рис. 67, а, б). Тетраэдрической координацией атомов и структурами, близкими к упомянутым, обладают также многие тройные, четверные и многокомпонентные соединения. Формулы их могут быть получены из формул бинарных соединений посредством горизонтального замещения по периодической системе, причем такого, что должно удовлетворяться соотношение  $n_e/n_a = 4$ . Например, заменяя In в арсениде индия на Cd и Sn, получим соединения  $\text{CdSnAs}_2$ ; заменяя Cd в селениде кадмия на Ag и In, получим  $\text{AgInSe}_2$ . Так возникают семейства вида  $A^{II}B^{IV}C^{VI}_2$ ,  $A^{II}B^{IV}C^{VI}$  и т. д. со структурами типа халькопирита и станнина (рис. 119, б, в), обладающими характерными тетраэдрическими связями. На основе гексагонального сцепления тетраэдров построены различные полиитины SiC (см. рис. 67, г). Своеобразную тетраэдрическую структуру с сохранением



Р и с. 120  
Пакет в структуре InSe



Р и с. 121  
Структура молибденита  $\text{MoS}_2$



Р и с. 122  
Структура PbS (структурный тип NaCl)

Таблица 13. Ковалентные радиусы (в Å)

| Тетраэдрические |      |    |      |    |      |    |      |    |      |    |      |
|-----------------|------|----|------|----|------|----|------|----|------|----|------|
|                 |      | Be | 1,07 | B  | 0,89 | C  | 0,77 | N  | 0,70 | O  | 0,66 |
|                 |      | Mg | 1,46 | Al | 1,26 | Si | 1,17 | P  | 1,10 | S  | 1,04 |
| Cu              | 1,35 | Zn | 1,31 | Ca | 1,26 | Ge | 1,22 | As | 1,18 | Se | 1,14 |
| Ag              | 1,53 | Cd | 1,48 | In | 1,44 | Sn | 1,40 | Sb | 1,36 | Te | 1,32 |
| Au              | 1,50 | Hg | 1,48 | Tl | 1,47 | Pb | 1,46 | Bi | 1,46 |    |      |
|                 |      | Mn | 1,38 |    |      |    |      |    |      |    |      |
| Октаэдрические  |      |    |      |    |      |    |      |    |      |    |      |
|                 |      |    |      |    |      | C  | 0,97 | N  | 0,95 | O  | 0,90 |
|                 |      | Mg | 1,42 | Al | 1,41 | Si | 1,37 | P  | 1,35 | S  | 1,30 |
| Cu              | 1,25 | Zn | 1,27 | Ga | 1,35 | Ge | 1,43 | As | 1,43 | Se | 1,40 |
| Ag              | 1,43 | Cd | 1,45 | In | 1,53 | Sn | 1,60 | Sb | 1,60 | Te | 1,56 |
| Au              | 1,40 | Hg | 1,45 | Tl | 1,73 | Pb | 1,67 | Bi | 1,65 |    |      |
|                 |      | Mn | 1,31 |    |      |    |      |    |      |    |      |

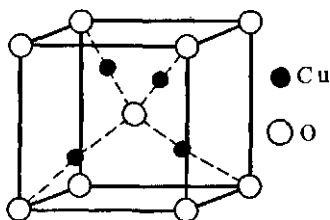
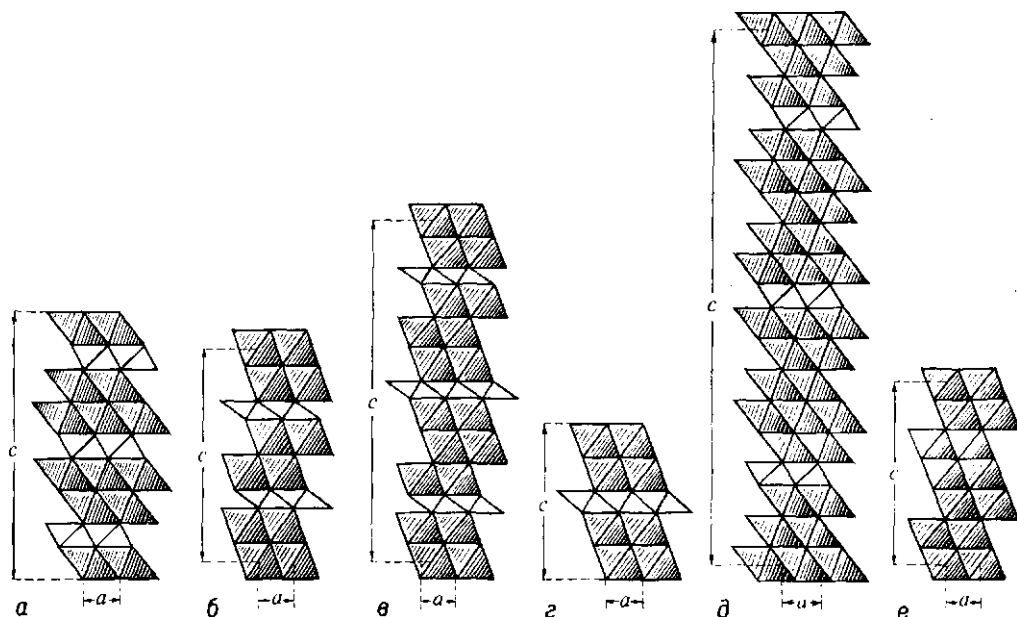
пар In—In имеет InSe (рис. 120), она родственна структуре молибденита  $\text{MoS}_2$  (рис. 121) с координацией в виде тригональной призмы.

Межатомные расстояния в тетраэдрических структурах хорошо описываются специальной системой тетраэдрических ковалентных радиусов Полинга и Хаггинса (табл. 13).

Представителями большого ряда структур с октаэдрической координацией, имеющих преимущественно ковалентный характер связи, являются соединения типа  $\text{PbS}$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Доля ионной связи здесь несколько выше, чем у тетраэдрических структур. При октаэдрической гибридизации в связи включаются не только  $s$ - и  $p$ -, но и близкие к ним по уровню  $d$ -орбитали электронов. Увеличение ионного (а в ряде случаев и металлического) характера связей позволяет применять к описанию и интерпретации этих структур термины теории плотнейшей упаковки атомов. Поскольку радиусы атомов оказываются для многих соединений близкими, их можно рассматривать в этом случае как совместные упаковки приблизительно одинаковых шаров. Структура селенида свинца и его аналогов —  $\text{PbS}$ ,  $\text{PbSe}$ ,  $\text{SnTe}$ ,  $\text{SnAs}$  — относится к типу  $\text{NaCl}$  (рис. 122). Большое семейство октаэдрических структур образует тип  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (рис. 123, а). К нему относятся  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$  и т. д. Согласно периодической системе в этих соединениях также можно производить горизонтальные, вертикальные и диагональные замещения, и нередко возникающие структуры имеют много общего со своими предшественниками. Так, интересные многослойные упаковки образуются, например, в  $\text{GeBi}_4\text{Te}_7$ ,  $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$ ,  $\text{AgBiTe}_2$  и др. (рис. 123, см. также рис. 61).

Межатомные расстояния в октаэдрических структурах можно приблизительно описывать суммами эффективных ионных радиусов, а также суммами атомных или атомно-ионных радиусов (табл. 8, 9). Однако суммы  $r_{\text{и}}$  как правило, больше наблюдаемых расстояний, и более точные результаты





Р и с. 123

Структурные мотивы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (а) и его сложных аналогов  $\text{GeBi}_4\text{Te}_7$  (б),  $\text{GeBi}_5\text{Te}_8$  (в),  $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_6$  (г),  $\text{Ge}_3\text{Bi}_2\text{Te}_8$  (д),  $\text{AgBiTe}_2$  (е) (Имамов, Семилетов, Пинскер, 1970)

Р и с. 124

Структура  $\text{Cu}_2\text{O}$

получаются, если использовать систему октаэдрических радиусов С. А. Семилетова (1976) (табл. 13).

Дополнением правила  $n_e/n_a = 4$  и правила октета для полупроводниковых соединений с координацией, отличающейся от четвертой, может служить правило Музера—Пирсона:

$$n_e/n_{\text{ан}} = 8 - b, \quad (3)$$

где  $b$  — число связей, образуемых атомами,  $n_{\text{ан}}$  — число анионов. Это правило выполняется для многих структур:  $\text{Mg}_2\text{Si}$  ( $n_e = 8$ ,  $n_{\text{ан}} = 1$ ,  $b = 0$ );  $\text{Li}_3\text{Bi}$  (8, 1, 0);  $\text{Mg}_3\text{Sb}$  (16, 2, 0);  $\text{AgInTe}_2$  (16, 2, 0);  $\text{TiO}_2$  (16, 2, 0);  $\text{BaTiO}_3$  (24, 3, 0);  $\text{In}_2\text{Te}_3$  (24, 3, 0);  $\text{PbS}$  (8, 1, 0) и др., в то же время есть примеры его нарушения. Обобщенное правило Пирсона для сложных соединений с ковалентно-ионной связью имеет вид:

$$\frac{\sum V + b_{\text{ан}} - b_{\text{кат}}}{n_{\text{ан}}} = 8. \quad (4)$$

Здесь  $\sum V$  — сумма валентностей всех атомов в химической формуле соединения;  $b_{\text{ан}}$  — число электронов, участвующих в связи анион-анион;  $b_{\text{кат}}$  — число электронов катиона, не участвующих в связи (или образу-

щих связи катион—катион),  $n_{\text{ан}}$  — число анионов в химической формуле соединения.

Нужно иметь в виду, что атомы, вступающие в ковалентную связь с соседними атомами, не обязательно используют все свои валентные электроны. Так, в соединении PbS (рис. 122) свинец имеет формальную валентность 2 и, следовательно, в связи участвуют только два из четырех валентных электронов. Например, для PbSe  $(10 + 0 - 2)/4 = 8$ , для  $\text{ZnP}_2$   $(12 + 4 - 0)/2 = 8$ .

С усложнением формул при образовании соединений, не удовлетворяющих упомянутым выше правилам замещений по периодической системе, возникают разнообразные сложные структуры, причем общим их признаком является относительно низкая координация атомов — не выше 6. Примером структур такого типа может служить цепная структура SbSI (см. рис. 72) — соединения, обладающего ценными сегнетоэлектрическими и полупроводниковыми свойствами.

Отметим в заключение, что соединения этого типа склонны к образованию различного рода дефектных решеток, например структур вычитания и т. п. Введение в полупроводниковые тетраэдрические структуры чрезвычайно малых долей примесей атомов, обладающих избытком или, наоборот, недостатком электронов по сравнению с атомами основных элементов (например, As или Ga в Ge, Zn или Se в бинарные структуры типа GaAs и др.), создает  $n$  (электронную) или  $p$  (дырочную) их проводимость, что широко используется при создании разнообразных полупроводниковых приборов и устройств.

Ковалентный характер связи наблюдается и в некоторых окислах металлов. Интересным примером здесь является куприт  $\text{Cu}_2\text{O}$  (рис. 124). Такую же структуру имеет  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Связи здесь направленные, атом O окружен четырьмя атомами Cu по тетраэдру, а атомы Cu имеют линейную координацию 2, т. е. образуют мостики между атомами кислорода. Это соединение часто содержит вакансии на позициях O, некоторые его свойства указывают на частично металлический характер связи. Интересно, что эта структура может быть описана как образованная вхождением атомов O в тетраэдрические промежутки упаковки атомов металлической меди, имеющей ГЦК-структуру, разумеется, с увеличением расстояний Cu—Cu.

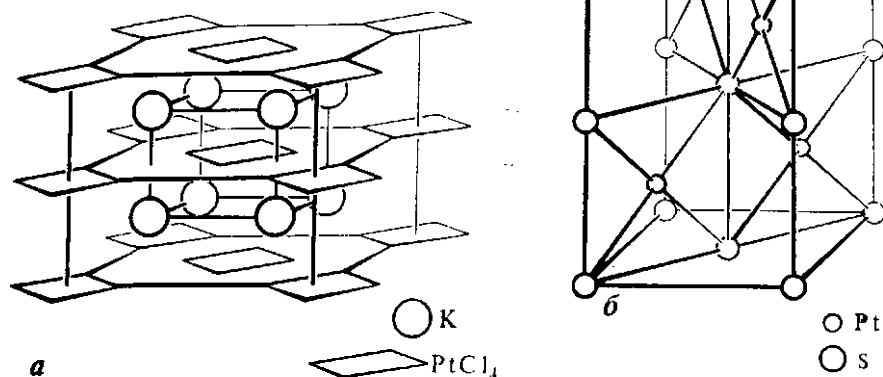
## 5. Структуры комплексных и элементоорганических соединений

**5.1. Комплексные соединения.** В этих соединениях всегда есть устойчивая группировка атомов, состоящая из центрального атома-комплексобразователя и окружающих его неметаллических атомов—лигандов, причем связи центрального атома имеют высокосимметричную устойчивую геометрическую конфигурацию. Классические примеры комплексных соединений дает платина, образующая октаэдрические, например в  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  (см. рис. 71), или квадратные, например в  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  (рис. 125, а), комплексы.

Октаэдрические комплексы дает также Co в аммиакатах, нитратах, галогенидах, гидратах (рис. 126) и многие другие элементы. Тетраэдрические комплексы дает Zn (рис. 127). К комплексобразователям относятся Pt, Pd, Rh, Co, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn, W, Mo — элементы главным образом переходной VIIII и близких к ней групп. Часто комплексы, наблюдающиеся в кристаллической структуре, устойчивы и в растворе, но это не обязательно. Атомы-

Рис. 125

Квадратная координация платины в структурах  $K_2PtCl_6$  (а) и  $PtS$  (б)



Лиганды комплекса могут быть ковалентно-несвязанными с другими атомами либо могут входить в состав неорганической или органической молекулы. За счет общих атомов-лигандов комплексы могут связываться между собой в цепи:  $PdCl_2$  (см. рис. 73),  $CoCl_2 \cdot 2H_2O$  (рис. 128), образовывать пространственную вязь:  $PtS$  (рис. 125, б).

Лиганды, входящие в комплекс, могут быть двух или большего числа сортов, поэтому за счет различного их пространственного расположения возникают химически и структурно различные соединения. Так, комплекс дихлордиамминоплатины может иметь две формы — *транс* и *цис*:

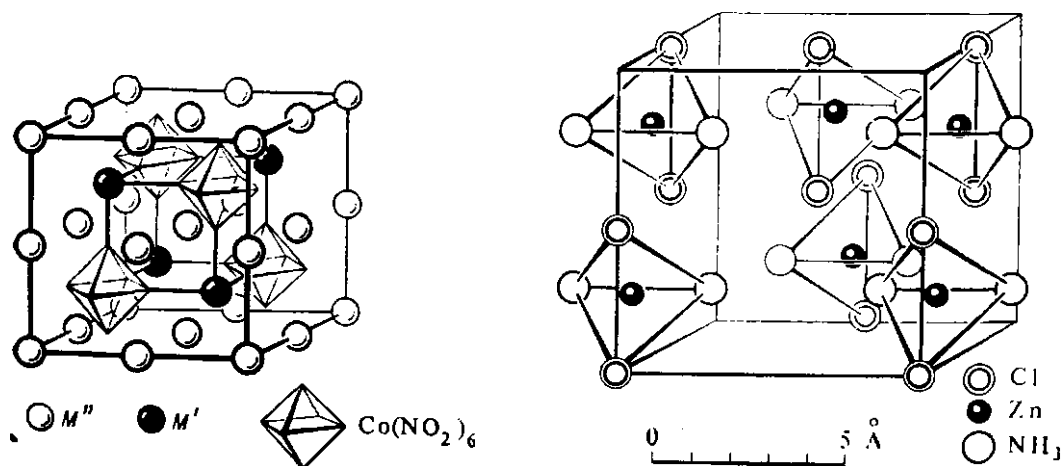
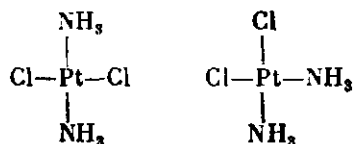


Рис. 126

Структура типа  $M'M'' [Co(NO_2)_6]$ , где  $M'$ ,  $M''$  — одновалентные катионы

Рис. 127

Структура  $Zn(NH_3)_4Cl_2$

Разумеется, чем выше координация и чем больше сортов лигандов, тем большее число стереоизомеров может возникнуть. Такие комплексы можно различать спектроскопически, а также по оптическому вращению — его знаку и величине.

Координационное число в комплексе всегда выше формальной валентности металла-комплексобразователя. Например, четырехвалентная платина дает октаэдрические (к. ч. 6) комплексы, а двухвалентная — квадратные (к. ч. 4), трехвалентный кобальт — октаэдрические (к. ч. 6) комплексы. При этом необходимо отметить, что, образуя координационную сферу из лигандов того или иного заряда, один и тот же металл может образовывать комплекс различного заряда. Например,  $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]^{2-}$  в кристаллической структуре  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  связан ионными силами с катионами  $\text{K}^+$ , а аналогичный октаэдрический, но уже положительно заряженный комплекс  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{2+}$  в структуре  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$  упаковывается за счет ионных сил уже с анионами  $\text{Cl}^-$ . Атомы  $\text{Cl}$  внутренней координационной сферы играют здесь совсем иную роль, чем анионы  $\text{Cl}^-$  внешней сферы, и было бы бессмысленно писать химическую формулу этой структуры как  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_4$ .

Существуют также комплексы с внутренней компенсацией заряда — молекулярные комплексы, например октаэдрическая группировка  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbCl}_3\text{H}_2\text{O}$ .

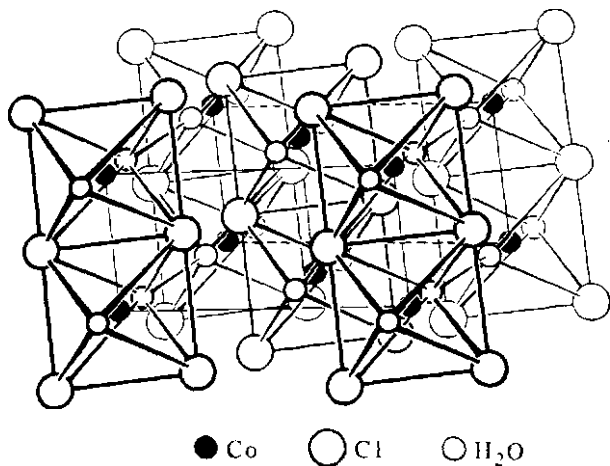
Для комплексов характерно сильное взаимное влияние лигандов в химических реакциях, в частности известен так называемый эффект транс-влияния: атом (лиганд), находящийся в центросимметричном относительно другого положении (в центре — атом-комплексобразователь), влияет на характеристики его химической связи и реакционную способность.

Сравнительно высокая прочность связей в комплексных соединениях указывает на их ковалентный характер. Ввиду ряда специфических особенностей и согласно основному признаку — образованию стабильных координаций — такие связи называют координационными. Из схемы уровней атомных орбиталей (см. рис. 8) видно, что у элементов с достаточно большим количеством электронов, в том числе и у переходных,  $d$ -уровни по энергиям близки к следующим  $s$ - и  $p$ -уровням. Эта близость допускает образование направленных гибридных орбиталей центрального атома. Так, октаэдрические гибридные орбитали комбинируются из электронов  $sp^3d^2$ , квадратные — из  $sp^2d$  и т. п. (рис. 129, 130).

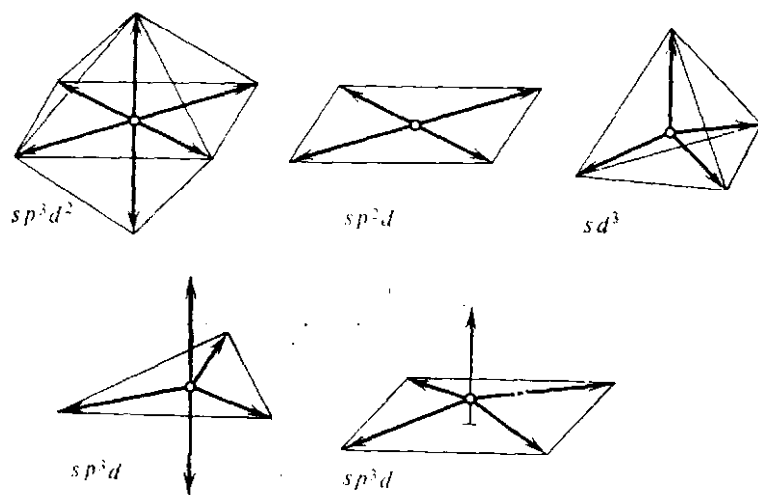
При этом каждый из электронов АО центрального атома спаривается с электроном от атома лиганда и образуются характерные двухэлектронные ковалентные связи. При гибридизации орбиталей  $sp^3d^5$  переходных металлов возможно возникновение девятерной координации с углами между связями около  $74$  и  $120$ — $140^\circ$ .

Однако такой подход не может объяснить всей совокупности характеристик координационных связей. Например, магнитные свойства некоторых из них указывают на наличие неспаренных электронов, наряду с низкоспиновыми существуют и высокоспиновые соединения этого типа.

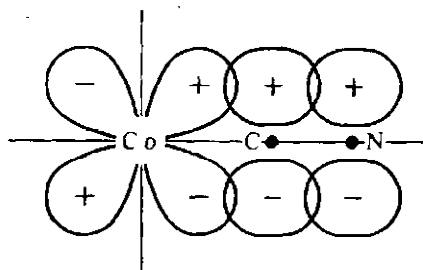
Более полное рассмотрение основано на учете влияния лигандов, окружающих атом-комплексобразователь, на его энергетические уровни. Для этих соединений характерно большое участие  $d$ - и  $f$ -состояний, для которых близки подуровни энергии, в химической связи. Первоначально учитывается расщепление этих вырожденных (в свободном атоме) уровней под влиянием электростатического поля окружающих атомов. Расщепление уровней зависит от симметрии поля и может быть рассмотрено на основе теории представлений точечных групп (т. 1, гл. II, § 6). Более общая теория —



Р и с. 128  
Структура  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Р и с. 129  
Направленность связей в результате образования некоторых гибридных орбиталей атомов-комплексобразователей



Р и с. 130  
Схема наложения АО водной из шести октаэдрических л-связей  $\text{Co}-\text{CN}$

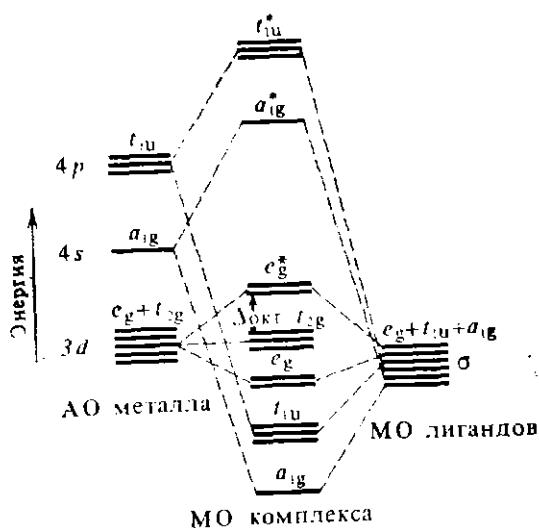
теория поля лигандов — рассматривает с учетом симметрии любые возможные взаимодействия центрального атома с лигандами на основе представлений о молекулярных орбиталях. На этой основе оказывается возможным рассчитать связи и энергетические уровни системы и сопоставить их с данными оптической и радиоспектроскопии.

Отметим, что окраска многих комплексных соединений определяется поглощением света при переходе электронов между уровнями, возникающими в результате их расщепления в поле лигандов. Направленность и прочность возникающих связей зависят, таким образом, и от строения оболочки атома-комплексобразователя, и от силы поля лиганда. Более сильные поля дают компактные небольшие анионы, например  $\text{CN}^-$ ,  $\text{NH}_3^-$ ; крупным анионам ( $\text{I}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  и др.) присущи слабые поля.

Параметром силы поля лигандов служит  $\Delta$ , величина которой колеблется в пределах 1—4 эв. Связь в случае лигандов слабого поля, как правило, имеет более ионный характер, расщепление уровней центрального атома незначительно. В случае лигандов сильного поля электроны спариваются, используя расщепленные уровни, и связь становится ковалентной. Характерным для октаэдрических и тетраэдрических комплексов оказывается образование молекулярных  $\sigma$ -орбиталей. Схема расщепления уровней для таких октаэдрических связей показана на рис. 131. В ряде случаев существенным оказывается и учет МО.

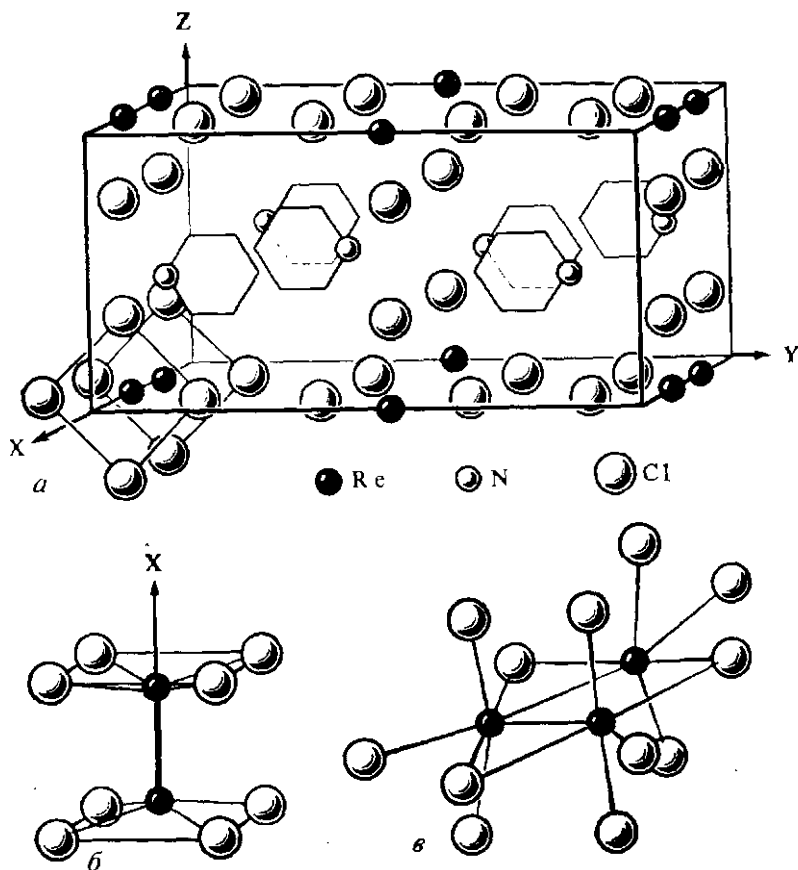
В кристаллах и молекулах с координационными связями адиабатическое приближение, в котором состояния электронов рассматриваются в рамках стабильной конфигурации ядер, иногда оказывается неприменимым и нужно учитывать также движение ядер. Это составляет сущность так называемого эффекта Яна-Теллера, проявляющегося в тонкой структуре оптических и ЭПР-спектров.

**5.2. Ковалентные связи металл—металл.** Экспериментальные исследования элементоорганических и комплексных соединений привели в последние годы к открытию еще одного весьма интересного их класса, в котором внутри комплекса наблюдаются связи металл—металл. Эти связи не похожи на обычные металлические связи в структурах самих этих металлов, они короче, сильнее и направлены, т. е. имеют ковалентную природу. Длина связи  $\text{Hg—Hg}$  в димеркурхлориде  $\text{ClHgHgCl}$  равна 2,50 Å, тогда как минимальное расстояние в металле равно 3,00 Å. В комплексной структуре  $\text{K}_3[\text{W}_2\text{Cl}_9]$  расстояние  $\text{W—W}$  равно 2,40 Å, что соответствует двойной связи, тогда как в металле расстояние  $\text{W—W}$  составляет 2,80 Å. В колонках  $\text{PtCl}_4$  в структуре  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  (рис. 125, а) наблюдается укорочение расстояния  $\text{Pt—Pt}$ . Интересным примером являются соединения рения, в которых связи  $\text{Re—Re}$  (рис. 132) сильно укорочены. Так, в двухъядерном комплексе  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{4-}$  (рис. 132, б) расстояние  $\text{Re—Re}$  равно 2,22 Å, что меньше расстояний в металле, укорочены и расстояния  $\text{Re—Cl}$ . Такие связи объясняют вовлечение во взаимодействие не реализующихся в чистых металлах орбиталей. Известны и более сложные комплексы со связями металл—металл. В качестве примера на рис. 133 дан найденный в структуре  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  октаэдрический комплекс атомов молибдена с кубом из атомов  $\text{Cl}$ ; расстояние  $\text{Mo—Mo}$  2,63 Å соответствует одинарным связям (в металле это расстояние — 2,78 Å). На ребрах октаэдра  $\text{Mo}$  локализируются электронные пары, ответственные за связь  $\text{Mo—Mo}$ . Рассмотрение на основе метода МО показывает, что в их образовании участвуют  $d_{3z^2-1^2}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  и  $p_z$ -АО каждого атома. Аналогичные октаэдрические комплексы образуют  $\text{Ta}$ ,  $\text{Nb}$ .

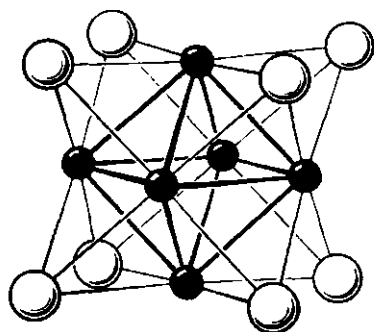


Р и с. 131  
Расщепление уровней энергии при образовании МО в октаэдрических комплексах

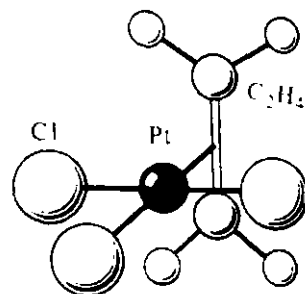
Р и с. 132  
Структура  $(\text{PuH})\text{HReCl}_4$  (а),  
строение группировки  
 $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{4-}$  (б), трехъядерный  
комплекс — ион  $\text{Re}_3\text{Cl}_{11}$  (в)  
(Кузнецов, Козьмин, 1963)



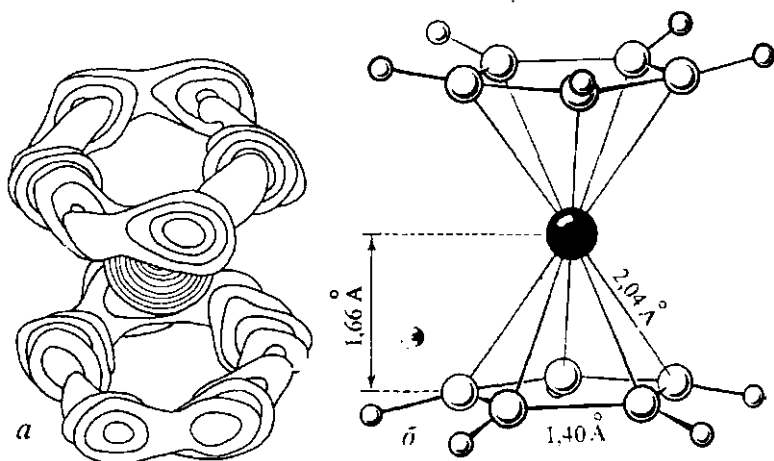
Р и с. 133  
Строение комплексного иона  
 $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$



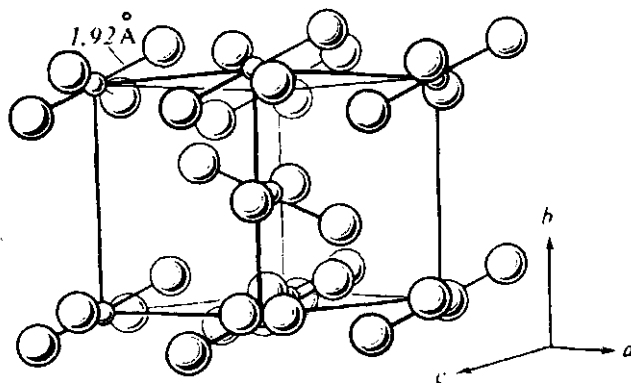
Р и с. 134  
Строение комплекса  
 $\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)$



Р и с. 135  
Трехмерный синтез Фурье  
(наложение сечений) моле-  
кулы ферроцена  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$   
(а) и ее строение (б)



Р и с. 136  
Структура  $\text{XeF}_4$



**5.3. Металл-молекулярные связи (π-комплексы переходных металлов).** Рассмотрение связей в комплексах с точки зрения теории молекулярных орбиталей позволило объяснить строение совершенно непопятных с точки зрения классической химии комплексов, в которых связь центрального атома направлена не к центру атома лиганда, а, например, к середине связи между парой атомов, к середине пятичленного кольца и т. д. Так, в квадратном комплексе  $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]$  четвертая связь Pt направлена к центру между двумя атомами углерода этилена (рис. 134). Эту связь можно описать в терминах деформации связывающей π-орбитали этилена (см. рис. 22, г) и перекрывания ее с АО металла. В других случаях перекрываются разрыхляющие π-орбитали лиганда и d-орбитали металла и т. д.



Замечательно строение «сэндвичевых» молекул из циклических углеводородов и металлов Fe, Ni, Co, Cr, Ti, Ru, Os и некоторых других, в которых центральный атом зажат между двумя параллельно ориентированными кольцами ароматического углеводорода. Классический пример такого соединения — дициклопентадиенил железа  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , или ферроцен (рис. 135). Это — пример пятичленных колец, но они могут быть и шестичленными, как, например, в  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ ,  $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_6)$ . Известны сэндвичевые соединения с четырех-, семи-, восьмичленными кольцами. В ферроцене симметрия молекулы  $\bar{5}m$ , все атомы углерода эквивалентны, атом Fe и оба кольца почти нейтральны (но, например, в никелоцене найдено, что Ni заряжен приблизительно на  $+1,4e$  и каждый атом C на  $-0,14e$ ). Связь в сэндвичевых соединениях объясняют перекрыванием лежащих «под» и «над» кольцами их  $p$ -орбиталей (ср. рис. 22,  $\delta$ ) с  $4s$ - и  $3d$ -орбиталями металла. В результате возникает 9 связывающих орбиталей, в которых участвуют 18 электронов.

**5.4. Соединения инертных элементов.** В начале 60-х годов были открыты казавшиеся невозможными с точки зрения классической теории валентности соединения инертных элементов  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_4$ ,  $\text{XeCl}_2$ , окислы этих элементов и др. На рис. 136 показана кристаллическая структура  $\text{XeF}_4$ . Молекулы  $\text{XeF}_4$  — плоские, приблизительно квадратные, расстояние  $\text{Xe}-\text{F}$  1,92 Å. Существование такого рода молекул объясняют взаимодействием  $2p_\sigma$ -орбиталей атомов фтора и  $5p_\sigma$ -орбиталей атомов ксенона, в результате образуется МО, на которой находятся неспаренные электроны фтора и неподеленная пара электронов ксенона.

## 6. Принципы органической кристаллохимии

Кристаллохимия органических соединений, или органическая кристаллохимия, по числу изучаемых кристаллов и веществ, безусловно, самая богатая область кристаллохимии. Число исследованных кристаллических структур достигает здесь многих тысяч (23 тыс. к 1979 г.), но и это — капля в море всего многообразия органических молекул, которых известно уже около миллиона (рис. 137).

Кристаллические структуры органических соединений — структуры молекулярные, структурной единицей кристалла является молекула. Связи внутри молекулы — ковалентные, их прочность намного превышает прочность слабых межмолекулярных ван-дер-ваальсовых связей. Поэтому большинство органических структур являются островными. В некоторых соединениях между молекулами имеют место не только ван-дер-ваальсовы взаимодействия, но также и водородные (или реже — ионные) связи, обычно более прочные, чем ван-дер-ваальсовы. Это нередко способствует возникновению слоистых или слоистых структур (см. § 5, гл. I).

**6.1. Строение органических молекул.** Строение самих органических молекул определяется ковалентными связями между атомами молекулы. Длины этих связей хорошо описываются суммами ковалентных радиусов (табл. 13). При этом учитывают кратность или нецелочисленность связей. Например, в ароматических соединениях связи в кольцах приблизительно «полторные». При формальном чередовании одинарных и двойных связей в других циклических или цепных группировках возникает явление сопряжения, сопровождающееся некоторым выравниванием длин связей. Зависимость длин связей в различных молекулах в функции кратности связей была приведена на рис. 41.

Зная химическую формулу молекулы и пользуясь таблицами ковалентных радиусов и графиками типа рис. 41 в случае промежуточного характера связей, можно со сравнительно высокой точностью (порядка 0,02—0,05 Å) предсказать межатомные расстояния внутри молекулы. Учитывая направленность связей — тетраэдрический, тригональный или линейный их характер, можно во многих случаях более или менее однозначно предсказать и стереохимию молекулы (ее пространственную структуру). Однако в ряде случаев геометрически возможными оказываются несколько вариантов, и тогда найти строение молекулы можно из энергетических соображений. Для этого достаточно удовлетворительной является ее «механическая» модель как система атомов, связанных жесткими, слегка растяжимыми шарнирами с пружинными «фиксаторами» углов между ними.

Энергию молекулы в таком представлении (ее не следует смешивать с энергией упаковки молекул в структуре, т. е. с энергией решетки [гл. I, формула (51)]) можно записать в виде

$$U_{\text{мол}} = U_{\text{нв}} + U_{\text{св}} + U_{\text{угл}} + U_{\text{торс}}, \quad (5)$$

$$U_{\text{нв}} = \sum_{i,j} f_{ij}(r_{ij}), \quad (6)$$

$$U_{\text{св}} = \frac{1}{2} \sum_i K_i (l - l_0)^2, \quad (7)$$

$$U_{\text{угл}} = \frac{1}{2} \sum_i c_i (\alpha - \alpha_0)^2, \quad (8)$$

$$U_{\text{торс}} = \frac{U_0}{2} (1 + \cos n\varphi). \quad (9)$$

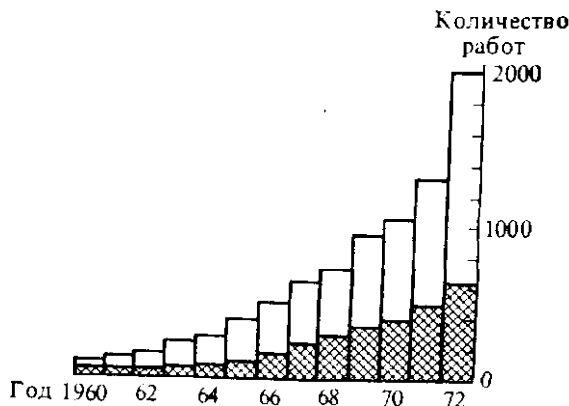
Взаимодействие не связанных валентно атомов молекулы описывается членом  $U_{\text{нв}}$ , для потенциала можно принять зависимость (44) или (15) из гл. I. При отклонении длин связей от идеальных  $l_0$  или валентных углов от идеальных  $\alpha_0$  появляются энергии  $U_{\text{св}}$  и  $U_{\text{угл}}$ . Член  $U_{\text{торс}}$  учитывает энергию вращения молекул вокруг одинарных связей,  $U_0$  — так называемый внутренний барьер вращения.

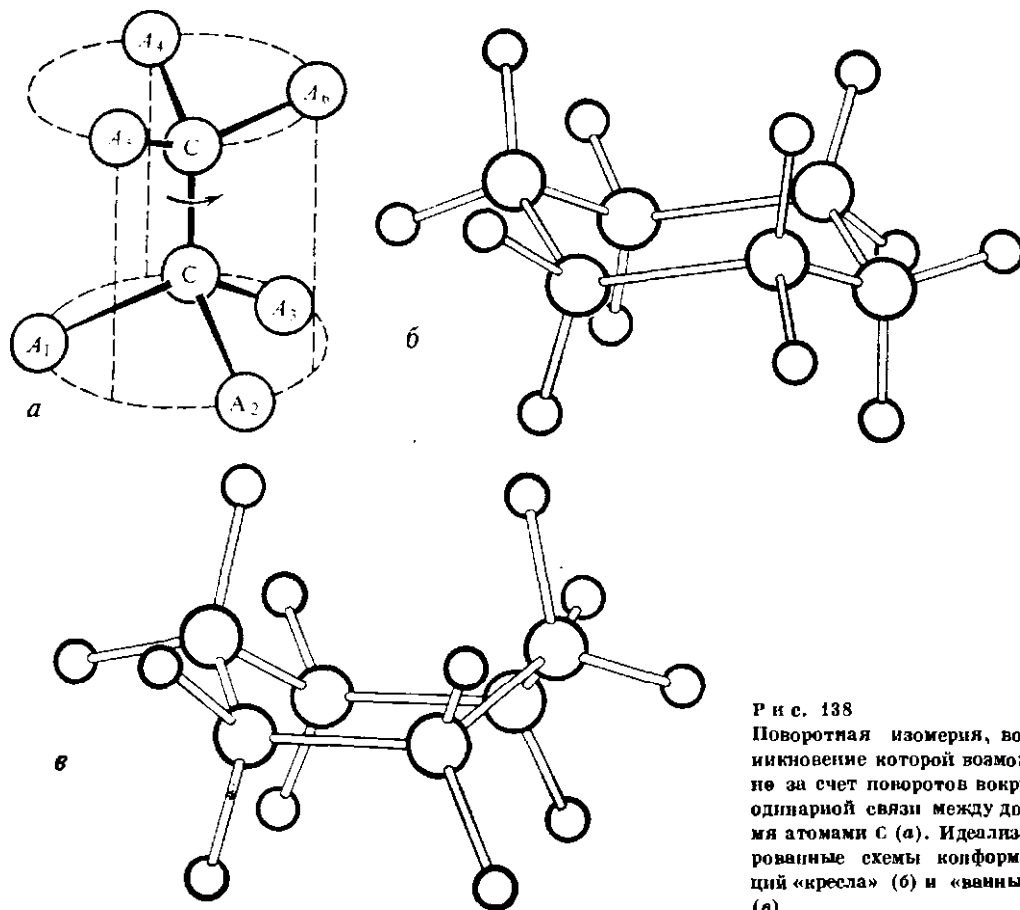
Величина  $U_{\text{мол}}$  может иметь один минимум и он определяет конформацию молекулы, или несколько близких по глубине минимумов, и тогда возможно несколько конформаций, т. е. различных конформеров молекулы.

Р и с. 137

Число опубликованных рентгеноструктурных исследований органических кристаллов по годам (в том числе металлоорганические соединения — штриховка)

В настоящее время расширяется более 3000 структур в год





Р и с. 138

Поворотная изомерия, возникновение которой возможно за счет поворотов вокруг одинарной связи между двумя атомами С (а). Идеализированные схемы конформаций «кресла» (б) и «лодки» (в)

Отметим, что механическая модель молекулы позволяет рассчитывать и ее упругие свойства, колебания, и т. п. Если углы и расстояния близки к идеальным и нет вынужденной близости не связанных валентно атомов, то молекула является ненапряженной и структуру ее, если нет одинарных связей, можно предсказать на основе геометрических соображений. Иное положение имеет место при наличии одинарных связей, вокруг которых возможны повороты. Взаимная ориентация соединенных такими связями частей молекулы зависит от невалентных взаимодействий  $U_{\text{нп}}$ , действующих между этими частями, от члена  $U_{\text{торс}}$ , а также от контактов с соседними молекулами и от водородных связей, если они имеются.

Пределы поворотов вокруг одинарной связи определяются условием, чтобы атомы соседних частей молекулы, связанных этой связью, не сближались на расстояния, меньшие, чем сумма межмолекулярных радиусов, или во всяком случае оказались наиболее далеко друг от друга. Например, атомы двух тетраэдрических группировок, соединенных С—С-связью (рис. 138, а) стабилизируются в положениях, соответствующих инверсионноповоротной симметрии  $\bar{3}$ . Однако, поскольку атомы  $A_1, A_2, A_3, A_4, A_5, A_6$  могут быть разными<sup>1</sup>, здесь в общем случае возможны три поворотных изо-

<sup>1</sup> Это могут быть атомы водорода, углерода, азота, кислорода и т. п. К ним могут быть, в свою очередь, присоединены другие атомы.

мера:  $A_1$  и  $A_4$  противоположны (*транс*-конфигурация);  $A_4$  свернут вправо или влево на  $120^\circ$  (две *гаш*-конфигурации). В циклических структурах условие замыкания ограничивает число вариантов, например для шестерных колец типа  $(\text{CH}_2)_6$  возможны конформации «кресла» и «ванны» (рис. 138, б, в).

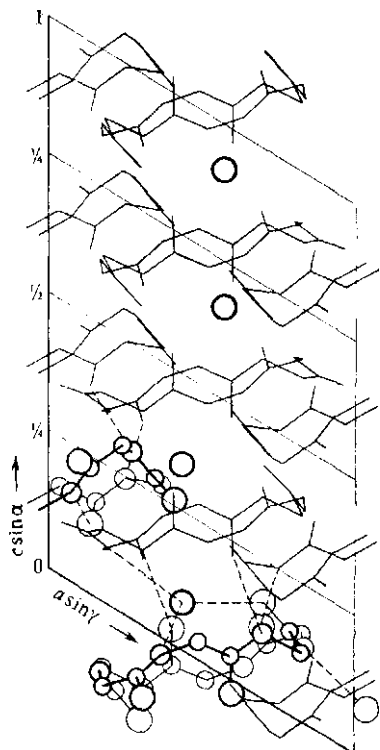
В такого рода молекулах с одинарными связями, а также в ряде полимеров конкретная структура молекул в кристалле часто зависит от их взаимной упаковки. Другими словами, энергия молекулы (не считая ее постоянных составляющих  $U_{\text{нв}}$  и  $U_{\text{угл}}$ ) или энергия перехода между конформерами, а также энергия упаковки оказываются сравнимыми по величине, и в этом случае энергетический минимум, определяющий структуру в целом, определяет и упаковку, и конформацию молекул. При этом иногда оказывается, что химически тождественные молекулы в данной структуре имеют несколько различных конформаций (рис. 139). Ряд органических молекул имеет так называемую напряженную структуру, углы и длины связей в них искажены по сравнению с равновесными, причиной чего являются пространственные затруднения — вынужденное конфигурацией валентных связей сближение валентно-несвязанных атомов (рис. 140).

Отметим, что энергия искажения валентных углов  $U_{\text{угл}}$  значительно меньше, чем энергия растяжения связей  $U_{\text{св}}$ , углы легко деформируются на  $10$ — $20^\circ$ , тогда как изменение длин связей составляет  $0,02$ — $0,03$  А. В сложных ароматических напряженных молекулах сближенным атомам для большего удаления удобнее «вывернуться» в разные стороны от плоскости молекулы, что исказит и плоскостность молекулы. Таким образом, здесь играют роль все члены выражения (5).

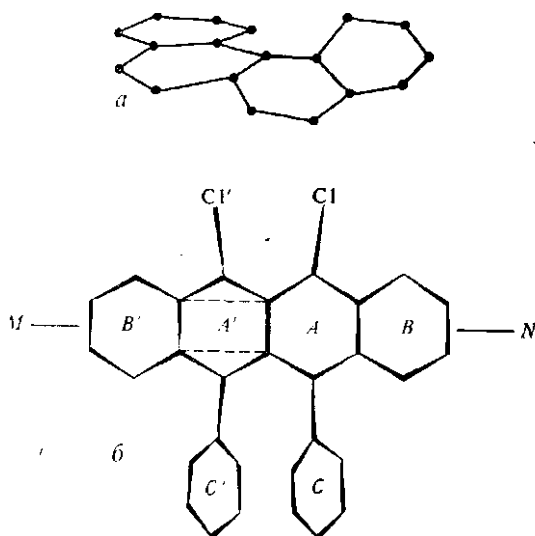
Фактором, стабилизирующим определенную конфигурацию или вызывающим некоторые искажения, могут быть и внутримолекулярные водородные связи, как, например, в *s*-метилдитизоле (рис. 141). Разумеется, механическая модель молекулы является наглядным и удобным приближением, и более строгая картина может быть получена при помощи квантомеханических расчетов по методу ССП—ЛКАО—МО (§ 2, гл. I). Но эти расчеты весьма сложны.

Строение молекул — это лишь одна сторона органической кристаллохимии, особенно интересующая химиков. Хотя конформационный анализ позволяет в большинстве случаев на основе химической формулы предсказывать строение молекулы, все же в этих случаях и заведомо в случаях, когда возможно наличие различных конформеров, окончательные и точные данные о стереохимии молекулы, кратности связей, характере тепловых колебаний дает рентгеноструктурный анализ (рис. 142). Более того, рентгеноструктурный анализ, в принципе не нуждающийся в знании химической формулы (это знание лишь облегчает методику структурного определения), является в ряде случаев методом уточнения или установления химической формулы. Так, окончательные формулы (вместе со строением молекулы) пенициллина (рис. 143), витамина  $B_{12}$  (см. ниже рис. 182), установлены рентгенографически.

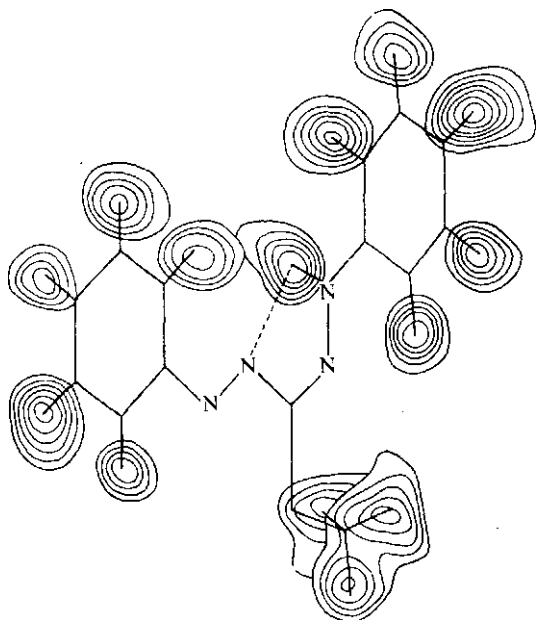
**6.2. Симметрия молекул.** Молекулы с простой химической формулой нередко являются симметричными, причем их точечная симметрия не связана с кристаллографическим запрещением осей 5-го, 7-го и высших порядков, хотя в большинстве случаев порядок осей симметрии не высок. По мере усложнения формул молекулы, как правило, становятся все менее симметричными или полностью асимметричными (рис. 144). Для таких молекул, как и вообще для молекул с точечными группами симметрии  $G_n^{3,1}$  первого рода, возможны энантиоморфные (правые и левые) формы (энантиомеры), энергетически совершенно эквивалентные.



Р и с. 139



Р и с. 140



Р и с. 139

Структура циклогексаглицидла, в которой три молекулы, занимающие симметрически-несвязанные позиции, отличаются по конформации (Karle, Karle, 1963)

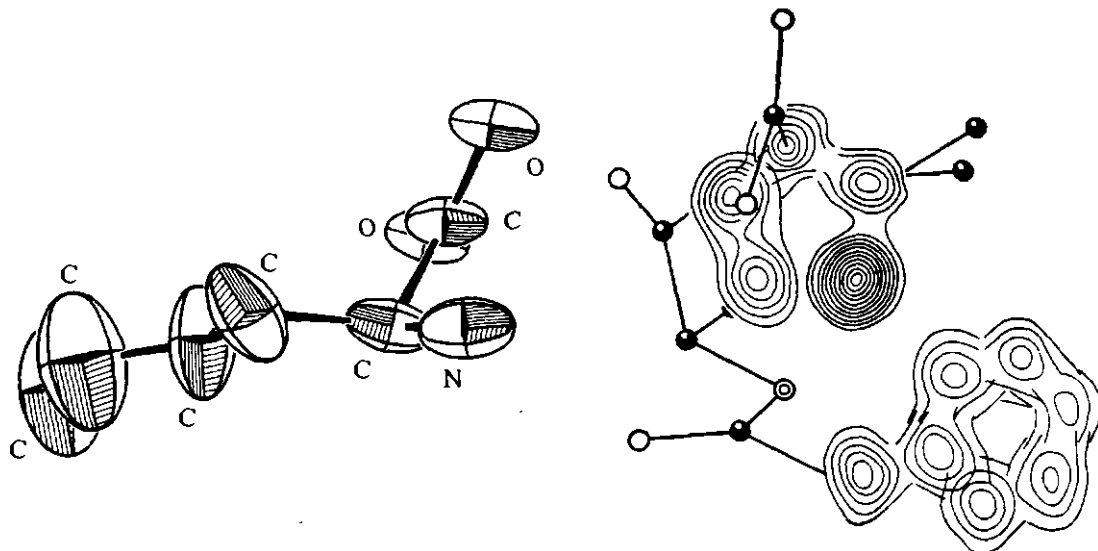
Р и с. 140

Напряженные молекулы

- a* — 3,4-бензофенантрен  $C_{14}H_{12}$  (Hirshfeld, Sandler, Schmidt, 1963),  
*b* — 5,6-дихлор-11,12-дифенилнафтаген  $C_{20}H_{14}Cl_2$  (Авосян, Китайгородский, Стручков, 1964)

Р и с. 141

Строение молекулы 8-метилдигидроадамантана с внутримолекулярной H-связью (пунктир), разностный синтез электронной плотности с пиками атомов H (Preuss, Gieren, 1975)



Р и с. 142

Строение молекулы *L*-пролина по данным рентгеноструктурного анализа, показаны эллипсоиды тепловых колебаний атомов (атомы H не показаны)

Р и с. 143

Структура молекулы феноксиметилпенициллина  $C_{16}H_{18}N_2O_4S$ , частично показанная участками синтеза Фурье (Abrahamsson, Hodgkin, Maslen, 1963)

Существование энантиоморфных органических молекул часто обуславливается присутствием в них, как говорят, асимметричного, точнее, асимметрично окруженного четырьмя разными соседями (атомами или группировками) тетраэдрического атома углерода (рис. 138, а). Для такого атома возможны две (правая и левая) энантиоморфные формы. Молекулы, содержащие такой атом, образуют энантиомеры, они оптически активны, знак оптической активности противоположен. Природные соединения — аминокислоты, пептиды, гормоны, стероиды, белки, нуклеиновые кислоты — представлены всегда одной из энантиоморфных форм. Например, почти все аминокислоты, входящие в белки, — «левые». Энантиоморфные пары могут образовывать и асимметричные молекулы, не содержащие асимметричного тетраэдрического атома C. Например, молекула 3,4-бензофенантрена (рис. 140, а) имеет и зеркально равную модификацию.

Наиболее часто встречающаяся симметрия молекул: 1,  $\bar{1}$ , 2, 3, 2*m*, *m*, *mm*, *mmm*, но есть молекулы и более высокосимметричные — кубической симметрии; известны и необычные примеры, такие, как ферроцен (рис. 135) с симметрией  $\bar{5}m$ , и др.

**6.3. Упаковка молекул в кристалле.** Зная скелет молекулы, построенной априори или на основе тех или иных экспериментальных данных, можно по известным правилам (и обязательно учитывая атомы H) на основе величин межмолекулярных радиусов (табл. 10) окаймить его «шубой» таких радиусов и представить молекулу как некоторое твердое тело — «жесткое» или с теми или иными степенями свободы вращения группировок, соединенных одинарными связями (рис. 45).

Взаимодействие этих молекул, укладка их в органических кристаллах — второй основной раздел органической кристаллохимии. Этот раздел получил свое развитие в послевоенные годы главным образом благодаря работам

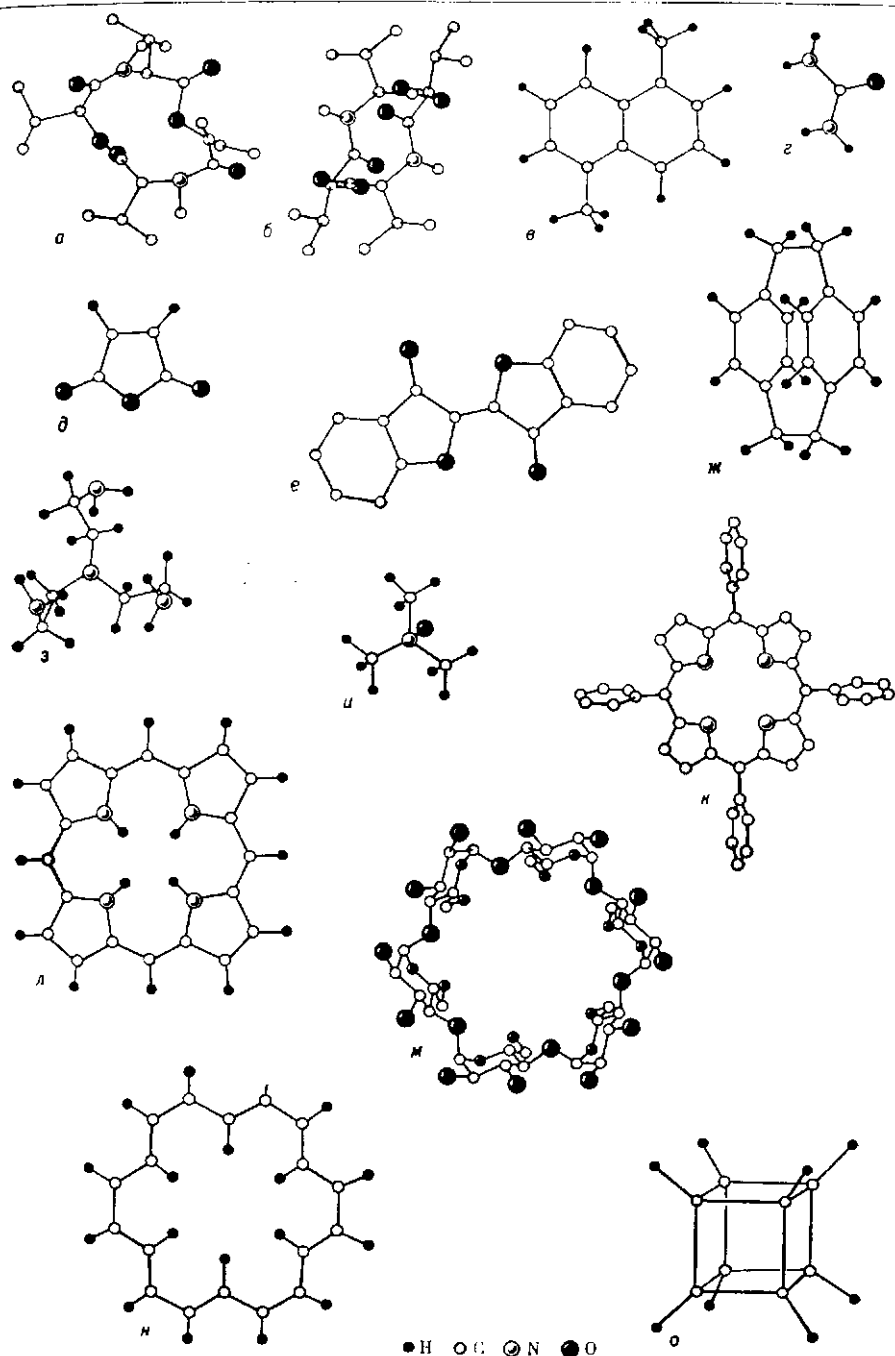


Рис. 144

Примеры органических молекул различной симметрии

(а — LDDD-форма циклического тетрапептида  $[-(\text{MeVal-HyIV})_2-]$  (1); б — LLDD-форма циклического тетрапептида  $[-(\text{MeVal-HyIV})_2-]$  (1); в — 1,5-диметилнафталин (2/m); г — мочевина (mm2); д — малеиновый ангидрид (mm2); е — оксиндиг (2/m); ж — ди- $\pi$ -ксилилен (mmm); з — нон-2, 2', 2''-триаминотриметиламина (3); и — оксид триметиламина (3m); к — тетрафенилпорфин (422); л — порфин (4/mmm); м — циклотетраамилаза (622); н — азулен (6/mmm); о — кубан (m3m). В скобках указана точечная симметрия данной молекулы. Атомы водорода в некоторых случаях (а, б, е, ж, м) не показаны

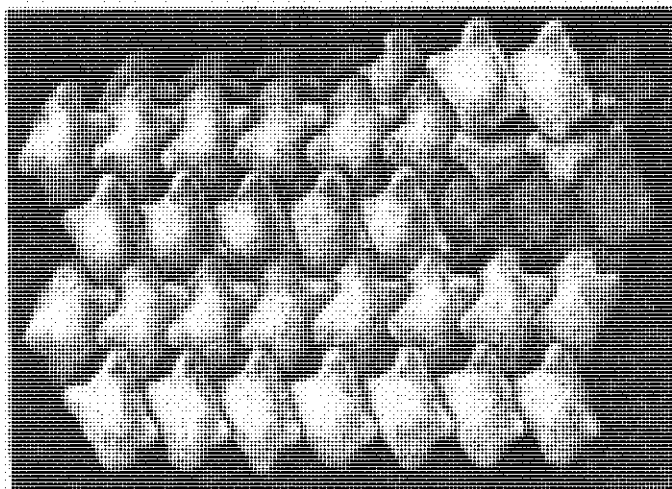


Рис. 145

Укладка слоев органических молекул

А. И. Китайгородского (1935). Здесь в специфическом виде благодаря сложной форме молекул (в противоположность «сферической» форме атомов) определяющими факторами строения кристаллов выступают рассматривавшиеся выше (гл. I, § 5) геометрические принципы максимального заполнения пространства, симметрии структурных единиц и симметрии их укладки.

Если не говорить пока о водородных связях, имеющих энергию порядка 6—10 ккал/моль, то определяющими укладку молекул являются ван-дер-ваальсовы силы с энергией 1—3 ккал/моль, а геометрическим выражением минимума энергии при таком взаимодействии вследствие его ненаправленности является плотное, с достаточно большим коэффициентом упаковки [формула (74), гл. II], заполнение пространства кристалла молекулами.

Производя однородную деформацию гексагональной плотнейшей шаровой упаковки, растягивая в произвольном направлении и решетку центров упаковки и сами шары, т. е. превращая их в трехосные эллипсоиды, можно получить первое приближение модели упаковки тел произвольной формы. Ясно, что при этом можно выделить некоторые «слои» молекул, соответствующие ближним слоям шаровой упаковки, а координационное число молекул остается равным 12 (6 в слое и по 3 из верхнего и нижнего слоев). Для отдельного слоя координация, дающая наиболее плотное его заполнение, чаще всего равна 6, иногда 4.

При рассмотрении упаковки молекул произвольной формы максимальное заполнение пространства достигается при выполнении этих же правил: в структуре часто можно выделить слои с координацией 6. Молекулы в слоях могут размещаться не только параллельными, но и антипараллельными рядами или «елочкой». Слои накладываются так, что чаще всего достигается к.ч. 12 или 14, но иногда возникают к.ч. 8, 10, 16 и др. (рис. 145). При этом молекулы располагаются таким образом, что «выступы» одних молекул (чаще всего это атомы H) входят в углубления на соседних молекулах или в промежутки между другими молекулами. Как отмечалось (рис. 50, 6), это способствует возникновению в молекулярных структурах элементов симметрии с трансляционными компонентами — скользящих плоскостей или винтовых осей. В то же время взаимную упаковку молекул или их слоев неудобно осуществлять при помощи плоскостей симметрии или двойных осей симметрии, так



как при этом выступы одной молекулы оказываются против выступов другой (см. рис. 50.а). Поэтому, например, плоскости симметрии  $m$  в органических кристаллах встречаются весьма редко.

В § 5 гл. I рассматривалось соотношение симметрии структурных единиц (молекул) с принципом максимального заполнения. Этот принцип является определяющим в размещении структурных единиц. Они занимают лишь такие положения, симметрия которых допускает максимальное заполнение. При этом существуют определенные соотношения между собственной симметрией молекул и возможной симметрией занимаемых ими положений.

Рассмотрение вариантов построения слоев с максимальным заполнением (это требует анализа групп  $G_2^2$  и  $G_3^3$ , см. т. 1, гл. II, § 7), а далее и трехмерных упаковок из молекул различной симметрии приводит к следующим выводам (Китайгородский, 1955). Фигуры произвольной формы (т. е. молекулы любой симметрии или асимметричные) могут быть упакованы в плотные слои с координацией 6. Такие слои могут принадлежать к одной из следующих четырех групп симметрии  $G_3^3$ :  $p1$ ,  $p1a1$ ,  $p112$ ,  $pba2$ , из 80 (т. 1, гл. II, рис. 85). Первые три группы допускают размещение асимметричных фигур и симметричных фигур без центра симметрии, две последние — фигур с центром симметрии  $\bar{1}$ , так что центры симметрии молекул совпадают с таковыми слоя. При подходящей форме молекул с собственной симметрией  $m$ ,  $2/m$ ,  $mm$ ,  $222$ ,  $mmm$  они могут упаковаться плотно еще в некоторые слои, содержащие эти же элементы симметрии, групп таких слоев еще десять. Группы  $\Phi$ , характерные для плотнейших упаковок молекул, строятся из указанных групп слоев, причем слои должны налагаться плотно (т. е., например, не допустима плоскость  $m$  между слоями). Из указанной выше особенности упаковок фигур с симметрией  $\bar{1}$  следует, что молекула, обладающая в числе своих элементов симметрии и этим элементом, всегда сохранит его в кристалле, заняв также центросимметричное положение, и почти всегда другие ее элементы симметрии будут потеряны, т. е. не совпадут с элементами симметрии кристалла («правило центросимметричности»). Например, нафталин с симметрией молекулы  $mmm$  кристаллизуется в пространственной группе  $P2_1/c$ , центры молекул совпадают с центрами симметрии этой группы (рис. 146, а).

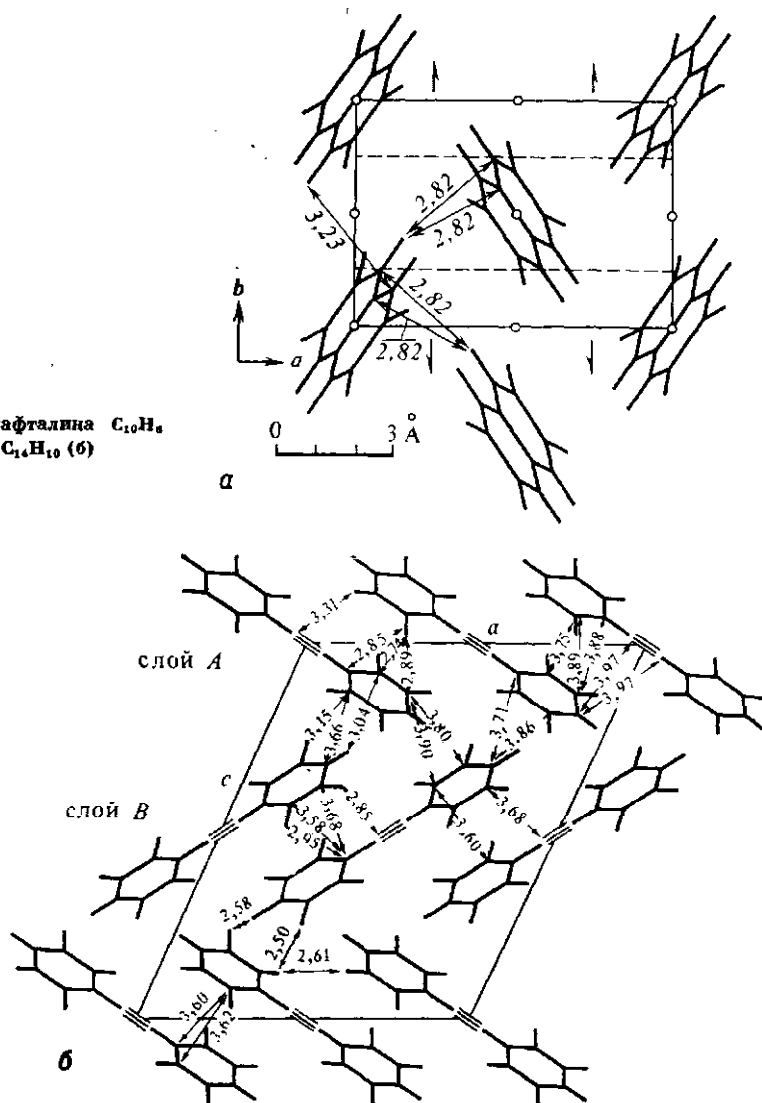
Сопоставление симметрии молекул с наиболее вероятной симметрией их положения в кристалле приведено ниже:

|                             |   |           |         |           |                  |           |           |         |
|-----------------------------|---|-----------|---------|-----------|------------------|-----------|-----------|---------|
| Точечная симметрия молекулы | 1 | $\bar{1}$ | 2       | $m$       | $mm$             | $2/m$     | $mmm$     | 222     |
| Симметрия положения         | 1 | $\bar{1}$ | 1 или 2 | 1 или $m$ | 1 или 2, или $m$ | $\bar{1}$ | $\bar{1}$ | 1 или 2 |

Для молекул с симметрией 1 (или с такой симметрией положения в кристалле) наиболее вероятными с точки зрения теории плотной упаковки пространственными группами  $\Phi$  оказываются  $P\bar{1}$ ,  $P2_1$ ,  $P2_1/c$ ,  $Pca$ ,  $Pna$ ,  $P2_12_12_1$ , для молекул с симметрией  $\bar{1}$  (или такой симметрией положения) —  $P\bar{1}$ ,  $P2_1/c$ ,  $C2/c$ ,  $P1ca$ . Статистика распределения гомомолекулярных (т. е. состоящих лишь из одного сорта молекул) кристаллов по федоровским группам (табл. 14) показывает справедливость правил плотной упаковки молекул<sup>1</sup>. Так, среди

<sup>1</sup> Распределение по группам  $\Phi$ , приведенное в табл. 14, несколько отличается от данных, приведенных в табл. 11 для органических соединений. Дело в том, что в табл. 11 учитывались все органические соединения — как гетеромолекулярные, т. е. содержащие молекулы разного сорта, так и гомомолекулярные. В табл. 14 статистика проведена на более полном (новом) материале, но учтены только гомомолекулярные кристаллы.

Рис. 146  
Структуры нафталина  $C_{10}H_8$   
(а) и толана  $C_{11}H_{10}$  (б)



исследованных гомомолекулярных органических кристаллов чаще всего встречаются группы  $C_{2h}^5 - P2_1/c$  (37,9%),  $D_2^4 - P2_12_12_1$  (16,8%),  $C_s - P\bar{1}$  (9,0%),  $C_2^2 - P2_1$  (8,4%). Принадлежность органического кристалла к данной пространственной группе не характеризует полностью характер укладки в нем молекул, так как в данной  $\Phi$  могут быть структуры с различным размещением молекул по системам симметрично эквивалентных позиций, с одинаковой или разной хиральностью и т. п. Поэтому для систематики и статистики структур органических кристаллов вводят и используют понятие структурного класса (Бельский, Зоркий, 1970) — совокупности кристаллов с данной группой  $\Phi$ , в которых молекулы занимают одинаковые системы эквивалентных позиций (т. е. их центры — одинаковые ПСТ). Например, распространённым является структурный класс нафталина (рис. 146,а):  $P2_1/c$ ,  $Z = 2 (\bar{1})$  — молекулы занимают одну из систем центров симметрии. В дру-

Таблица 14. Распределение гомомолекулярных кристаллов по пространственным группам

| Пространственная группа | Число структур | Относительное количество (в %) |
|-------------------------|----------------|--------------------------------|
| $P2_1/c$                | 1897           | 37,9                           |
| $P2_12_12_1$            | 839            | 16,8                           |
| $P\bar{1}$              | 449            | 9,0                            |
| $P2_1$                  | 418            | 8,4                            |
| $C2/c$                  | 310            | 6,2                            |
| $Pbca$                  | 247            | 4,9                            |
| $Pna2_1$                | 120            | 2,4                            |
| $Pmma$                  | 94             | 1,9                            |
| $Pbcn$                  | 58             | 1,2                            |
| Всего                   | 4432           | 88,7%                          |

гом классе этой же пространственной группы  $\Phi$  с  $Z = 4$  ( $\bar{1}$ ) заняты две системы центров симметрии, представитель — толан (рис. 146, б). Структурные классы можно подразделить на четыре типа по признаку хиральности (правизмы, левизны) или нехиральности позиций, занимаемых молекулами, образующими кристалл. Тип  $A$  — группы  $\Phi$  первого рода, т. е. структура построена из хиральных молекул — только правых или только левых. Типы  $B$ ,  $C$ ,  $D$  — группы  $\Phi$  второго рода. Тип  $B$  — позиции молекул хиральные, но правые и левые в равном количестве. Тип  $C$  — позиции, занимаемые молекулами, нехиральные, тип  $D$  — молекулы занимают как хиральные, так и нехиральные позиции. К кристаллам типа  $A$  относится большинство молекулярных структур природных соединений.

Как было отмечено ранее, молекулы их существуют в одной из (двух возможных) энантиоморфных форм, и, следовательно, являются оптически активными. Поэтому в таких кристаллах нет элементов симметрии второго рода и, следовательно, наиболее вероятными группами для них являются лишь две —  $P2_12_12_1$  и  $P2_1$ . К преобладанию этих групп ведет и почти постоянное присутствие в природных соединениях Н-связей. Статистика это подтверждает — в типе  $A$  наиболее распространен класс  $P2_12_12_1$ ,  $Z = 4$  ( $1$ ) — 56% кристаллов типа  $A$  (и 16% вообще от всех гомомолекулярных кристаллов) и класс  $P2_1$ ,  $Z = 2$  ( $1$ ) — соответственно 25% (и 7%). Так, почти все природные  $l$ - или  $d$ -аминокислоты кристаллизуются в одной из двух указанных групп.

Наиболее многочисленны кристаллы  $B$ , в них самый распространенный класс  $P2_1/c$ ,  $Z = 2$  ( $1$ ) — 52% (от всех кристаллов — 28%), следующий  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$  ( $1$ ) — 10% (от всех кристаллов — 6%), далее  $Pbca$ ,  $Z = 8$  ( $1$ ) — 7% (от всех кристаллов — 4%). К этим кристаллам относятся рацематы природных и синтетических соединений: смесь из равного количества  $l$ - и  $d$ -энантиомеров. В кристаллах типа  $C$  доминирует та же группа  $2_1/c$  и самый распространенный класс — нафталин —  $Z = 2$  ( $\bar{1}$ ) — 39% (от всех кристаллов — 6%), далее идет  $P\bar{1}$ ,  $Z = 1$  ( $\bar{1}$ ) — 12% (от всех — 1,9%). К шести наиболее распространенным структурным классам принадлежит около 70% всех гомомолекулярных кристаллов.

Существуют и отдельные высокосимметричные органические кристаллы, они образуются, когда молекулы соответствующей высокой симметрии имеют

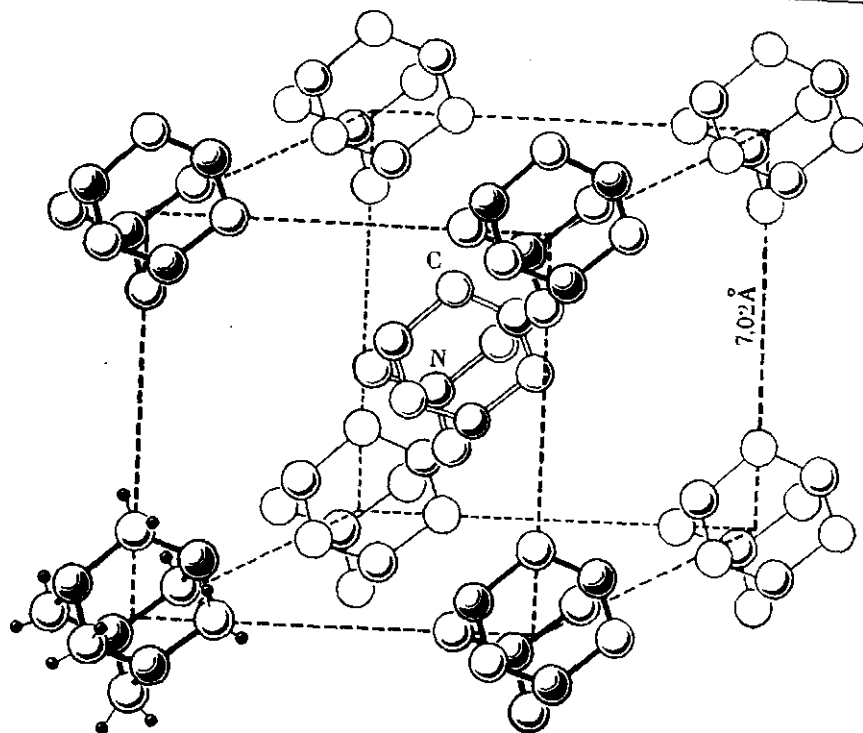


Рис. 147  
Структура гексаметилентетрамина  $C_6H_{12}N_4$  (атомы Н показаны только на одной молекуле)

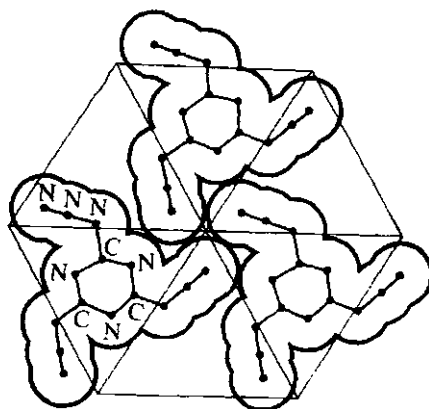


Рис. 148  
Упаковка молекул триазиндиануровой кислоты в кристалле

форму, подходящую для выполнения условий плотной упаковки. Например, молекула гексаметилентетрамина имеет симметрию  $\bar{4}3m$ , пространственная группа структуры  $I\bar{4}3m$  (рис. 147), молекула триазиндиануровой кислоты имеет симметрию  $C_3$ , пространственная группа структуры  $R\bar{6}_3/m$  (рис. 148).

В ряде органических кристаллов расположение молекул оказывается таким, что они симметрически связаны не только операциями пространственной симметрии, но и некоторыми дополнительными операциями локальной симметрии (сверхсимметрии), не входящими в набор операций группы  $\Phi$  и геометрически с ними не связанными. Наблюдаются локальные некристаллографические оси 2, которые связывают пары молекул, винтовые оси  $2_1, 3_1, 4_1$  (рис. 150, б) неprisущие группе  $\Phi$  кристалла, и т. п. Очевидно, что некристаллографическая симметрия возникает тогда, когда это выгодно

с точки зрения плотной упаковки молекул (или объединения молекул водородными связями), а дальнейшее объединение таких группировок с присущей им симметрией может происходить в рамках группы  $\Phi$ , операции симметрии которой уже иные, свои.

Коэффициент упаковки  $q$  [гл. I, формула (74)] для органических структур не опускается ниже 0,65—0,68, для большинства структур он составляет 0,70—0,75, а иногда достигает значений 0,80. Принцип плотной упаковки является лишь первым, грубым приближением, геометрически реализующим условие минимума энергии упаковки [гл. I, § 5, формула (49)]. Более точные количественные результаты дают расчеты по методу потенциальных функций взаимодействия [гл. I, формулы (15) и (44)]. Для анализа закономерностей взаимного расположения молекул иногда достаточно учесть симметрию потенциальных функций, рассматривая энергию  $U$  [гл. I, формула (56)], при размещении пары молекул на расстоянии  $r$  и различной их ориентации, задаваемой углами  $\theta$ ,  $\varphi$ ,  $\psi$ . Этот метод приводит, в частности, к правилу центросимметричности.

Наиболее полная физическая трактовка расположения молекул в органических кристаллах требует термодинамического рассмотрения с учетом динамики решетки, что позволяет вычислять не только структуру кристалла, но и основные его характеристики, такие, как теплоемкость, сжимаемость, коэффициент теплового расширения и т. п.

Отметим, что ввиду слабости ван-дер-ваальсовых связей тепловые колебания молекул в целом и атомов в них в органических кристаллах весьма велики — коэффициенты  $B$  температурного фактора обычно составляют 3—4 Å<sup>2</sup>, т. е. среднеквадратичные смещения около 0,2 Å. В основном смещения атомов обязаны колебаниям молекулы как целого, поэтому они больше у периферии молекулы. Однако в зависимости от конкретного строения молекулы и распределения связей в ней можно выделить и индивидуальные составляющие теплового движения атомов (рис. 149).

**6.4. Кристаллы с водородными связями.** Принцип плотной упаковки молекул нуждается в дополнении, когда речь идет о структурах с водородными связями, а таковые образуются, в частности, и большинством молекул биологического происхождения. При образовании этих связей, энергия которых выше, чем энергия ван-дер-ваальсовых связей, которые определяют плотную упаковку, принцип соединения различных молекул между собой иной. Водородная связь — направленная, и «выступы» одной молекулы, а именно атомы H группировок OH или NH сближаются с «выступами» другой молекулы — атомами O, N. Поэтому, если какая-либо сравнительно произвольной формы молекула имеет эти активные в смысле водородной связи «выступы», то удобное взаимное расположение пары таких молекул осуществляется при помощи центра симметрии или двойной оси симметрии. Часто, особенно в случае асимметричных молекул расположение на их поверхности атомов, соединяющихся H-связями, оказывается неудобным для замыкания в пары. Тогда, например NH-группы одной молекулы соединяются с атомами O другой, а NH-группы этой молекулы совершенно так же соединяются с атомами O третьей молекулы и т. д. Так получаются цепочки, которые вьются вокруг винтовых осей симметрии, чаще всего осей 2<sub>1</sub> (рис. 150, 33). Иногда такая ось может быть некристаллографической.

Таким образом, в органических кристаллах с водородными связями можно ожидать появления следующих элементов симметрии: для укладки молекул, обладающих элементами симметрии второго рода, — двойных осей или центра симметрии; для укладки молекул, асимметричных или с элементами



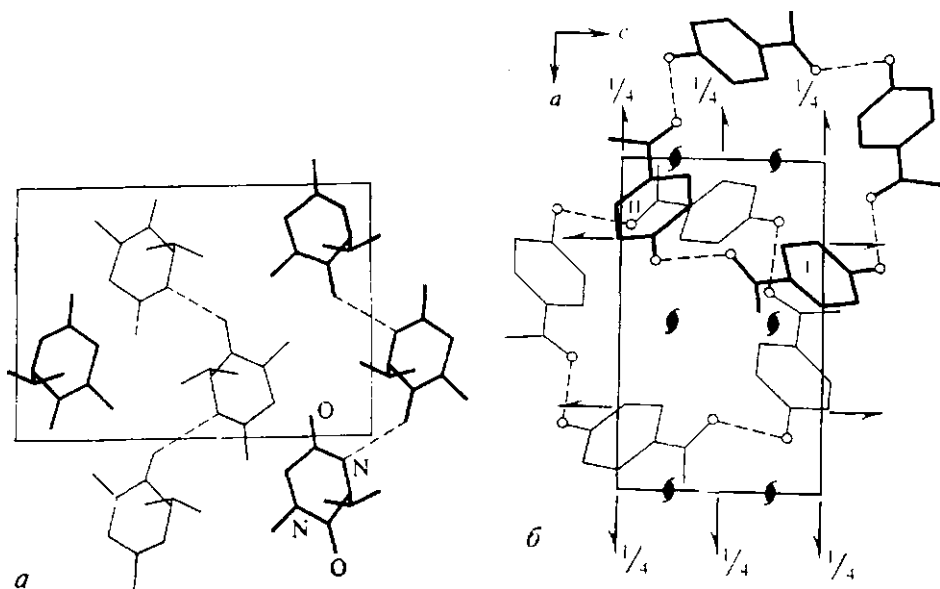


Рис. 150

Цепочки молекул, объединенных водородными связями (штриховые линии)

а — в структуре цикло-L-валлилсаркозила (Смирнова, Зейбот и др., 1976);

б — в структуре оксалацетона; цепочки здесь имеют вид спиралей с локальной симметрией  $4_1$ , оси спиралей параллельны оси  $b$  (Вайнштейн, Лобанова, Гурская, 1974)

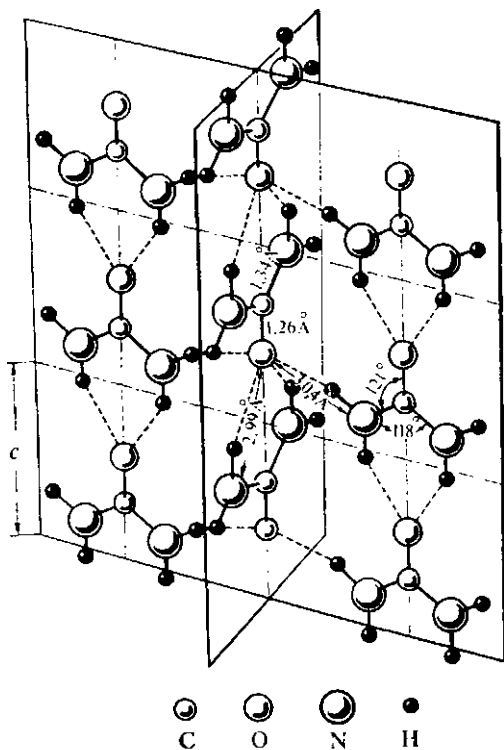


Рис. 151

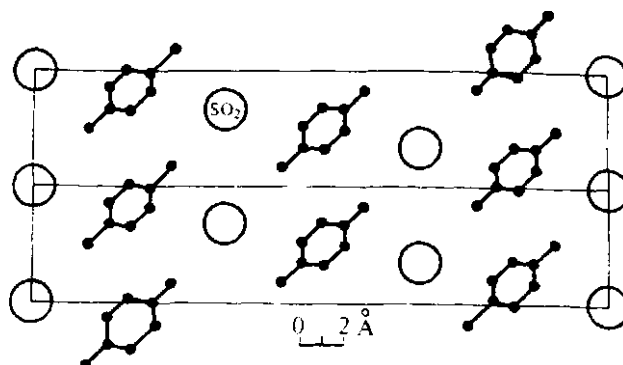
Структура мочевины  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$



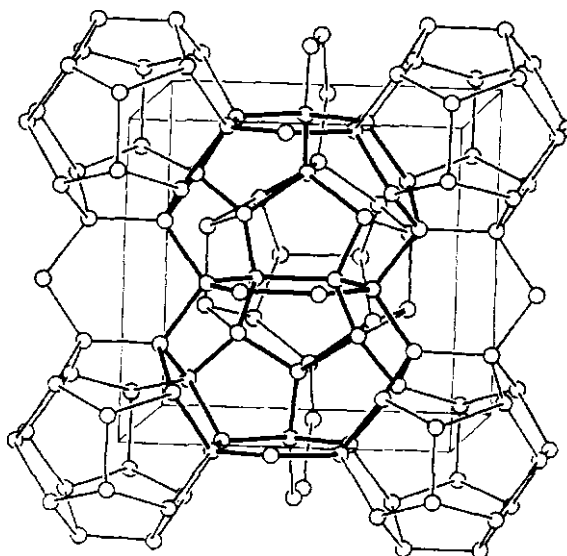
эдрических упаковках из молекул  $\text{H}_2\text{O}$  атомами инертных элементов или небольшими молекулами (рис. 153).

Было также обнаружено, что совместно могут кристаллизоваться и не очень отличающиеся размером органические молекулы различной природы, образуя кристалл со стехиометрическим отношением компонентов (чаще всего 1 : 1). Строение и образование таких молекулярных соединений

Р и с. 152  
Клатратное соединение  
 $3C_6H_4(OH)_2 \cdot SO_2$

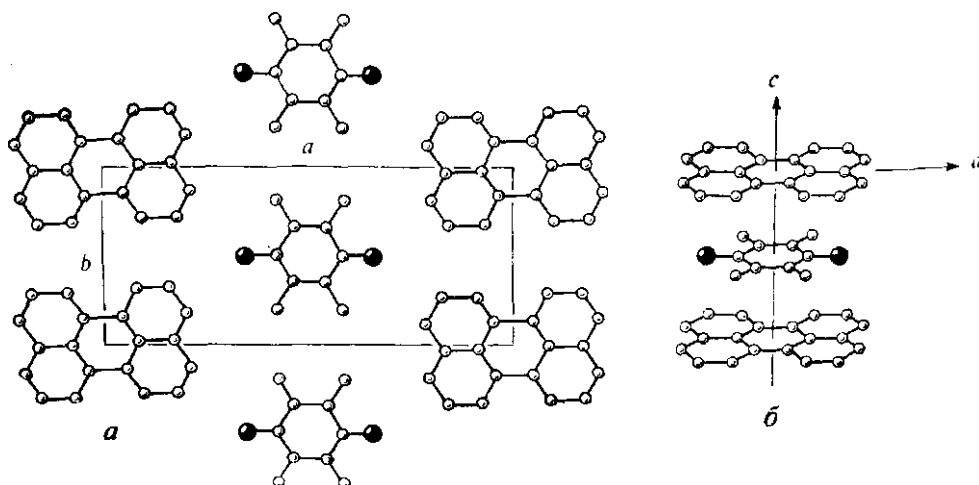


Р и с. 153  
Каркас из икосаэдров и более  
сложных полиэдров, образо-  
ванных молекулами воды и  
клатратном соединении



Р и с. 154  
Молекулярный комплекс пе-  
рилена  $C_{20}H_{12}$  с фтораном  
 $C_6F_6O_2$

$a$  — один слой структуры,  
расположенный вблизи  
плоскости  $z = 0$ ;  
— наложение молекул  
вдоль оси  $c$





(рис. 154) наглядно объясняются с позиции принципа максимального заполнения: в этом случае форма молекул хорошо дополняет друг друга для достижения наибольшего коэффициента упаковки. Такое «соединение» существует только в твердой фазе. Известны молекулярные соединения и твердые растворы полимерных и обычных органических молекул. В органических кристаллах известны явления образования твердых растворов, правда, с небольшими пределами растворимости — до нескольких процентов. Например, важные в техническом отношении органические кристаллы — сцинтилляторы — представляют собой растворы некоторых молекул в матрице из ароматических соединений (например,  $10^{-4}$  вес. % антрацена в нафталине,  $10^{-2}$  вес. % антрацидовой кислоты в нафталине и т. п.). В ряде органических кристаллов известны явления полного или ограниченного вращения молекул или их частей.

## 7. Структура высокополимерных веществ

**7.1. Некристаллографическая упорядоченность.** Переходя к описанию основных особенностей структур высокополимеров и жидких кристаллов, а также строения биологических макромолекул и их ассоциаций, мы в какой-то мере раздвигаем границы классической кристаллографии, имеющей, или, вернее сказать, имевшей, дело только с истинными кристаллическими структурами, обладающими трехмерной периодичностью. Между тем постепенно в поле зрения кристаллографии, если ее рассматривать как науку об упорядоченном атомном строении конденсированных фаз, попадали новые объекты, не обязательно обладавшие трехмерной периодичностью, но характеризующиеся той или иной степенью упорядоченности и определенной симметрией, иногда очень близкими, а иногда очень далекими от упорядоченности и симметрии кристаллов. Естественно, что весь этот громадный класс разнообразных структур в силу своей распространенности, важности своих функций и свойств в неживой и живой природе благодаря неуклонно возрастающему их значению в промышленности и технике нуждался в теоретическом структурном осмысливании, и эту задачу пришлось взять на себя наиболее подготовленной для этого своим аппаратом и методами науке — кристаллографии. Расширение области ее применения к более широкому классу объектов иногда подчеркивают введение термина «обобщенная кристаллография», для которой главными являются структуры живой природы.

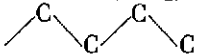
**7.2. Строение цепных молекул высокополимеров.** Высокополимерные соединения построены из длинных цепных молекул. Именно этой их особенностью объясняется большинство физико-химических свойств полимеров. Но важно не только строение молекулы как таковой, но и характер, способ взаимной укладки, агрегирования цепных молекул в полимерное вещество.

Рассмотрим сначала принципы строения самих цепных молекул. Такая молекула представляет собой одномерную последовательность атомов или радикалов, связанных ковалентными связями, к которой могут быть присоединены в некоторых местах и боковые группировки. Разумеется, термин «одномерная» указывает здесь только на характер последовательности трехмерных объектов — атомов или радикалов — в цепной молекуле. Как правило, в цепной молекуле можно выделить некоторую последовательную одномерную цепочку атомов — «хребет» цепной молекулы (рис. 155, а). «Хребет» будет более сложным, если в цепную молекулу входят циклические или более сложные группировки (рис. 155, б).

Цепочка всегда будет однородно построенной, если она образована из одного сорта радикалов, все звенья ее в этом случае одинаковы (гомополимеры).

Более сложный случай — построение цепочки из различных радикалов (гетерополимеры). Можно представить себе нанизывание в цепочку двух или нескольких сортов радикалов без всякого порядка. Такие цепные молекулы существуют, однако более распространены регулярно построенные цепные молекулы. В них в той или иной степени выдерживается простейшее условие порядка: повторяемость некоторой структурной единицы вдоль оси молекулы. Такая повторяемость является существенным признаком цепной молекулы, хотя и не всегда она осуществляется совершенно строго, а лишь статистически.

Группы симметрии цепных молекул — это группы  $G_1^3$ , описывающие трехмерные структуры, периодические в одном направлении. Практически протяженность цепных молекул в направлении, перпендикулярном трансляции (т. е. их «толщина»), ограничена и для большинства синтетических полимеров не превышает 10 Å, но в сложных биологических полимерах может достигать нескольких десятков ангстрем. Уже при числе звеньев в молекуле более десяти — двадцати начинают проявляться особенности структур молекул и их укладок, характерные для высокополимерных веществ, а в истинных полимерах число звеньев молекул достигает тысяч и миллионов.

Наиболее простым примером являются парафины  $C_nH_{2n+2}$  и «бесконечная» парафиновая цепь полиэтилена  $(CH_2)_n$  (рис. 156, а), где хребтом является цепочка атомов углерода  и повторяющейся единицей, звеном цепи — группа  $CH_2$ .

Строение цепной молекулы регулируется общими правилами направленности ковалентных связей и их длин, определяющими строение хребта при соединении боковых радикалов, ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями боковых радикалов между собой и с атомами хребта. Эти взаимодействия, так же как и взаимодействия цепных молекул между собой и в их агрегатах, стабилизируют определенные конформации «хребта» цепных молекул, который весьма подвижен за счет почти всегда имеющихся одинарных связей, допускающих повороты вокруг них (рис. 157). Так, принимая во внимание отталкивание атомов С в полиэтиленовой цепочке, нетрудно понять, что для нее наиболее устойчивой является *транс*-конфигурация (рис. 156, а). Фактор «отталкивания» между соседними звеньями цепи действует почти всегда в сторону ее «распрямления». Однако форма молекулы в целом зависит от «формы» отдельных звеньев в месте их соприкосновения, и такое отталкивание может в общем случае привести к возникновению более общего типа конформации (частным случаем которой является зигзагообразная), а именно к спиральной структуре. Рассмотрим пример тетрафторэтилена (тефлона)  $(CF_2)_n$ , когда в полиэтиленовой цепочке все атомы водорода заменены на атомы фтора. В этом случае конфигурация цепи переходит из зигзагообразной в спиральную (рис. 156, б, в). Это связано с тем, что атомы Н с межмолекулярным радиусом  $\sim 1,2$  Å беспрепятственно размещаются друг над другом, так как периодичность хребта из атомов углерода  $2,54 > 2 \cdot 1,2$  Å, а атомы фтора имеют межмолекулярный радиус 1,4 Å, и потому указанная периодичность не может осуществиться, так как  $2 \cdot 1,4 > 2,54$  Å. Эти пространственные затруднения устраняются за счет небольшого поворота вокруг связей С—С относительно *транс*-положения, что и приводит к спирализации.

Геометрия идеальной периодической цепной молекулы может быть описана следующим образом. Единицей (той или иной сложности) цепи является ее звено — мономер. Взаимное следование звеньев (рис. 157) можно описать при помощи угла наклона  $\alpha$  осей звеньев, угла кручения  $\phi$  оси  $O'O''$

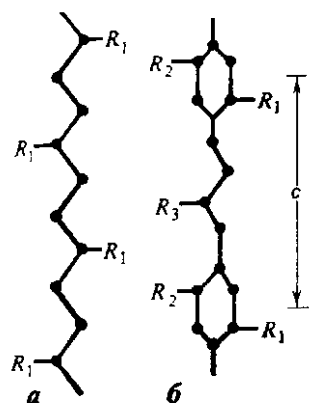


Рис. 155

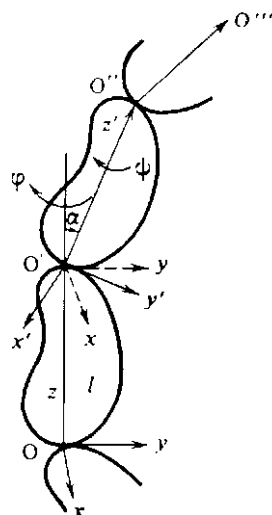


Рис. 157

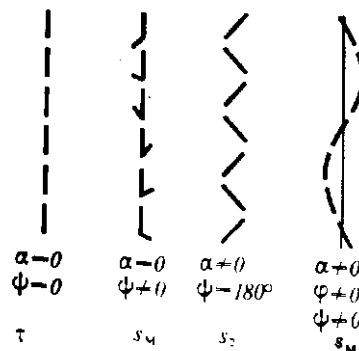


Рис. 158

Рис. 155

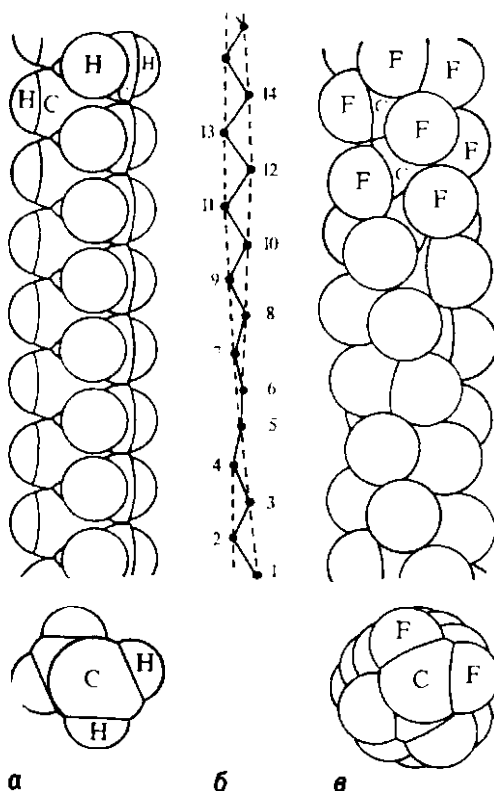
Схема строения цепных молекул из одиночной (а) или сложной (б) цепочки

Рис. 157

Взаимное расположение звеньев цепной молекулы и характеризующие его угловые параметры

Рис. 158

Основные типы цепных молекул и их симметрия



←

Рис. 156

Цепные молекулы полиэтилена (а) и тетрафторэтилена (б, в). На рис. б показано расположение атомов С

следующего звена вокруг  $OO'$  предыдущего и, наконец, угла поворота  $\psi$  следующего звена вокруг своей собственной оси  $O'O''$ . Характеристиками цепи являются: длина звена  $l$ , величина  $s'$  проекции  $l$  на ось молекулы, период  $s = ps'$  цепной молекулы;  $p$  звеньев, приходящихся на период, составляют элементарную группировку — аналог элементарной ячейки кристалла. Если молекула спиральная, то период  $s$  не обязательно соответствует одному витку

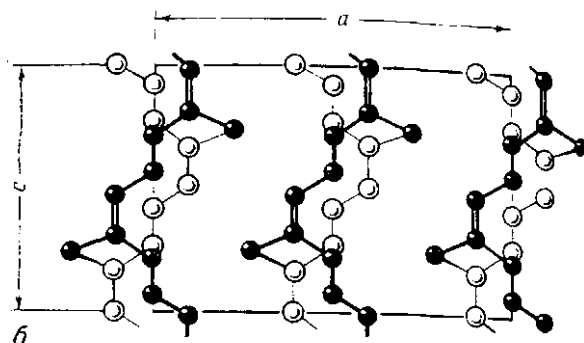
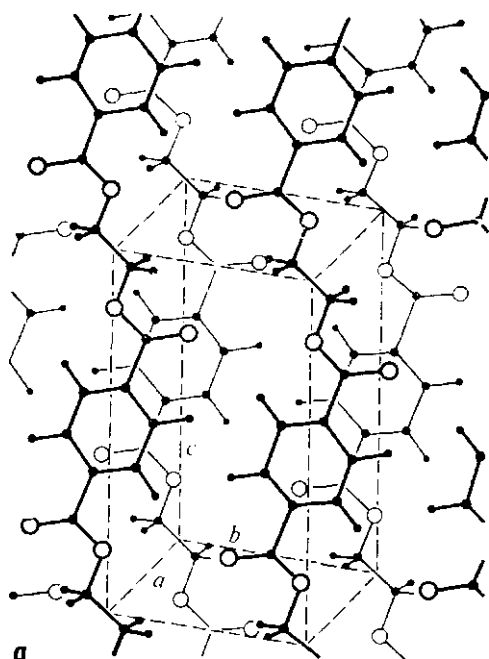


Рис. 159

Структура полиэтилентерефталата  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2-)_n$

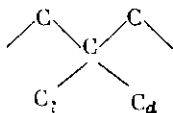
[Молекула образуется трансляционным повторением мономера] (a) (Daubeny, Vinn, Group, 1954) и структура гуттаперчи  $(-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHCH}_2-)$  (b) (Vinn, 1942)

спирали, трансляционная повторяемость может достигаться через  $q$  оборотов, и общий случай симметрии спирали  $s_M$ ,  $M = p/q$  (т. 1, гл. II, рис. 80).

Основные типы периодических цепных молекул показаны на рис. 158. Простейший случай — это трансляционная повторяемость мономеров,  $\alpha = 0$  и  $\psi = 0$  (рис. 159). Случай  $\alpha = 0$  и  $\psi \neq 0$  дает класс винтообразно скрученных прямолинейных молекул. Случай  $\psi = 180^\circ$ ,  $\alpha \neq 0$  дает большой класс зигзагообразных цепных молекул (полиэтилен и др.). Общий случай произвольных  $\alpha \neq 0$  и  $\psi \neq 0$  дает различные вытянутые или пологие спирали, которые, следовательно, и являются наиболее общим типом цепных молекул (рис. 160—162). Отметим, что спиральность структуры характерно проявляется в дифракционной картине (см. ниже рис. 216).

Ряд полимеров построен таким образом, что к хребту, имеющему фиксированную структуру, присоединены в том или ином порядке два или несколько сортов боковых радикалов. В этом случае описание цепной молекулы усложняется. Возможны случаи регулярного чередования радикалов  $R_1$ ,  $R_2$ , ... с некоторым периодом, статистическое их чередование, описываемое некоторой функцией распределения, беспорядочное распределение радикалов вдоль цепи.

Говоря о порядке в прикреплении радикалов или о нарушениях этого порядка следует иметь в виду не только химическую индивидуальность («сортность») радикалов и связь их с определенными атомами цепи, но и такие геометрические характеристики, как «правое» или «левое» прикрепление, возможности различий в ориентациях прикрепленного радикала. Так, тетраэдрический атом углерода в цепной молекуле имеет две позиции прикрепления (*l*- и *d*-позиции):



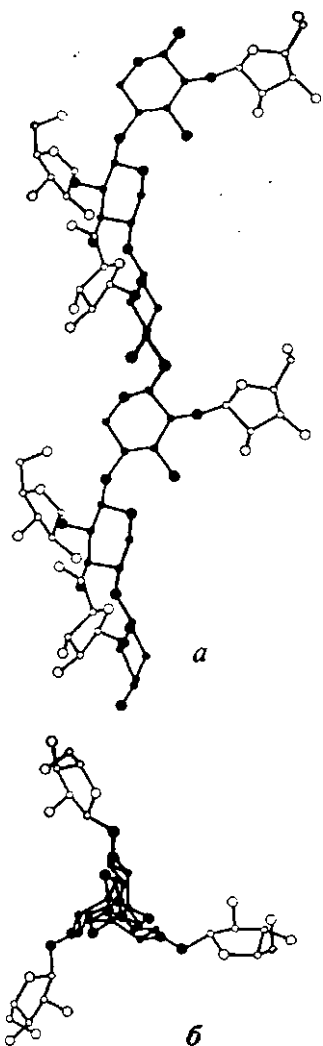


Рис. 160

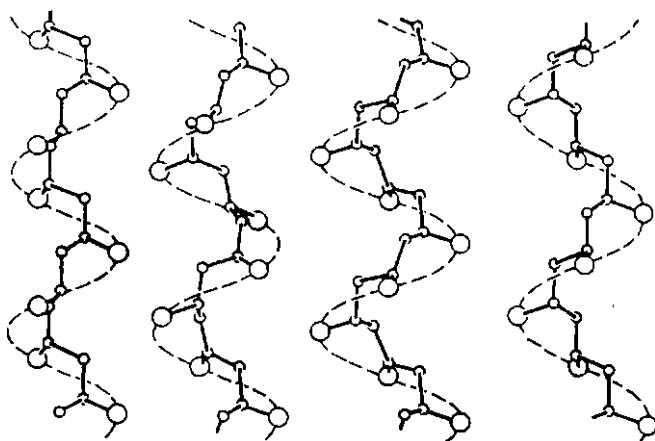


Рис. 161

Рис. 160

Структура одного из полисахаридов — ксилановый хребет с боковыми группами арабинозы (Lelliott, Atkins et al., 1978)

а — вид перпендикулярно оси спирали;  
б — проекция вдоль оси спирали

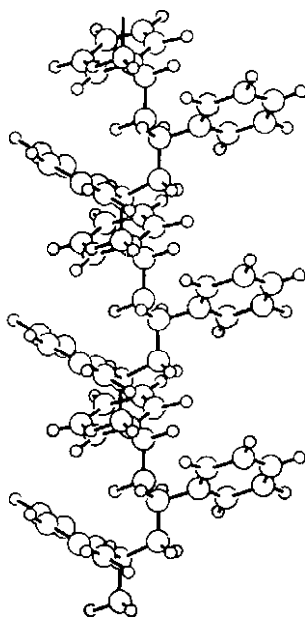


Рис. 161

Структура некоторых регулярных спиральных полимеров с различными параметрами спирали

Рис. 162

Структура полистирола, относящаяся к типу 1 (рис. 161)

Тогда, если рассматривать возможности прикрепления радикалов в такой цепи, то может быть построена цепь типа... *lll...* (или ...*ddd...*) (изотактический полимер), цепь ...*ldld...* (синдиотактический полимер), цепь с хаотическим чередованием *l*- и *d*-позиций (например, атактический полистирол). Все это — различные случаи стереоизометрии в цепных молекулах. Наконец, нужно упомянуть еще об одном виде возможной разупорядоченности полимерных цепей, когда они состоят из химически и структурно одинаковых звеньев, но сами звенья являются полярными, т. е. имеют «голову» и «хвост» и поэтому могут входить в цепь в двух положениях. Биологические цепные молекулы могут состоять из нескольких цепей, на их структуре остановимся ниже.

**7.3. Строение полимерного вещества.** Обратимся теперь к рассмотрению строения трехмерных агрегатов цепных молекул. Упаковка молекул определяется уже известными нам принципами органической кристаллохимии. Но

эти принципы действуют в рамках чрезвычайно специфических обстоятельств — цепного строения молекул и их большой длины. Первое определяет основную особенность строения полимерных веществ — параллельность укладки молекул. Второе приводит к большому влиянию на строение агрегата цепных молекул кинетических факторов — условий его образования.

Вследствие большой длины цепных молекул образование из них совершенной трехмерно-периодической кристаллической структуры затруднено. В процессе кристаллизации такая длинная и гибкая молекула должна распрямиться целиком или на некоторых своих участках, встать в определенной ориентации на строго определенное место. Но взаимодействие с соседями, спутывание, скручивание и т. п. всячески препятствуют этому. Поэтому в большинстве агрегатов цепных молекул равновесное упорядоченное состояние не достигается, а степень порядка определяется характером и временем процесса конденсации и дальнейшей обработки.

При описании структуры полимерных веществ раньше использовали два понятия: «кристаллическая» и «аморфная» составляющие. С их помощью представляли строение полимерного вещества таким образом. На отдельных его участках цепные молекулы укладываются регулярно относительно друг друга и образуют может быть и несовершенную, но все же «кристаллическую» область размером в несколько десятков или сотню ангстрем. Большая длина молекул, приводящая к их перепутыванию, не дает возможности построить решетку во всем объеме данного объекта, поэтому кристаллические области перемежаются областями аморфного вещества, в которых нет никакого порядка.

В настоящее время ясно, что описанные только что представления весьма условны, хотя они могут существовать как некоторые предельные случаи, которые иногда реализуются. Кроме кристаллической и аморфной структур, возможны различные промежуточные типы агрегирования цепных молекул, которые мы рассмотрим в п. 7.5.

**7.4. Кристаллы полимеров.** При соблюдении определенных условий ряд полимеров кристаллизуется и образует во всем или в части своего объема кристаллическую решетку. Необходимым (но не достаточным) условием возможности образования кристаллической структуры является правильность строения самой цепной молекулы, ее стереорегулярность. При этом области с кристаллической упорядоченностью можно, как обычно, характеризовать элементарной ячейкой, группой  $\Phi$  и т. д. На рис. 74 представлена элементарная ячейка парафина (такую же ячейку имеет полиэтилен), на рис. 159 — полнэтилентерефталата и гуттаперчи.

Из растворов некоторых простых синтетических полимеров — полиэтилена, полипропилена, полиамидов и других — можно вырастить макроскопические ограниченные монокристаллы (рис. 163). Кристаллы имеют характерную пластинчатую форму и часто ясно выраженные признаки спирального механизма роста. Исследование морфологии этих кристаллов с помощью электронной микроскопии и рентгеновского анализа обнаружило замечательную особенность их строения. Оказалось, что в процессе укладки в кристаллическую структуру длинная молекула полимера, имеющая много тысяч звеньев, многократно перегибается, образуя прямолинейные участки одинаковой длины порядка 100—150 Å. Так образуется элементарный слой кристалла, построенный по схеме рис. 164, а. Толщина элементарных ступенек роста на поверхности кристалла (рис. 163) соответствует длине  $L$  прямолинейного участка молекулы. Длина  $L$  (а значит, и толщина слоя) постоянна при данных условиях, но зависит от температуры. Более высокой температу-

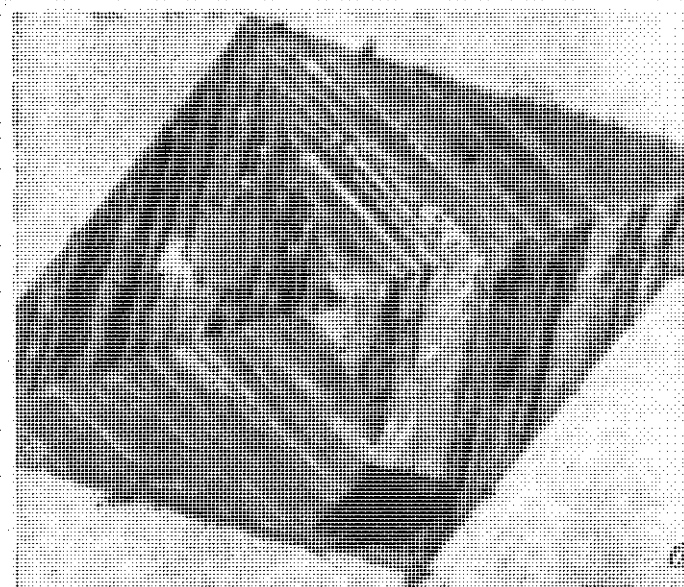
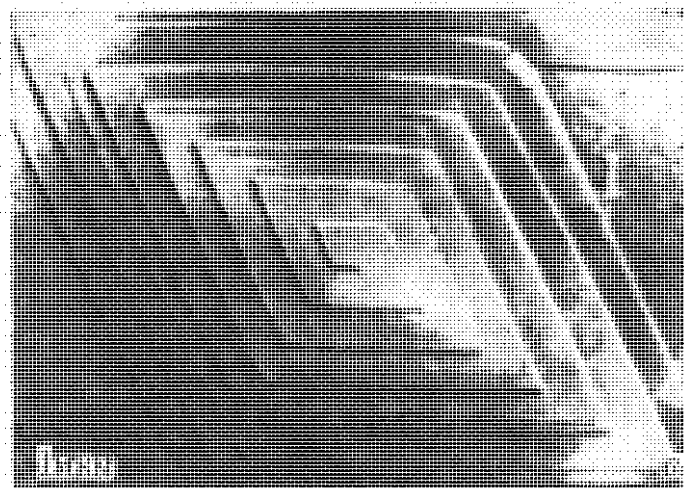


Рис. 162  
Кристаллы полиэтилена  
( $\text{CH}_2$ )<sub>n</sub>

- а — спирально-слоистое строение;  
б — коробчато-слоистое строение (Keller, 1961)

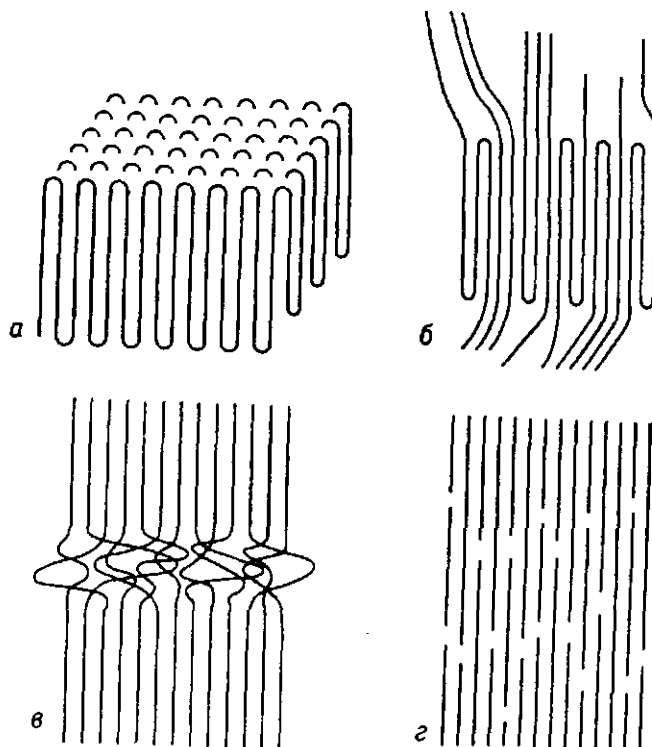
ре кристаллизации соответствует большее  $L$ . Если сформировавшийся кристалл нагреть, то в нем также происходит увеличение  $L$ . Это указывает, что утолщение слоев происходит за счет «перетягивания» молекул через место перегиба и продольного скольжения прямолинейных участков цепей относительно друг друга. Теоретическое рассмотрение показывает, что возникновение перегибов можно объяснить вкладом свободной энергии поверхности в суммарную энергию кристалла, этим объясняется и изменение  $L$ .

Рост одного слоя кристалла происходит за счет обертывания боковой грани многократно перегибающейся цепной молекулой. Этим определяется ряд интересных особенностей таких кристаллов, например неравноценность их боковых граней и секторов, перпендикулярность плоской грани кристалла в каждом секторе оси молекулы и др.

Р и с. 164

Схема строения кристаллической области в полимерах

- а — образование складчатого кристалла;
- б — кристаллическая область полимера, кристаллизующегося из расплава или подвергнутого ориентирующей обработке;
- в — кристаллическая область полимера, полученного кристаллизацией в потоке;
- г — кристаллическая область полимера, полученного полимеризацией из монокристалла мономера



Таким образом, при условиях, соответствующих переходу в конденсированное состояние, цепные молекулы стремятся к самоагрегированию путем перегибов.

Механизм многократных перегибов является основным и при кристаллизации полимеров из расплава. Однако при этом совершенная кристаллическая структура достигнута быть не может. Значительную часть объема занимают кристаллические области, а в другой, меньшей, его части упорядоченность более низкая. Кристаллические области имеют различную форму и размеры. Образуя их, полимерные молекулы могут многократно перегибаться или же проходить сквозь них. Схема строения кристаллической области в агрегате такого типа приведена на рис. 164, б.

Ориентирующей обработкой — кристаллизацией полимера с его одновременной протяжкой, вытягиванием образцов и т. п. — можно получить параллельную ориентацию молекул на большой протяженности. В этих случаях могут получаться волокнистые (микрофибриллярные) участки, перемежающиеся с «узлами» из перепутанных молекул (рис. 164, в). При растяжении полимерных кристаллических образцов, состоящих из кристаллических блоков, происходит распад отдельных складчатых кристалло-ламелей, разгибание сложенных в них цепей и вытягивание в микрофибриллярную структуру (рис. 165).

Один из возможных путей достижения параллельной укладки молекул полимеров — это кристаллизация их в потоке расплава с градиентом скорости. В таких случаях, а также иногда и при кристаллизации из растворов возникают волокнистые кристаллы с пластинчатыми (ламелярными) утолщениями, получившие название структур типа «нашлыка» (Keller, 1975) (рис. 166, а). Причиной возникновения этих интересных структур, упаковка молекул



в которых показана на рис. 166, б. является то обстоятельство, что ориентирующее воздействие неравномерно по всей системе. По-видимому, сначала образуется фибриллярная стержневая структура, которая служит зародышем для обрастания ее на некоторых расстояниях друг от друга участками со складчатой (ламеллярной) кристаллической структурой.

В природных полимерных волокнах ориентация и параллельное расположение цепей обуславливаются тем, что процесс кристаллизации (ориентации) совпадает с процессом синтеза самой цепочки.

Известен путь получения кристаллов некоторых полимеров, в которых цепные молекулы уложены параллельно без перегибов на всей своей длине. Это так называемая направленная полимеризация в твердой фазе. Предшественником такого кристалла является монокристалл мономера. Полимеризация — сшивание между собой мономеров — приводит к расположению образующихся цепных молекул в рамках той самой упорядоченности, которая задавалась кристаллической укладкой мономеров. Например, если подвергнуть монокристаллы триоксана рентгеновскому облучению, молекулы полимеризуются и образуют цепные молекулы полиоксиметилена  $(\text{CH}_2\text{O})_n$ , которые уложены согласно схеме рис. 164, г. Такие кристаллы обладают очень высокой прочностью, близкой к теоретической.

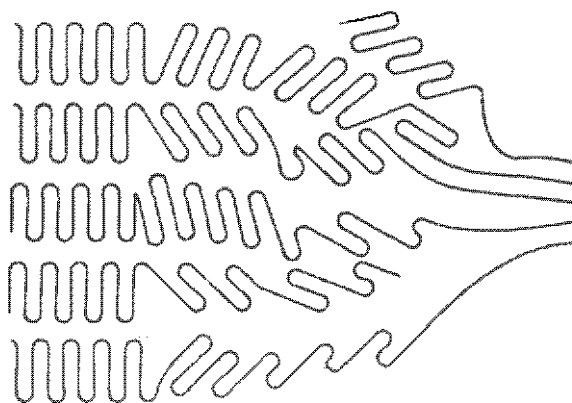
**7.5. Разупорядоченность в структуре полимеров.** Рассмотрим теперь агрегаты цепных молекул с упорядоченностью, меньшей, чем кристаллическая. Определяющим фактором здесь является наличие ближнего порядка в упаковке приблизительно параллельных молекул. Отступления от идеальной трехмерно-периодической укладки могут быть следующие (рис. 167): а) параллельные сдвиги молекул вдоль их оси; б) повороты молекул вокруг оси; в) нарушения двухмерной периодичности в проекции молекул вдоль их осей («нарушения сетки»).

Нарушения эти почти всегда связаны друг с другом. Они могут сопровождаться расстройкой параллельности цепей, их изгибами. Нарушения описываются функциями, имеющими статистический характер. Так, статистика сдвигов может быть задана функцией сдвига  $\tau(z)$ . Эта функция указывает на вероятность смещения молекул вдоль оси из некоторого идеального положения. Если равновероятны любые сдвиги, то  $\tau(z)$  имеет постоянную величину. Такое размещение можно характеризовать предельной (статистической) операцией бесконечно малого переноса  $\tau_\infty$ .

Под «поворотами» подразумевают статистический разброс ориентаций различных молекул данного агрегата вокруг равновесного положения. Они характеризуются функцией  $f(\psi)$ , дающей вероятность нахождения молекулы в азимутальной ориентации под углом  $\psi$ .

Угловой разброс молекул, особенно если сечение их почти круговое, легко переходит в полный набор всех возможных ориентаций, и тогда можно говорить о «вращении» молекул. При этом  $f(\psi) = \text{const}$ . Термин «вращение», как и в случае сдвигов, следует понимать статистически, т. е. что различные молекулы ориентированы азимутально по-разному. Однако известны случаи (парафин), когда торсионные тепловые колебания молекул вокруг главной оси становятся настолько велики, что можно говорить о реальном вращении. Статистическая симметрия «вращающейся» молекулы характеризуется наличием поворотной симметрии бесконечного порядка  $\infty$ .

Рассмотрим теперь нарушения сетки проекций осей молекул на некоторую плоскость. Идеальная сетка характеризуется двумя трансляциями а и б. Нарушения ее заключаются в том, что система трансляций сохраняется лишь статистически. Здесь возможны два случая: так называемые нарушения



Р и с. 165

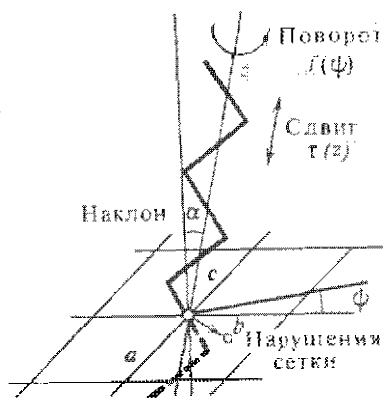
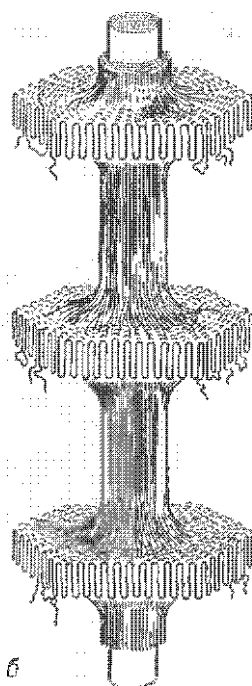
Модель образования микро-  
фабрилярной структуры из  
сложенных кристаллов



Р и с. 166

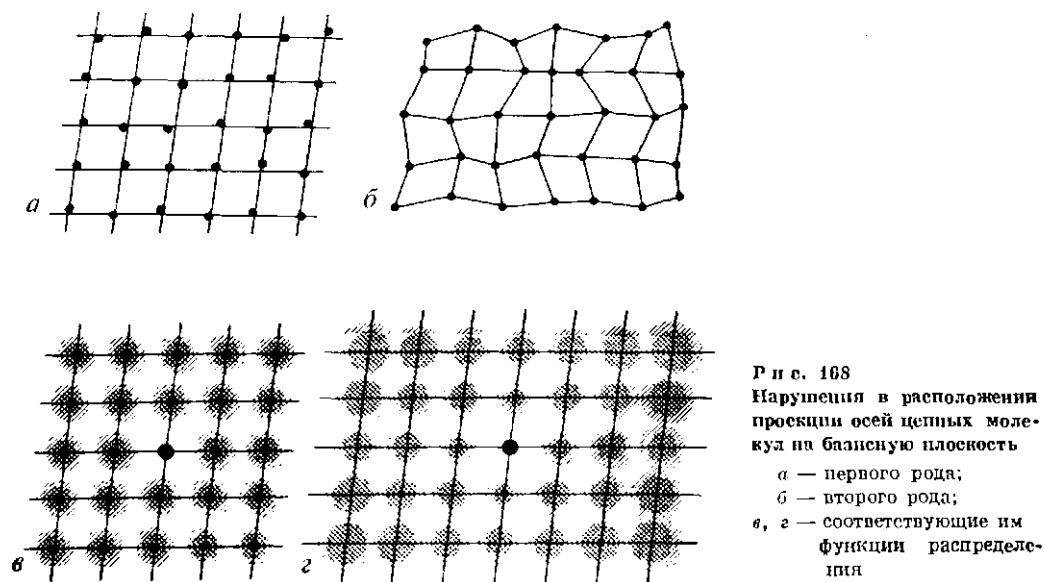
Волокнисто-сложенная  
структура полимеров типа  
«спинных»

а — электронная микрофото-  
графия (полиэтилен);  
б — модель упомянутой моле-  
кулы



Р и с. 167

Возможные нарушения иде-  
ального расположения цеп-  
ной молекулы



первого и второго рода. Нарушения первого рода можно описать следующим образом. Существует бесконечная правильная система узлов двухмерной сетки, и есть некоторая вероятность смещения оси данной конкретной молекулы из этого узла, уменьшающаяся с удалением от узла (рис. 168, а). В этом случае, хотя каждая из молекул и не находится в узле, в среднем сохраняется кристаллическая упорядоченность во всем объеме, сохраняется, как говорят, дальний порядок. Решетка с нарушениями второго рода имеет другую геометрическую природу (рис. 168, б). Хотя в ней также можно указать (статистические) средние трансляции  $\bar{a}$  и  $\bar{b}$ , эти трансляции дают вероятное положение относительно друг друга только соседних молекул и не распространяются на описание сетки проекций или объема в целом. Сохраняется только ближний порядок. Такой тип упорядоченности называют также паракристаллическим.

Описать нарушения сетки можно при помощи статистической функции распределения  $W(r)$ , дающей вероятность расположения соседней молекулы в точке  $r$  относительно данной. Для нарушений первого рода функция распределения  $W(r)$  периодична, но ее пики размыты (рис. 168, в). В случае нарушений второго рода  $W(r)$  имеет вид, показанный на рис. 168, г. В ней сравнительно отчетливо выражено распределение первых соседей — ближний порядок, так как существует минимальное расстояние, ближе которого молекулы друг к другу подойти не могут, и некоторое первое максимальное расстояние, так как больших пустот между молекулами также быть не может. Легко понять, что расстояния до вторых соседей будут варьироваться в более широких пределах, так как накапливаются отклонения в трансляциях не только от данной молекулы до соседней, но и от соседней до следующей. Чем дальше сосед, тем более «размазанной» становится функция распределения, и на каком-то расстоянии она практически становится постоянной — вероятность встретить молекулу одинакова всюду. Можно сказать, что трансляции  $\bar{a}$ ,  $\bar{b}$  постепенно вырождаются в непрерывные переносы  $\tau_{\infty}^a$ ,  $\tau_{\infty}^b$ .

Во многих рентгеноструктурных исследованиях волокнистых веществ и полимеров определяют элементарную ячейку упаковки. В свете изложен-

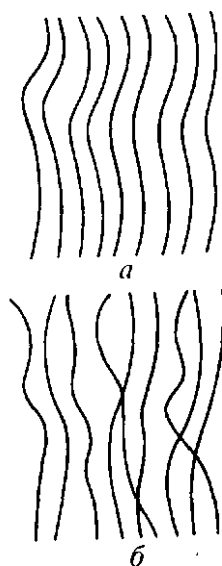


Рис. 169  
Согласованный (а) и несогласованный (б) изгибы цепных молекул

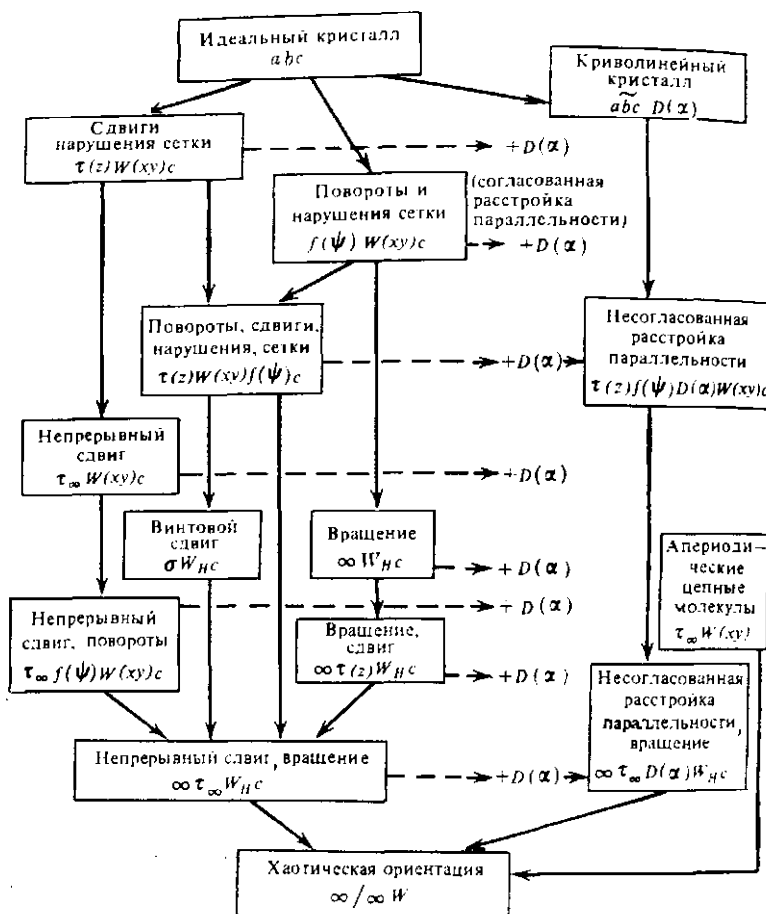


Рис. 170  
Схема различных нарушений в агрегатах цепных молекул

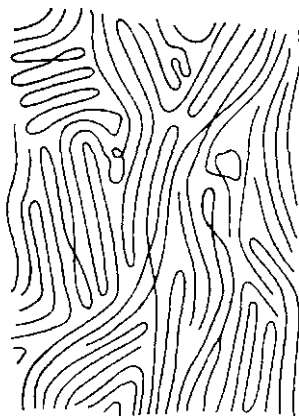


Рис. 171  
Строение аморфных полимеров

ных выше представлений нетрудно понять, что в случае отсутствия истинно кристаллической структуры при нарушениях второго рода понятие «элементарной ячейки» имеет лишь статистический смысл и ее «периоды» а и б характеризуют ближний порядок.

Кроме рассмотренных нарушений, в полимерах наблюдаются расстройка параллельности цепей и изгибы. Изгибы могут быть согласованными («криволинейный кристалл») либо несогласованными, когда, сохраняя приблизительную параллельность, молекулы перепутываются (рис. 169, см. ниже рис. 171). Изгибы могут быть охарактеризованы статистической функцией  $D(\alpha)$ , дающей вероятность отклонения осей молекул на угол  $\alpha$  от главной оси.

Схема различных типов упорядоченности полимерных веществ, построенная с учетом их взаимного влияния друг на друга, в которой указаны и характеризующие каждый тип функции, дана на рис. 170. Предельный случай разупорядоченности (хаотическая ориентация  $\infty/\infty W(r)$ ) соответствует «аморфному» состоянию полимеров. Однако и в нем на он-

ределенных участках цепные молекулы образуют области, в которых они приблизительно параллельны друг другу (рис. 171).

Аналогично строению поликристаллических твердых тел макроскопические полимерные образцы могут состоять из одинаковых по типу упорядоченности областей, которые могут быть по-разному ориентированы относительно друг друга. Чаще всего образуются текстуры. Области упорядочения не имеют четких границ, между ними имеются переходные зоны, порядок в которых всегда ниже, чем в самих областях.

Таким образом, высокополимерные вещества, построенные из цепных молекул, имеют много градаций упорядоченности как на уровне упаковки молекул, так и на уровне микрообластей упаковки, которые сами могут иметь различную упорядоченность.

## 8. Структура жидких кристаллов

**8.1. Упаковка молекул в жидких кристаллах.** Существует интересный класс органических веществ, способных образовывать жидкие кристаллы. Упорядоченность молекул в жидком кристалле не является трехмерно-периодической, как в твердом кристалле, но она и не хаотическая, как в жидкости, а имеет промежуточный характер. На то, что в жидких кристаллах существует определенная упорядоченность молекул, указывает тот факт, что жидкокристаллические вещества анизотропны, хотя и текучи. Жидкокристаллические, или, как их еще называют, мезоморфные, фазы возникают в некотором интервале температур  $t_{жк} - t_{ж}$  (где  $t_{жк}$  — соответствует переходу твердого кристалла в жидкий и  $t_{ж}$  — жидкого кристалла в изотропную жидкость) у ряда веществ, молекулы которых имеют резко анизометричную удлиненную форму. Как правило, эти молекулы низкосимметричны или асимметричны (рис. 172). Часто такая молекула неоднородна по толщине, хотя и может иметь отдельные участки приблизительно равного сечения. Иногда можно отметить псевдопериодичность в расположении некоторых группировок — чаще всего бензольных колец — вдоль оси таких молекул. Основным структурным признаком жидкокристаллического состояния является параллельность укладки молекул при большой лабильности всех или некоторых контактов между ними. Такая взаимная укладка определяет их ближний порядок и может быть охарактеризована статистическими функциями распределения второго рода и некоторой статистической симметрией.

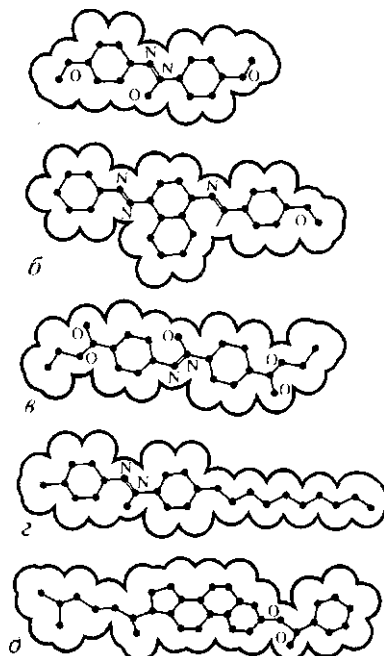
**8.2. Типы жидкокристаллической упорядоченности.** По характеру укладки молекул жидкокристаллическое состояние, по Фриделю, подразделяют на два типа: нематическое и смектическое; разновидностью нематического является холестерический тип. Все типы характеризуются параллельным расположением соседних молекул внутри некоторых микрообластей жидких кристаллов (рис. 173). Область, в которой сохраняется данная ориентация, называется доменом.

Жидкие кристаллы (их домены) обладают сильным оптическим дупреломлением, на чем основана методика их оптических исследований (рис. 174; см. также т. 4). Нематические жидкие кристаллы оптически неактивны, т. е. не вращают плоскость поляризации. (Однако если слой нематической фазы расположить между двумя стеклами и поворачивать их, то вследствие постепенного скручивания направления осей молекул возникает оптическая активность.) При параллельном расположении молекул удлиненной формы достигается более плотная их укладка, чем при хаотической ориентации, характерной для жидкости. Таким образом, этот геометрический характер до-

Р и с. 172

Форма молекул жидких кристаллов

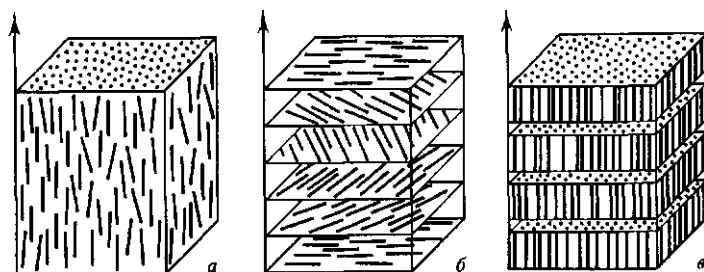
- a* — параазоксианизол;
- б* —  $\alpha$ -бензолазо-( $\alpha$ -пизол- $\alpha'$ -нафтиламин);
- в* — этиловый эфир параазоксибензойной кислоты;
- г* — *p-p'*-ноноксипензальтол-лидин;
- д* — холестерилбензоат



Р и с. 173

Расположение молекул жидких кристаллах

- a* — нематическом;
- б* — холестерическом;
- в* — смектическом



пускает наличие некоторых минимумов энергии упаковки, промежуточных между истинным жидким и истинным кристаллическим состояниями, которые и соответствуют состоянию жидкокристаллическому. Расположение молекул в жидких кристаллах можно описывать при помощи статистических функций, примененных выше для анализа строения высокополимеров.

В нематическом состоянии центры тяжести молекул (при сохранении их параллельного расположения) расположены беспорядочно (рис. 173, *a*). Здесь геометрически действует только фактор удлиненности молекул. Возможно статистическое вращение молекул вокруг их длинных осей. Нет никакой корреляции между проекциями на главную ось домена расстояний между центрами молекул. Следовательно, равновероятны любые сдвиги молекул относительно друг друга, что можно записать как бесконечно малую статистическую трансляцию  $t_{\infty}$ , т. е. ось непрерывных переносов. Если молекулы полярны (а почти всегда это так), то возможны, вообще говоря, их параллельная и антипараллельная укладки. В последнем случае дополнительной

операцией симметрии, статистически переводящей молекулы друг в друга, является ось 2, перпендикулярная главной оси домена жидкого кристалла.

В проекции вдоль длинных осей упаковка молекул в нематической фазе обладает некоторой упорядоченностью. Эта упорядоченность может быть описана с помощью функции распределения  $W(r)$  проекций осей молекул на плоскость, перпендикулярную главной оси. Эта функция в случае жидких кристаллов является функцией второго рода (рис. 168, б, г). Вследствие неоднородности сечения молекул, образующих жидкие кристаллы, расстояние между ближайшими соседями будут сильно варьироваться. Поэтому функция  $W(r)$  для них, как правило, будет обладать менее резко выраженными максимумами, чем в случае истинно-цепных молекул.

Взаимная азимутальная ориентация молекул будет выдерживаться в некоторой степени лишь для ближайших соседей. Функция  $f(\psi)$ , описывающая ориентацию (рис. 167), весьма размазана, и в целом по домену встречаются любые ориентации молекул. Поэтому главная ось нематического домена является (статистически) осью бесконечного порядка  $\infty$ , а функция  $W(r)$  становится цилиндрически-симметричной  $W(r)$ . В итоге символ строения (симметрии) нематических жидких кристаллов можно записать  $\infty \tau_2 W(r)$ . Детализировать этот символ можно, учитывая собственную симметрию молекул, наличие или отсутствие антипараллельности укладки и т. п.

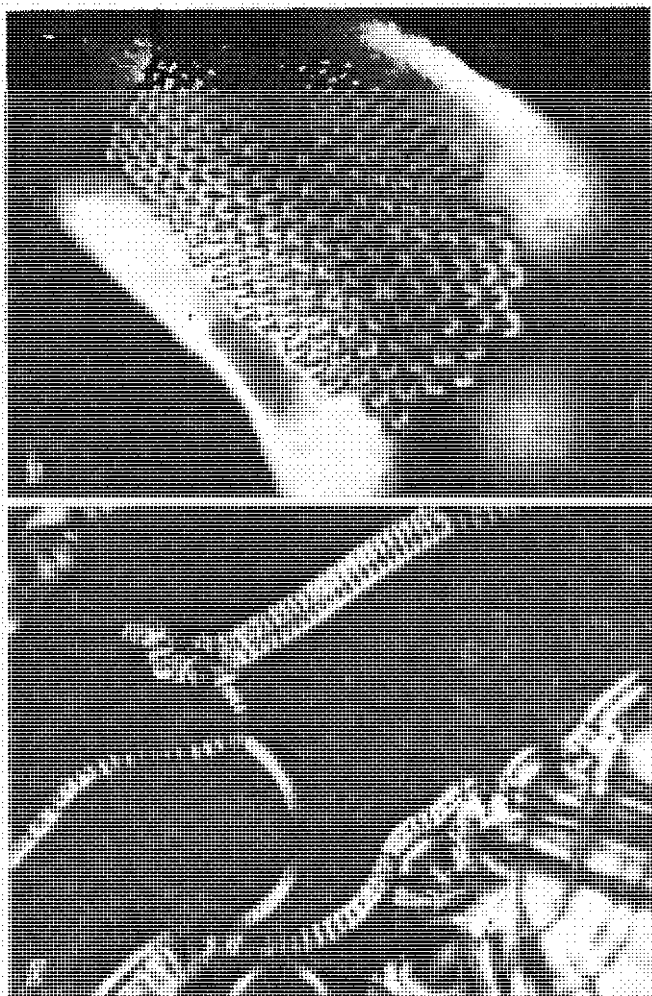
Нематические жидкие кристаллы имеют так называемую холестерическую разновидность. Молекулы холестерических жидких кристаллов уже сами по себе оптически активны. Агрегат их представляет собой мономолекулярные слои с нематической упорядоченностью, но естественное наложение слоев происходит так, что их оси постепенно поворачиваются (рис. 173, б). Расположение молекул в плоскости слоя характеризуется операцией  $\tau_\infty$ , симметрия совокупности слоев характеризуется винтовой осью бесконечного порядка  $\sigma_\infty$ . Период ее составляет обычно несколько тысяч ангстрем.

Другой основной тип строения жидких кристаллов — смектические жидкие кристаллы. Как и в нематических жидких кристаллах, в смектических фазах оси молекул располагаются параллельно, но, кроме того, молекулы уложены слоями (рис. 173, в). Более высокая упорядоченность смектической фазы следует и из того, что в тех случаях, когда данное вещество образует и смектическую и нематическую фазы, первая является низкотемпературной. Например, *n-n'*-ноноксибензальтолuidин БТ (рис. 172, г) дает смектические жидкие кристаллы в интервале температур 70—73,5° С, а нематические — в интервале 73,5—76° С.

Образование смектических слоев означает, что боковые взаимодействия между молекулами достаточно сильны. Этому может содействовать отсутствие выступающих боковых группировок, не позволяющих молекулам подойти близко друг к другу. Например, *n*-азоксианизол и  $\alpha$ -бензолазо-(анизол- $\alpha'$ -нафтиламин) (БАН) (рис. 172, а, б) образуют лишь нематические жидкие кристаллы, как отмечено выше, а *n-n'*-ноноксибензальтолuidин образует как смектические, так и нематические жидкие кристаллы. Анализируя форму молекул, можно прийти к заключению, что одной из главных причин образования смектических слоев может являться удобство антипараллельной укладки молекул (рис. 175, а). Таким образом, в смектических жидких кристаллах имеет место корреляция сдвигов молекул вдоль оси относительно друг друга, описываемая функцией  $\tau(z)$ , а слои располагаются с некоторым периодом  $c$ , близким к длине молекулы. Внутри слоев расположение молекул характеризуется, аналогично нематическим жидким кристаллам, функцией  $W(r)$  и, по-видимому, часто наличием «статистических» осей 2 (задаю-

щих антипараллельность), расположенных в слое перпендикулярно главной оси молекул. Следовательно, в общем случае символ строения смектических жидких кристаллов может быть записан в виде  $\infty \times \tau(z) W(x)/2$ . Этот тип смектических жидких кристаллов, в слоях которых молекулы расположены параллельно друг другу и перпендикулярно (с некоторым разбросом ориентаций) плоскости слоя, носит название смектики *A* (рис. 175, б).

Известны другие уклады молекул в смектических модификациях. Так, в смектиках *C* оси молекул не совпадают с перпендикуляром к плоскости слоя, а наклонны по отношению к нему. Варианты смектик *C* показаны на рис. 175: простой одинаковый наклон в слоях (рис. 175, в, г), равный согласованный наклон «елочкой» попеременно в разные стороны через слой (рис. 175, г), винтообразное изменение одинакового наклона от слоя к слою (рис. 175, д) — хиральные смектики *C*, обладающие пьезо- и сегнетоэлектрическими свойствами. Если представить себе, что наклон составит  $90^\circ$ , то хиральный смектик *C* перейдет в холестерический жидкий кристалл. Интересно отметить, что сходные типы упорядоченности при совсем иной физиче-

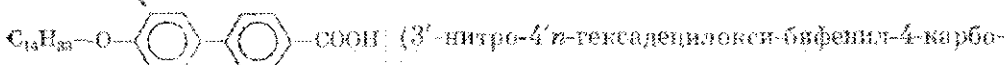




ской природе структурных единиц и взаимодействия между ними наблюдаются в магнетиках.

В смектике *B* существует более высокая степень молекулярной упорядоченности (рис. 175, *в*). Оси молекулы в слое расположены по закону тексагопальной упаковки, которая имеет нарушения, описываемые функцией распределения  $W_1(r)$  первого рода (рис. 168, *а, в*). На рис. 175, *ж* показана структура смектика *H*, которая в отличие от смектика *B* имеет согласованный наклон молекул в слоях, а выходы осей образуют ромбическую сетку.

В смектических фазах наблюдаются еще более упорядоченные структуры, которые по сути дела уже являются трехмерными кристаллами, но несколько разупорядоченными и особо пластичными. Так, смектика *D* является оптически изотропной и имеет кубическую структуру с пространственной группой  $Ia3$ . Такая мезофаза найдена всего у двух соединений. Одно из них

 $\text{NO}_2$ 


новая кислота) имеет кубическую структуру с параметром элементарной ячейки  $a = 105 \text{ \AA}$  и числом молекул в ней 1150. Любопытно, что эта фаза расположена в температурном интервале между анизотропными смектическими фазами типа *C* и *A*. Фактически трехмерно-упорядоченной является также так называемая смектика *E*, которой приписывается ромбическая структура. Известны еще типы *F* и *G*. Таким образом, в жидких кристаллах может наблюдаться несколько полиморфных модификаций, различных фаз с характерной для каждой статистической упорядоченностью образующих их молекул.

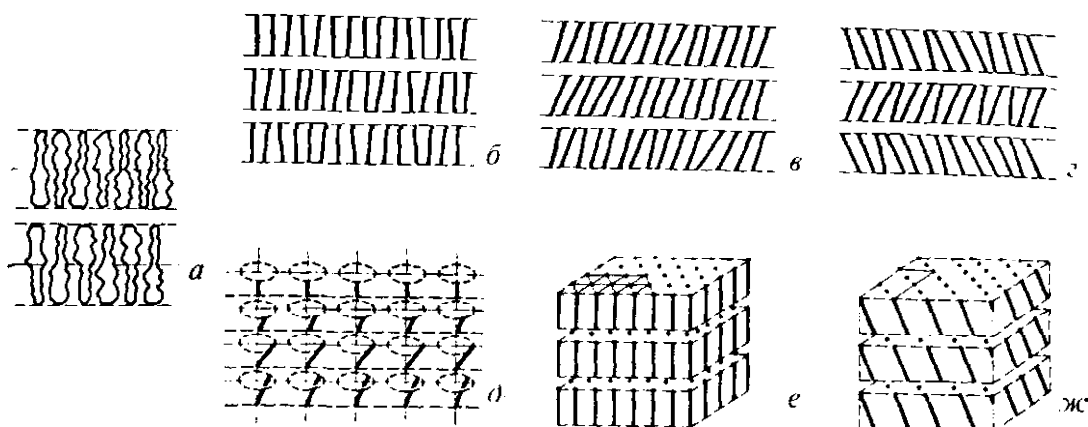
Отметим, что и в твердых кристаллах, при нагревании которых происходит превращение в жидкокристаллические структуры (эти кристаллы называют мезогенными), уже наблюдается приблизительно параллельная укладка молекул и существует, как это и свойственно кристаллу, дальний порядок. Классическим примером нематического жидкого кристалла является *n*-азоксанилин. На рис. 176 дано расположение молекул этого вещества в твердой фазе. Параллельность расположения молекул в нематогенном кристалле, но



Рис. 174

Текстура жидких кристаллов в поляризованном свете

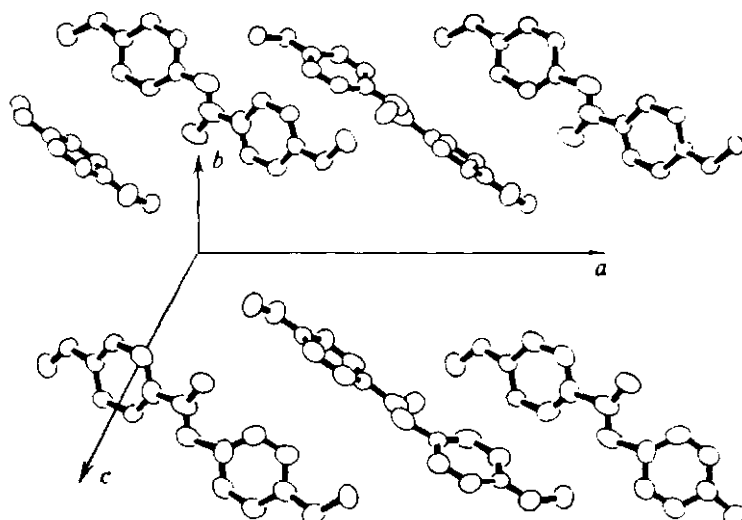
- а* — нематических;
- б* — холестерических;
- в* — смектических



Р и с. 175

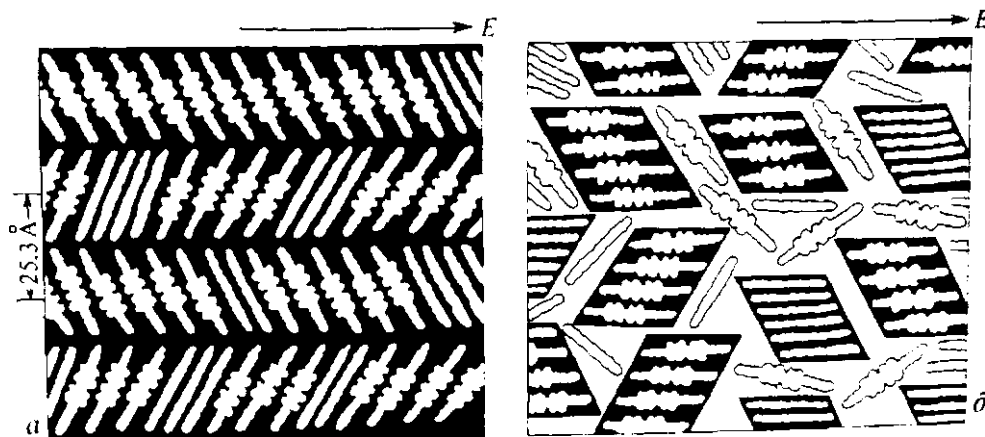
Укладка молекул в смектичных жидких кристаллах

Антипараллельное расположение молекул в смектичных слоях (а) и разновидности смектических фаз: смектик А (б), смектики С (в — г), смектик В (е), смектик Н (ж)



Р и с. 176

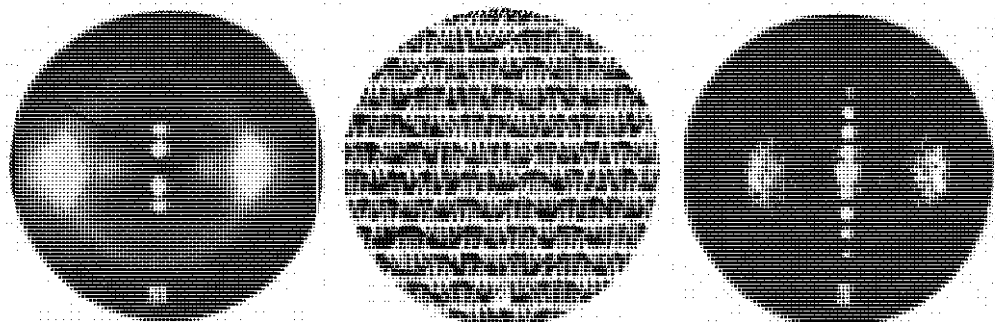
Расположение молекул *p*-азобензола в элементарной ячейке твердого кристалла (Krigbaum, Chataui, Barber, 1970)



Р и с. 177

Парионилдоксбензойная кислота

Характер молекулярной ориентации смектической (а) и нематической (б) фаз [в постоянном электрическом поле. Направление поля показано стрелкой]



с. 178

Рентгенограмма смектического жидкого кристалла (а), модель смектической структуры (б) и картина оптической дифракции от увеличенного изображения модели (в)

уже без строго фиксированного взаимного расположения наследуется в жидкокристаллической фазе. Аналогично, твердые кристаллы, переходящие в смектические жидкокристаллические фазы, называют смектогенными.

В полиморфных образцах, когда нематическая фаза образуется из смектической при нагревании, в ней, особенно при температурах, близких к точке

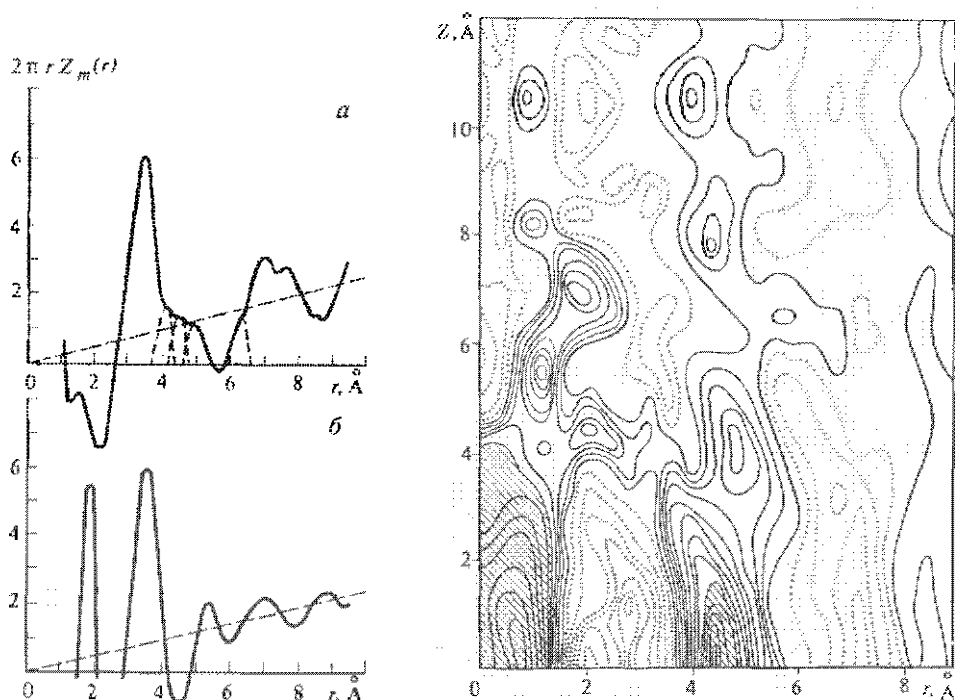


Рис. 179

Параазобензидол. Функция  $2\pi r Z_m(r)$  нематического жидкого кристалла, ориентированного магнитным полем 10000 Гс (а) и постоянным электрическим полем 4000 В/см (б)

Рис. 180

Двухмерная цилиндрическая симметричная функция межатомных расстояний  $Q(r, Z)$ , построенная для нематической фазы этилового эфира *n*-циано-4'-винилбифениля, ориентированной электрическим полем (Вайнштейн, Бостерин, Чистяков, 1971)

фазового превращения, могут сохраняться «обломки» смектических слоев — мелкие молекулярные ассоциаты. Примером может служить нематическая фаза парапиклоксибензойной кислоты (рис. 177), которая получается при плавлении смектической фазы *C*.

Описанные типы упорядоченности длинных молекул в нематическом и смектическом состояниях выдерживаются, как указывалось выше, в пределах некоторых микрообластей, доменов. Как показывают оптические наблюдения, если нет никаких специальных ориентирующих воздействий, то жидкокристаллические домены располагаются хаотически относительно друг друга. Возможны и специальные случаи непрерывного перехода от одной ориентации осей к другой и образование особого рода текстур (см. т. 4).

Жидкие кристаллы, т. е. их домены, в ряде случаев можно ориентировать, например, растяжением, воздействием электрического или магнитного полей. Тогда образуется осевая текстура с непрерывно переходящими друг в друга доменами и слабо выраженными границами между ними. Рентгенограммы таких образцов соответствуют их цилиндрической симметрии (рис. 178). Эту же симметрию имеет и функция рассеяния в обратном пространстве. Ряд выводов о структуре здесь можно получить построением цилиндри-

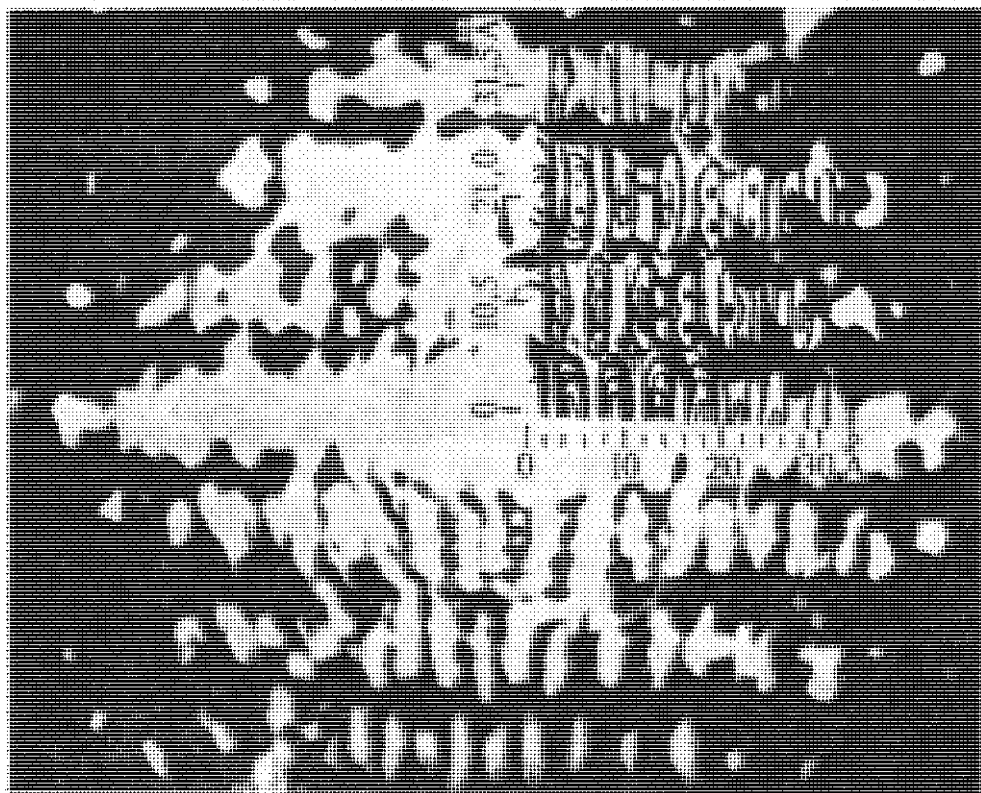


Рис. 181

Двухмерная цилиндрическая функция межатомных расстояний  $Q(r, Z)$  для смектической фазы этилового эфира  $\alpha$ -нитроанизолпропарной кислоты, ориентированной магнитным полем, полученная методом оптической дифракции. Вверху справа показано сравнение ее с расчетной (Дайнштейн, Чистиков и др., 1967)

рической функции Паттерсона (т. 1, гл. IV), а также ее сечений при  $z = 0$  и  $R = 0$ . Первое из них определяет функцию  $W(r)$ , дающую распределение расстояний между «боковыми» соседями в агрегате параллельно расположенных молекул. На рис. 179 показаны  $W(r)$  для ориентированного магнитным и электрическим полем нематического жидкого кристалла (*n*-азоксанизола) со средним боковым межмолекулярным расстоянием около 4 Å.

На рис. 180 представлена цилиндрическая функция межатомных расстояний  $Q(r, Z)$  для нематической фазы этилового эфира *n*-анизальминанокоричной кислоты, ориентированной электрическим полем, а на рис. 181 — для смектической фазы этого же вещества, ориентированного магнитным полем. Эта функция получена методом оптической дифракции, т. е. оптическим преобразованием Фурье наблюдаемой картины интенсивности рентгенограммы, однако тот же результат дает расчет (справа), максимумы обозначены изолиниями. Рис. 181 наглядно свидетельствует об укладке молекул в смектические слои (ее максимумы расположены с соответствующей периодичностью 10,5 Å вдоль оси  $c$ ).

Все описанные выше виды жидких кристаллов представляют собой однокомпонентные системы, образованные только молекулами данного вещества. Жидкокристаллическое состояние может быть получено и в двухкомпонентных или более сложных системах, например в водных или иных растворах длинных молекул жирных кислот, липидов и других органических веществ. Такие жидкие кристаллы называют лиотропными. Структуры их еще более разнообразны, чем структуры термотропных жидких кристаллов. Отметим, что в последнее время найдены жидкокристаллические фазы, которые построены из уложенных в стопки пластинчатых молекул.

Физические свойства жидких кристаллов будут рассмотрены в т. 4.

## 9. Структуры веществ биологического происхождения

**9.1. Основные типы биологических молекул.** Структура веществ биологического происхождения привлекала внимание исследователей с первых лет существования рентгеновского анализа. Уже в начале двадцатых годов были получены первые рентгенограммы природных волокон — шелка, целлюлозы, свидетельствующие о высокой упорядоченности их строения. Чрезвычайно сложная структура большинства этих веществ, отсутствие для них полных химических данных долгие годы не позволяли всерьез приступить к их расшифровке. Лишь в послевоенные годы наступил период интенсивного развития этих исследований. Особая сложность объектов стимулировала совершенствование рентгеновской методики и техники кристаллографических структурных расчетов, способствовала развитию новых представлений в теории симметрии и в молекулярной кристаллохимии. Полученные результаты, в свою очередь, привели к качественному скачку в развитии биологии, которая получила в свое распоряжение данные об атомной структуре основных молекул живой природы — белков, нуклеиновых кислот, вирусов, витаминов и т. п. Возникла новая наука — молекулярная биология, наиболее действенным инструментом которой явилась обобщенная кристаллография с ее мощной рентгеновской вооруженностью. Ценные данные принесла и электронная микроскопия высокого разрешения. Сложность структур, явившихся объектом исследования, можно иллюстрировать табл. 15.

Исследования до уровня атомного разрешения проводятся в настоящее время для всех указанных структур, кроме мембран и нуклеопротеидов. В то

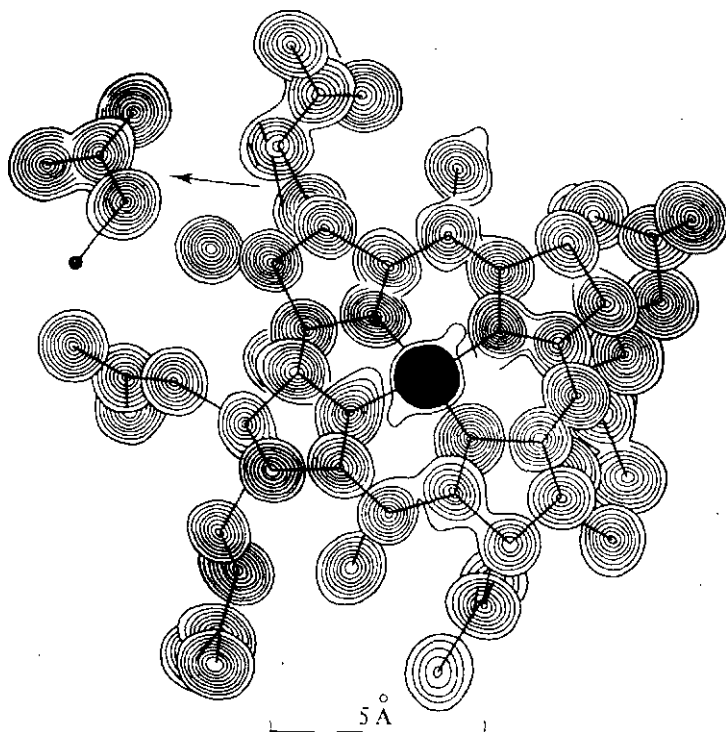
Таблица 15. Структурные характеристики биологических объектов

| Объекты                                      | Симметрия молекул | Характер упорядоченности    | Периоды ячеек или цепей, Å | Число атомов в молекуле или элементарной группировке цепной молекулы | Число рефлексов на рентгенограмме |
|----------------------------------------------|-------------------|-----------------------------|----------------------------|----------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| Аминокислоты, нуклеотиды, сахара             | $G_0^3$           | Кристаллы                   | 5—20                       | до $10^2$                                                            | 1000                              |
| Пептиды, стероиды, гормоны, витамины, липиды | $G_0^3$           | Кристаллы, жидкие кристаллы | 10—30                      | до $10^2$ — $10^3$                                                   | 3000                              |
| Волокнистые белки, полисахариды              | $G_1^3$           | Текстуры, слои              | 10—100                     | до $10^3$                                                            | 10—100                            |
| Глобулярные белки                            | $G_0^3$           | Кристаллы, слои             | 30—200                     | до $10^3$ — $10^5$                                                   | до 100 000                        |
| Мембраны                                     | $G_2^3$           | Слои                        | 50—100                     | $10^2$ — $10^4$                                                      | 10—1000                           |
| Нуклеиновые кислоты                          | $G_0^3, G_1^3$    | Текстуры, кристаллы         | 30—100                     | $10^2$ — $10^3$                                                      | 100—1000                          |
| Нуклеопротеиды, вирусы                       | $G_0^3, G_1^3$    | Текстуры, кристаллы         | до 2000                    | $10^6$ — $10^8$                                                      | до $10^6$                         |

же время для изучения указанных объектов, за исключением относительно небольших молекул первых двух строк, широкое применение теперь находит электронная микроскопия, дающая сведения о строении устойчивых агрегатов атомов и субъединиц разнообразных структур, а также цепных молекул с разрешением до нескольких ангстрем.

Молекулы и образующиеся из них кристаллы, перечисленные в первой строке табл. 15, по своей сложности являются обычными для современной органической кристаллохимии. Для них, как отмечено выше, характерно наличие водородных связей. Эти молекулы представлены в природе, как правило, одной из двух возможных энантиоморфных форм, а именно — левой энантиоморфной формой. Громадное значение этих простых молекул заключается в том, что они являются строительными кирпичиками почти всех биологических структур. Число этих основных «кирпичей», из которых построено все живое, чрезвычайно мало — всего 20 аминокислот, 4 нуклеотида, глюкоза и еще несколько сортов сахаров. Строение всех этих молекул и большого количества менее важных их разновидностей в настоящее время определено. Ряд данных получен и для разнообразных «малых» с биологической точки зрения, но достаточно сложных для рентгеновской кристаллографии, молекул и кристаллов второй строки: стероидов, гормонов, витаминов, пептидов и т. п. Эти молекулы играют в организмах чаще всего роль регуляторов биологических процессов и представляют собой в основном «количественное» усложнение объектов органической кристаллохимии. На рис. 182 показано строение витамина  $B_{12}$ . В упаковке таких молекул в кристаллах большую роль играют молекулы воды, заполняющие промежутки между крупными молекулами.

Интересный класс биологических структур образуют липиды. Они представляют собой удлиненные молекулы с алифатическим «хвостом» на одном конце, имеющим иногда в своем составе циклические группировки, и какой-либо полярной группировкой (ОН, О, СООН,  $\text{NH}_2$  и т. п.) — на другом. Простейшие молекулы этого типа — жирные кислоты  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{COOH}$ . Их своеобразие заключается в поведении в водных растворах, в которых они образуют



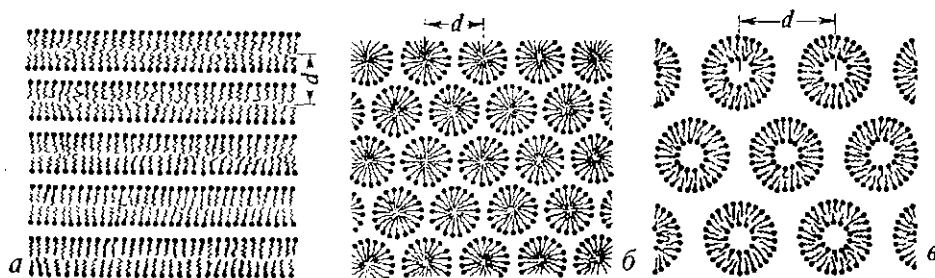
Р и с. 182

Синтез Фурье молекулы витамина  $B_{12}$ 

В центре — атом кобальта (Brink-Shoemaker, Cruickshank et al., 1964)

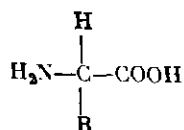
Р и с. 183

Различные способы упорядочения молекул липидов в растворе: слоями (а), мономолекулярными (б) и бимолекулярными (в) сферами



слоистые структуры (рис. 183, а), — лиотропные смектические жидкие кристаллы. Молекулы здесь уложены параллельно друг другу и перпендикулярно слою, так что полярные группы обращены к воде, а неполярные части собираются вместе внутри слоя, отталкиваясь от воды (гидрофобное взаимодействие) и притягиваясь друг к другу ван-дер-ваальсовыми силами. В зависимости от формы молекул и их концентрации в растворах могут образовываться и иные ассоциации (рис. 183, б, в), причем определяющими являются гидрофобные и полярные взаимодействия.

**9.2. Принципы строения белков.** Белки представляют собой цепные молекулы большого молекулярного веса, построенные из аминокислотных остатков. Аминокислоты (в белках они все левые) различаются своим радикалом  $R$ :



(40)

На рис. 184 показано строение одной из аминокислот — фенилаланина. Громадное большинство белков построено из 20 «главных» аминокислот, которые часто уподобляют «белковому алфавиту» (рис. 185). Радикалы одной группы аминокислот, например глицина ( $R=H$ ), аланина ( $R=CH_3$ ), фенилаланина ( $R=CH_2$  ) и других, нейтральны; они гидрофобны, т. е. отталкивают молекулы воды. Радикалы других аминокислот имеют активные полярные или заряженные группы  $OH$ ,  $NH_2$ ,  $SH$  и другие; например, в серине  $R=CH_2OH$ , аспарагине  $R=CH_2CONH_2$ , в цистеине  $R=CH_2SH$  и т. д. Эти группы способны образовывать водородные или ионные связи, к ним легко присоединяются молекулы воды. Аминокислоты кратко обозначаются первыми буквами своего названия, например лейцин — *leu*, фенилаланин — *phe* и т. п.

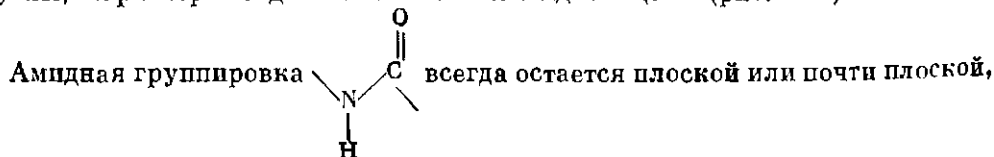
Отрыв одного атома  $H$  от аминогруппы и  $OH$  от карбоксила (с выделением воды) дает возможность остаткам сомкнуться в полипептидную цепь



которая лежит в основе строения белков (рис. 186).

Различают первичную, вторичную, третичную и четвертичную структуры белков. Первичная структура — это химическая формула последовательности аминокислот в цепях. В такой формуле, например в формуле лизоцима (рис. 187), заключена топология белковой молекулы. Буквы уже сложены в фразу. Но этого еще далеко не достаточно для полного описания, ибо цепь, каждое ее звено и боковой радикал определенным образом расположены в трехмерном пространстве.

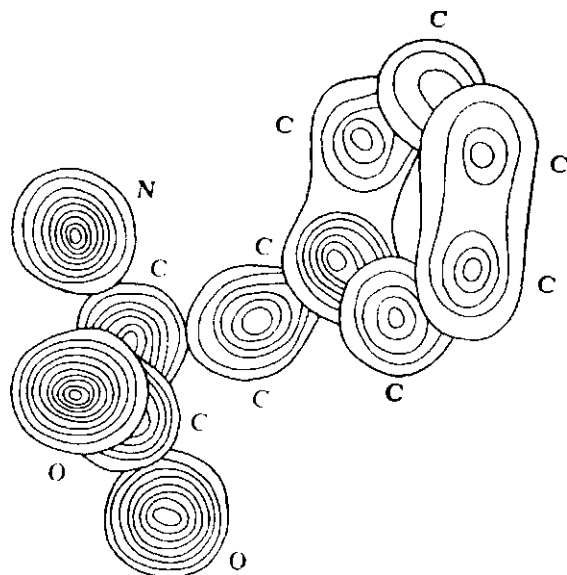
Вторичной структурой белка называют способ свертывания полипептидной цепи в определенную конформацию, стабилизированную водородными связями. На основании рентгенографических определений строения аминокислот и коротких пептидов (рис. 188, 184) установлены «стандартные» длины связей и углы, характерные для звена полипептидной цепи (рис. 186).



поскольку связь  $C-N$  в ней за счет сопряжения не чисто одинарная, а приблизительно полутретьная, и разнообразие конформаций цепей обеспечивается возможностью поворота вокруг одинарных связей  $C-C_\alpha$  на угол  $\psi$  и  $C_\alpha-N$  угол  $\phi$  (рис. 189, а).

Однако эти повороты ограничены взаимодействием атомов боковых радикалов  $R$ , примыкающих к цепи. Эти атомы не могут сблизиться на расстояние, меньшее суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов. Исходя из этого Г. Рамачандран построил конформационную диаграмму допустимых значений  $\psi$  и  $\phi$  для полипептидной цепи (рис. 189, б, в деталях диаграмма различна для разных аминокислотных остатков). Геометрический подход можно заменить энергетическим рассмотрением, используя те или иные потенциалы взаимодействия (5) [см. гл. 1, формула (35)]. Фиксированные значения  $\psi$ ,  $\phi$





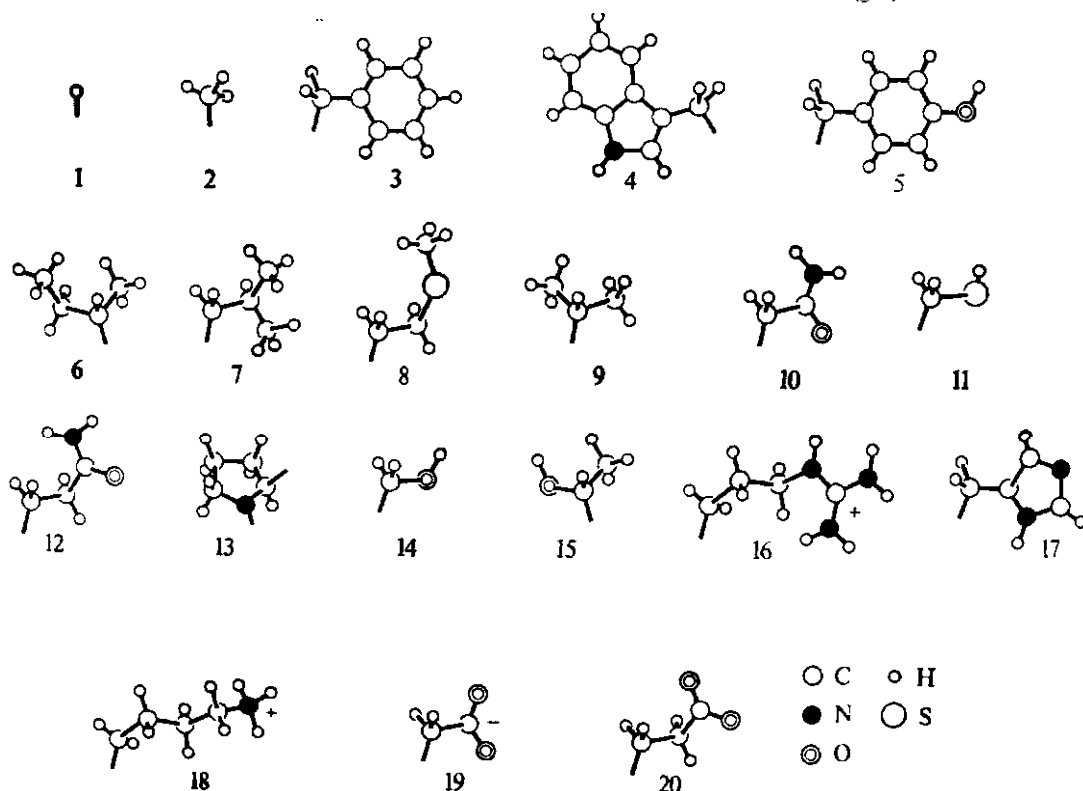
Р и с. 184

Структура молекулы аминокислоты Фенилаланина (Гурская, 1934)

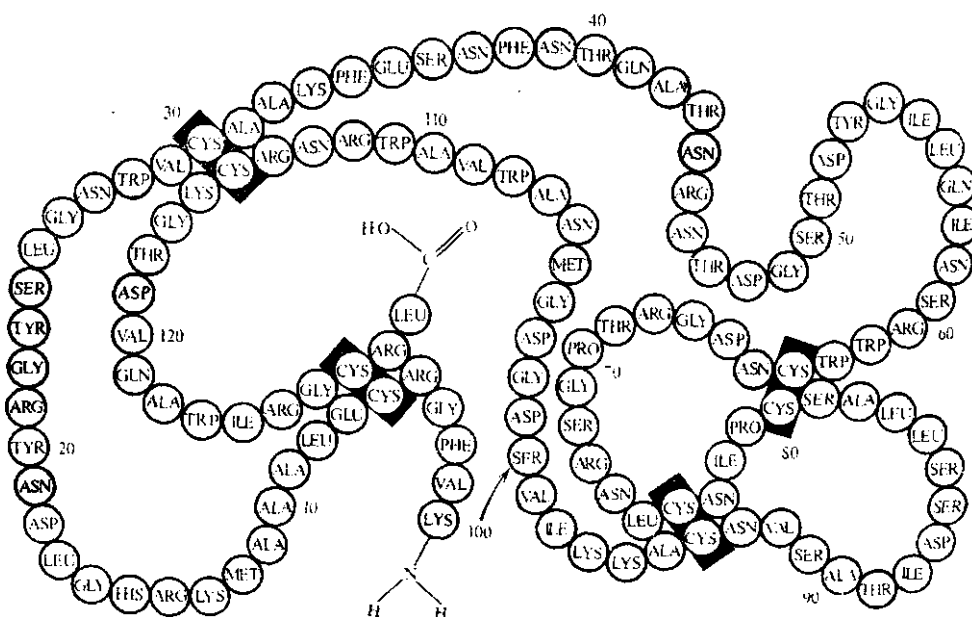
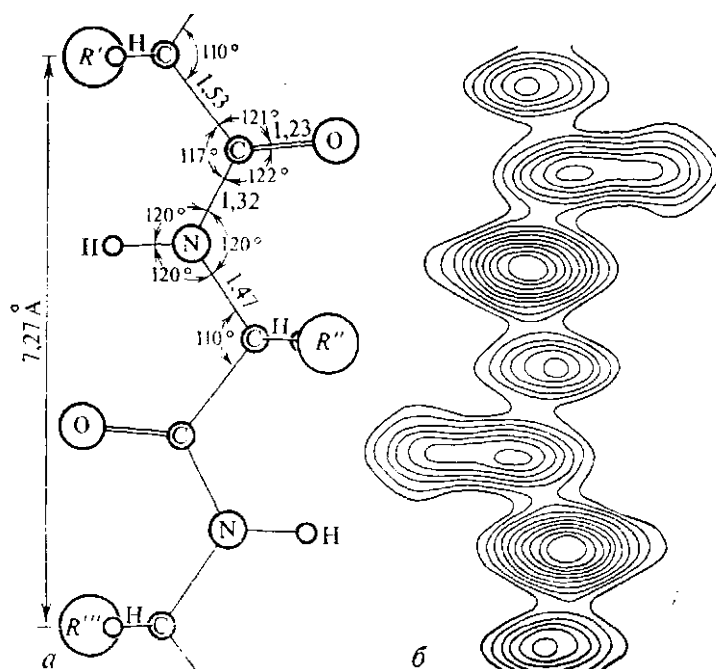
Р и с. 185

Боковые радикалы L-аминокислот

- 1 — глицин (gly);
- 2 — аланин (ala);
- 3 — фенилаланин (phe);
- 4 — триптофан (trp);
- 5 — тирозин (tyr);
- 6 — изолейцин (ile);
- 7 — лейцин (leu);
- 8 — метионин (met);
- 9 — валин (val);
- 10 — аспаргин (asn);
- 11 — цистеин (cys);
- 12 — глутамин (gln);
- 13 — пролин (pro);
- 14 — серин (ser);
- 15 — треонин (thr);
- 16 — аргинин (arg);
- 17 — гистидин (his);
- 18 — лизин (lys);
- 19 — аспарагиновая кислота (asp);
- 20 — глутаминовая кислота (glu)



Р и с. 186.  
Строение полипептидной цепи  
а — стандартные параметры цепи;  
б — проекция Фурье потенциала синтетического полипептида поли-γ-метил L-глутамата (Вайнштейн, Татарникова, 1966)



Р и с. 187  
Первичная структура лизоцима  
Черными прямоугольниками указаны S—S-мостики

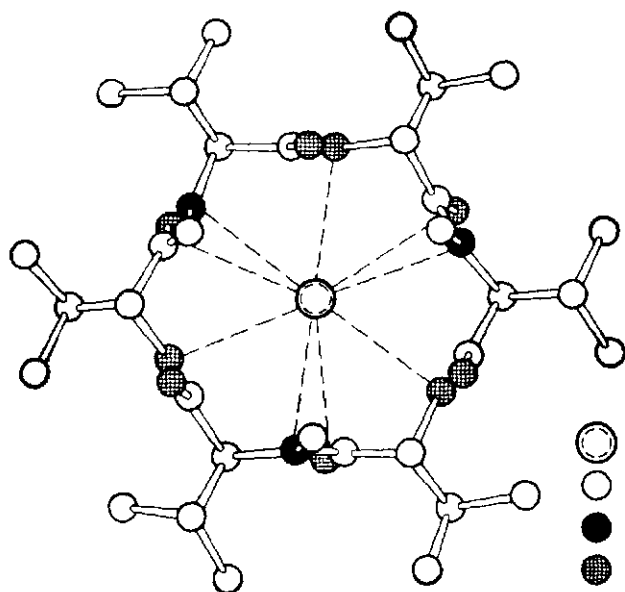


Рис. 188

Строение молекулы циклического депептида зиннапина В

В центре молекулярной плоскости — гантель из двух связанных между собой молекул  $H_2O$  (Tishchenko, Karimov et al, 1976)

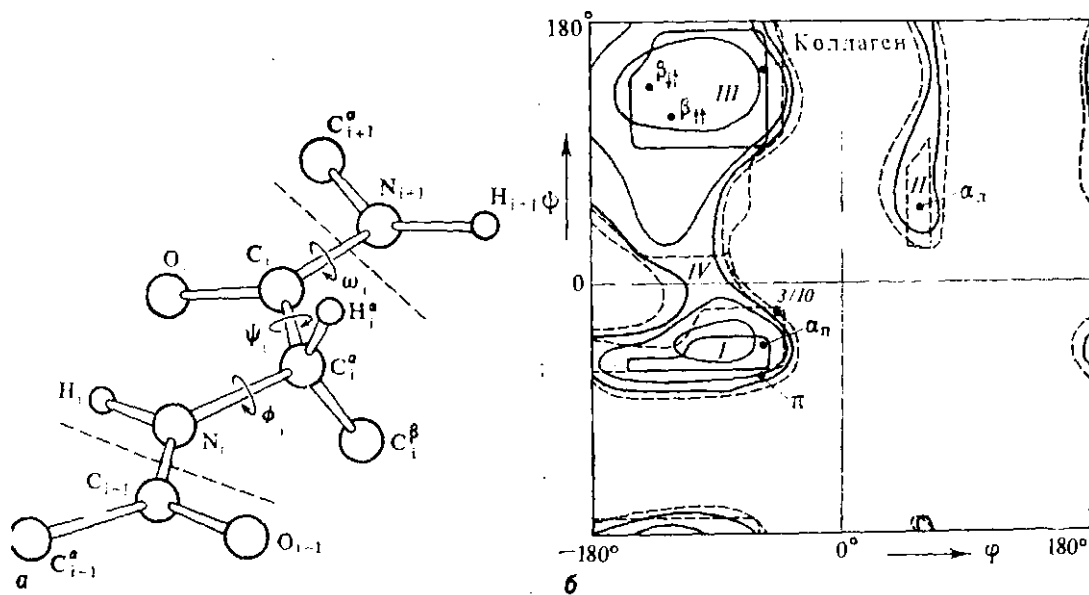


Рис. 189

Углы, задающие конфигурацию полипептидной цепи

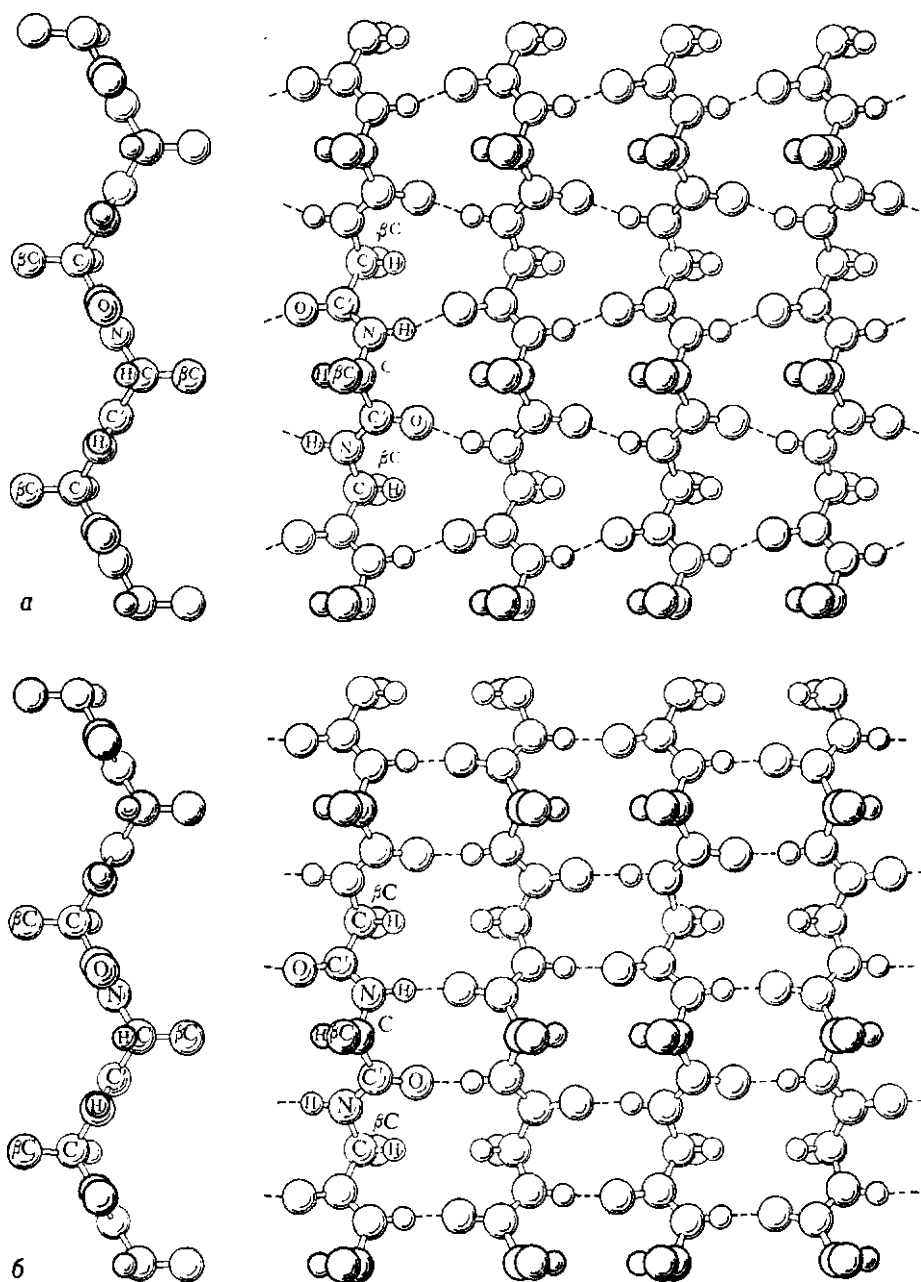
$\alpha$  — углы  $\phi$  и  $\psi$ , определяющие взаимную конфигурацию соседних звеньев полипептидной цепи. Угол  $\omega$  определяет отклонение амидной группы от плоскостности. Боковой радикал R представлен углеродным атомом  $C\beta$ ;  $\phi$  — конформационная диаграмма (Ramachandran, Sasisekharan, 1968). Сплошной жирной линией отмечены участки полностью разрешенных значений  $\phi$  и  $\psi$ , штриховая линия соответствует допустимым конформационным напряжениям. Плавные изолинии получены на основании энергетических расчетов с помощью полуэмпирических потенциалов межатомных взаимодействий. Области I, II — спиральные конформации. Точками отмечены правая и левая  $\alpha$ -спирали,  $\pi$ -спираль с 4,4 остатками на виток,  $3/10$ -спираль с 3 остатками на виток. Область III — растянутые структуры —  $\beta$ -слой и коллаген, которые отмечены точками; IV — промежуточная область

соответствуют некоторой стабильной конформации цепи или ее участка, т. е. определенной вторичной структуре. Наоборот, сложное свертывание цепи можно характеризовать последовательностью углов  $\psi_i$ ,  $\phi_i$  для каждого звена. Существуют два основных типа вторичной структуры: растянутая  $\beta$ -конфигурация и спиральная  $\alpha$ -конфигурация.

В  $\beta$ -конфигурации полипептидные цепи расположены параллельно друг другу и сшиты водородными связями. Полипептидная цепь (11) является полярной — последовательность чередования атомов при следовании вдоль нее в противоположных направлениях различна. В слое, показанном на рис. 190, а (или участке такого слоя), цепи идут в одном направлении, это так называемая параллельная  $\beta$ -структура. Период полностью растянутой цепи равен 7,34 Å, в параллельном же слое для наилучших Н-контактов за счет поворота вокруг  $C_\alpha-N$ - и  $C-C_\alpha$ -связей период уменьшается до 6,5 Å. Расстояние между цепями равно 4,7 Å — это другой период слоя. В антипараллельной  $\beta$ -структуре (рис. 190, б) цепи почти полностью растянуты,  $c = 7,0$  Å, период, перпендикулярный цепям, равен теперь удвоенному расстоянию между ними — около 10 Å, так как перпендикулярно ему чередуются противоположно направленные цепи.  $\beta$ -Структурам соответствует верхний левый участок III конформационной диаграммы, приведенной на рис. 189, б. На рис. 191 показана структура фибрина шелка, образованная из параллельных  $\beta$ -слоев.

Строение другого основного типа вторичной структуры полипептидных цепей —  $\alpha$ -формы — было предсказано Л. Полингом и Р. Кори в 1951 г. на основании данных о стереохимии аминокислот и закономерностях Н-связей. Приходившие в умы исследователей идеи о спиральной структуре полимеров вообще и полипептидных цепей в частности не удавалось совместить с правилами кристаллографической симметрии, согласно которым в кристаллах возможны только целочисленные винтовые оси с  $N = 2, 3, 4, 6$ . Решающим шагом Полинга был отказ от целочисленной симметрии. При этом оказалось возможным построить удовлетворяющую всем конформационным требованиям — приблизительно прямолинейным Н-связям с нормальными расстояниями, хорошим ван-дер-ваальсовым контактам и допустимым углами поворотов — спиральную структуру. Для правой  $\alpha$ -спирали  $\phi = -57^\circ$ ,  $\psi = -47^\circ$ . В ней Н-связи завязаны между NH каждого аминокислотного остатка и атомом O четвертого от него вдоль цепи остатка, так что эти связи приблизительно параллельны оси цепи (рис. 192). Шаг спирали — 5,4 Å, проекция остатка на ось — 1,52 Å. В  $\alpha$ -спирали на 5 оборотов приходится 18 остатков ( $M = 18/5$ ), полный период  $c \simeq 1,5 \cdot 18 = 5,4 \cdot 5 = 27$  Å. «Толщина» спирали — около 10 Å. Существуют близкие к  $\alpha$ -спирали конформации: спираль с  $M = p/q = 3/10$ ,  $\pi$ -спираль (рис. 190). Левая  $\alpha$ -спираль ввиду слишком близких контактов  $C_\beta$ -атомов энергетически менее выгодна и потому не реализуется.

Основные закономерности свертывания полипептидных цепей и два основных типа вторичной структуры наблюдаются уже в простейших веществах белковой природы — синтетических и природных пептидах. Пептиды — это незамкнутые или циклические цепи, в которых число аминокислотных остатков колеблется от 4—6 до нескольких десятков. К ним относятся некоторые антибиотики, например грамицидин С, понофоры — комплексоны, осуществляющие транспорт металлических ионов через биологические мембраны, некоторые гормоны, токсины. На рис. 188 показано строение циклического гексадеспептида эниатина В, внутри кольца которого может размещаться  $H_2O$ .



Р и с. 190

Параллельная (а) и антипараллельная (б)  $\beta$ -структуры

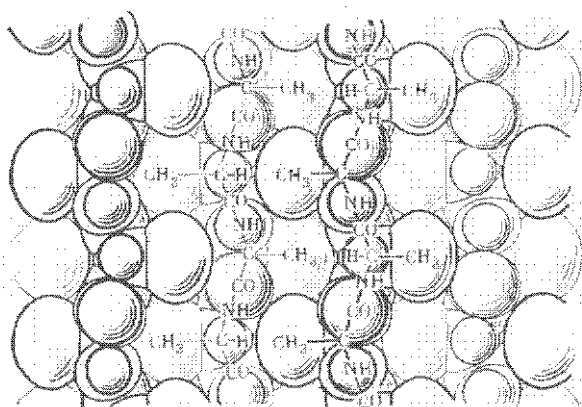


Рис. 191  
Структура фибрина шелка

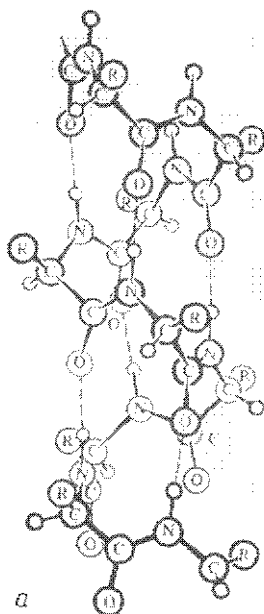
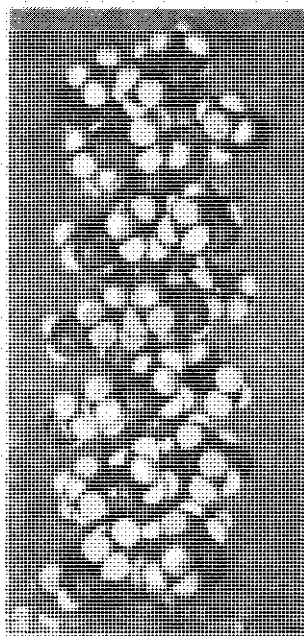


Рис. 193  
Строение правой  $\alpha$ -спирали  
а — схема;  
б — модель структуры синтетического полипептида  
поли- $\gamma$ -метионина  
в  $\alpha$ -форме



Пространственное свертывание полипептидной цепи, обладающей той или иной вторичной структурой, в фиксированную сложную конфигурацию белковой молекулы называют третичной структурой. Другими словами, третичная структура — это конкретное описание пространственной структуры полипептидной цепи в пептидах, глобулярных или фибриллярных белках, с указанием принадлежности тех или иных участков цепи определенной вторичной структуре (если она есть) или нерегулярной конформации. Следующая ступень иерархии — четвертичная структура. Это объединение нескольких субъединиц биологических макромолекул, имеющих фиксированную третичную структуру, обычно такая группировка обладает определенной точечной симметрией (см. ниже рис. 203, а, б; 213). Наконец, можно рассматри-

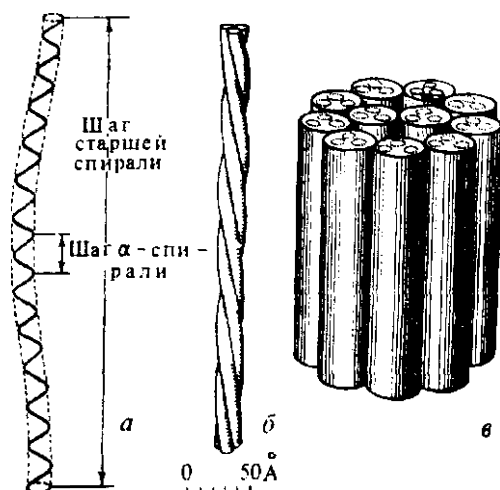


Рис. 193

Схема строения  $\alpha$ -кератинаа — спирализованная  $\alpha$ -спираль;

б — трехрядная субфибрилла;

в — индивидуальная фибрилла  $\alpha$ -кератина, построенная как оплетка двух субфибрилл девятью другими

вать структуру пятого порядка — объединение большого числа молекул (они могут обладать и четвертичной структурой и быть одного или нескольких сортов) в ассоциации типа вирусов, мембран, трубчатых кристаллов и т. п.

Описание структуры биополимеров с разделением ее на первичную (химическую), вторичную, третичную и четвертичную применяют не только к белкам, но также к нуклеиновым кислотам, полисахаридам и некоторым другим классам соединений.

**9.3. Волокнистые белки.** Природные волокна, являющиеся строительным материалом тканей высших животных, — это в основном так называемые волокнистые или фибриллярные белки, а для растений и некоторых организмов — еще и полисахариды. В волокнистых белках число сортов аминокислотных остатков невелико, например в шелке — это глицин и аланин, этими же аминокислотами богат кератин (структурный белок волос, шерсти, рогов, перьев).

Рентгенографическое изучение укладки полипептидных цепей в волокнистых белках, начатое в 30-е годы, выявило две основные их разновидности, названные  $\alpha$ - и  $\beta$ -формами, что позже дало название двум основным типам вторичной структуры. Ценные результаты дало исследование модельных полимеров — синтетических полипептидов, содержащих лишь один тип радикала R. Было установлено, что в  $\beta$ -форме цепи растянуты, поскольку период вдоль оси волокна составлял 6,5—7 Å, расположены параллельно и сшиты друг с другом Н-связями (рис. 190).

Параллельные или антипараллельные цепи в  $\beta$ -белках образуют слой. Симметрия параллельного слоя —  $2_1t$ , антипараллельного —  $2_12_12$ , ось 2 перпендикулярна слою. Наложение слоев в  $\beta$ -структурах волокнистых белков обычно малоупорядочено. Таким образом, сравнительно устойчивой структурной единицей здесь является именно двухмерный слой. Примером волокнистого белка с  $\beta$ -структурой является фиброн шелка (рис. 191).

К  $\alpha$ -белкам относятся  $\alpha$ -кератин, миозин — белок мышц, эпидермин, фибриноген и др. Для них, а также для некоторых синтетических полипептидов характерным является меридиональный рефлекс с  $d \approx 1,5$  Å на текстур-рентгенограммах, долго не поддававшийся интерпретации, пока не был найден  $\alpha$ -спиральный тип вторичной структуры, для которой указанная величина

как раз представляет проекцию винтового смещения одного аминокислотного остатка на ось спирали. Тем самым было установлено строение  $\alpha$ -белков. Интересно отметить, что растяжением некоторых этих белков можно перевести их структуру в  $\beta$ -форму, в которой цепи выпрямляются.

Обладающие вторичной  $\alpha$ -спиральной конформацией цепи образуют в волокнистых белках структуры более высокого порядка. Так, имеет место спирализация осей  $\alpha$ -спиралей в структуре кератина шерсти. Она возникает за счет взаимной упаковки  $\alpha$ -спиралей в четвертичную структуру типа трехпрядного «каната» (рис. 193, б). Трехпрядные «субфибриллы» укладываются в еще более сложно организованные фибриллы (рис. 193, в), так называемую структуру 9 + 2.

Другой, отличный от  $\alpha$  и  $\beta$ , тип вторичной структуры полипептидных цепей реализуется в коллагене — белке соединительной ткани кожи, хрящей (рис. 194). Химическое строение коллагеновой цепи таково, что каждым третьим звеном в ней является остаток глицина, другие, наиболее часто встречающиеся остатки, — это пятичленные кольца пролина или оксипролина. Молекула состоит из трех слабо спирализованных цепей ( $\varphi \approx -70^\circ$ ,  $\psi \approx 150^\circ$ ; рис. 189), спитых друг с другом в единую систему H-связями. Цепи преобразуются друг в друга вращением на  $108^\circ$  и трансляцией на 2,86 Å. Каждая из цепей скручена по левому винту, а их оси — по правому. Период молекулы — 28,6 Å. Ее модель дана на рис. 194. Сложная первичная (химическая) структура коллагена приводит к тому, что в волокнах этого белка существуют сверхпериоды — 85 и 640 Å.

Таким образом, волокнистые белки имеют сложную структурную организацию, подчиняющуюся определенным симметричным и конформационным

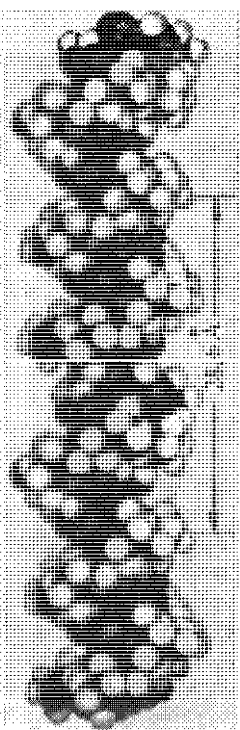
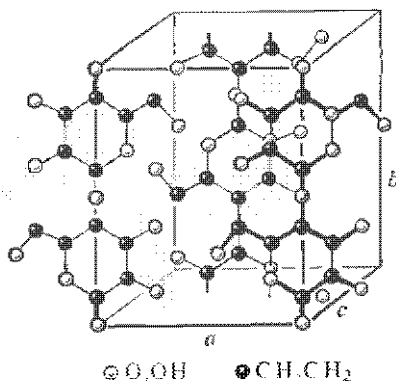


Рис. 194

Модель структуры коллагена

Рис. 195

Структура целлюлозы





закономерностям. В этой организации проявляется и характерная вообще для биологических систем иерархия: небольшое число сортов некоторых структурных единиц образует некоторую единицу следующего порядка сложности и т. д.

Если волокнистые белки представляют собой основной строительный материал большинства тканей животных, то полимеры сахаров — целлюлоза и другие полисахариды — являются таковым для растений, а также и для некоторых животных. Так, например, вещество оболочки тела и суставов насекомых и всех членистоногих — хитин — представляет собой полисахарид. Расположение цепей целлюлозы представлено на рис. 195, фибриллы имеют толщину порядка 100 Å, упаковка цепей в фибрилле может быть в первом приближении описана как паракристаллическая (рис. 168).

**9.4. Глобулярные белки.** Важнейшими биологическими макромолекулами являются молекулы глобулярных белков. В них полипептидная цепочка свернута в компактную глобулу. Многие глобулярные белки являются ферментами, т. е. биологическими катализаторами, осуществляющими неисчислимое количество реакций обмена веществ живой природы. Глобулярные белки выполняют в организмах также функции транспорта малых молекул или электронов, рецепции (восприятия, например, света), защиты (иммунные белки) и ряд других функций.

Если глобулярный белок хорошо очищен, то его, как правило, можно кристаллизовать *in vitro* (рис. 196, а — з, 197, а). Иногда кристаллы образуются и в организме — *in vivo* (рис. 197, б). Электронно-микроскопически можно непосредственно визуализировать регулярную упаковку белковых молекул в кристалле (рис. 198). Кристаллы белков весьма своеобразны — они содержат в промежутках между молекулами маточную жидкость («влажные кристаллы») — и стабильны в равновесии с этой жидкостью или ее парами. Рентгенографически установлено, что часть молекул воды прочно связана с поверхностью белковой молекулы, образуя своего рода «рубашку» (рис. 199). Кристаллы можно высушивать. При этом значительная часть свободной кристаллизационной воды уходит, объем элементарной ячейки уменьшается, кристаллы разупорядочиваются.

Сам факт образования белковых кристаллов, дающих тысячи отражений на рентгенограммах (рис. 200), свидетельствует о тождестве всех гигантских молекул данного белка и паличии у них равновесного фиксированного внутреннего строения.

Взаимодействие между белковыми молекулами в кристалле чрезвычайно сложное, так как на поверхности белка расположены разнообразные полярные остатки, а их электростатическое взаимодействие экранируется молекулами воды. Наличие в растворителе тех или иных ионов, его рН меняют свойства поверхности молекул. Поэтому белковые кристаллы весьма чувствительны к этим факторам и могут образовывать различные полиморфные модификации.

Вследствие слабости связей между белковыми молекулами и свободы их качания во внутрикристаллической маточной жидкости, а также вследствие лабильности структуры самих молекул смещения атомов из положения равновесия и температурные факторы оказываются весьма большими:  $\sqrt{\bar{u}^2} = 0,5 - 1,0$  Å,  $B = 30 - 100$  Å<sup>2</sup>. Это служит причиной быстрого естественного спада интенсивностей: граница дифракционного поля и, следовательно, разрешение в лучших случаях составляет около 1,5 Å, в некоторых белках можно достичь разрешения только 2,5 Å, а в отдельных случаях дифракционное поле содержит только рефлексы низкого разрешения (5—10 Å), что свидетельствует о

значительной разупорядоченности молекул или разупорядоченности их взаимного расположения.

В упаковке молекул глобулярных белков в кристаллах (или субъединиц данной молекулы) иногда наблюдается некристаллографическая симметрия, т. е. локальные элементы симметрии (например, ось 2), не принадлежащие к элементам симметрии группы  $\Phi$  кристалла.

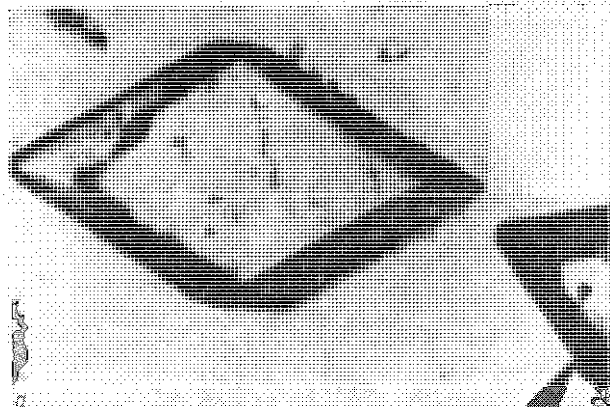


Рис. 187

Кристаллы белков

а — рибонуклеазат

б — микрокристалл гемоглобина, образовавшийся в кровеносном сосуде мыши (Pawcett, 1966)

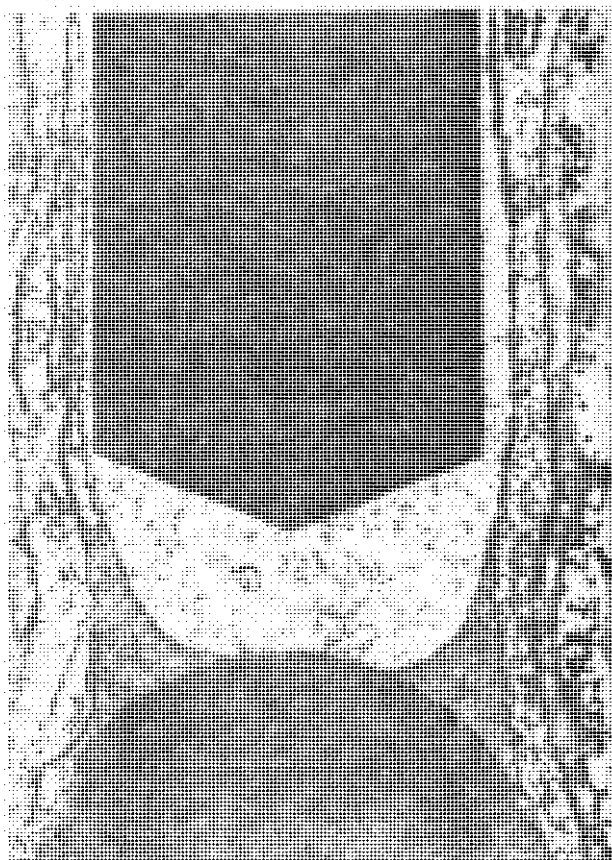


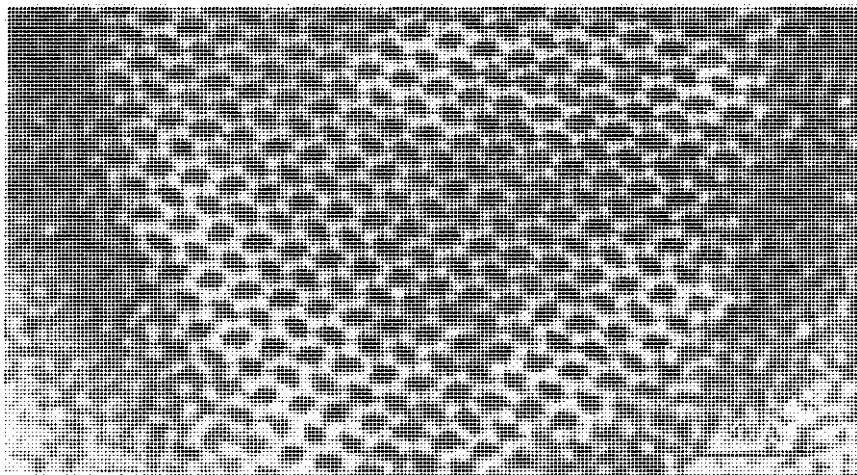
Рис. 188

Электронная микрофотография кристалла ромбической каталазы (В. В. Барыкин)

Для некоторых белков было найдено явление образования плоских мономолекулярных слоев (см. т. 1, рис. 273), а также сходное явление образования труб с мономолекулярными стенками (рис. 201, см. также т. 1, рис. 253), которые обладают спиральной симметрией.

Рентгеноструктурный анализ белковых кристаллов, имеющих громадные элементарные ячейки (табл. 15), весьма сложен и трудоемок, и главной проблемой здесь является определение фаз структурных амплитуд. Она решается путем введения в эти кристаллы и присоединения к белковым молекулам тяжелых атомов в составе небольших органических молекул или неорганических ионов (т. 1, гл. IV, § 7). При этом необходимо, чтобы структура белкового кристалла с такой добавкой не изменилась, т. е. была изоморфной структуре кристалла чистого белка. Интенсивности отражений за счет введения тяжелого атома изменяются. Строя разностные синтезы Паттерсона, можно найти позиции тяжелых атомов и тем самым определить их вклад в фазовый множитель, и далее определить фазы отражений самого белкового кристалла. Дополнительную информацию может дать учет аномального рассеяния на тяжелых атомах. Далее строится синтез Фурье. Синтезы с малым разрешением ( $\sim 5$  Å) дают форму молекулы и ее субъединиц, а также расположение в ней спиральных участков. Синтезы с разрешением  $\sim 2,5$  Å позволяют определить ход цепи и различить аминокислотные остатки, синтезы с разрешением 2 Å и выше — отдельные атомы.

Первыми кристаллическими белками, структура которых была расшифрована, были миоглобин и гемоглобин. Их функция — обратимое связывание молекулы кислорода  $O_2$ . Гемоглобин находится в эритроцитах крови и переносит  $O_2$  в естоке, миоглобин же запасает кислород в мышцах. Молекулярный вес миоглобина около 18 000, он содержит 153 аминокислотных остатка, т. е. приблизительно 1200 атомов, не считая водородных. Элементарная ячейка моноклинная:  $a = 64,6$ ,  $b = 31,1$ ,  $c = 34,8$  Å,  $\beta = 105,5^\circ$ , пространственная группа  $P2_1$ ,  $Z = 2$  (Kendrew, 1963). Синтез Фурье при разрешении 6 Å дал следование полипептидной цепи (рис. 202, а), при разрешении 1,4 Å (в него вошло около 25 000 рефлексов) — расположение всех атомов (рис. 202, в). Молекула миоглобина, как и некоторые другие белки, содержит присоединенную к полипептидной цепи так называемую простетическую группировку. В данном случае ею является плоская молекула типа пор-



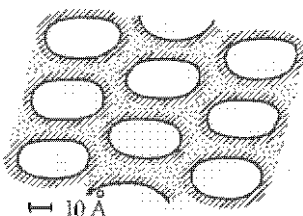


Рис. 199

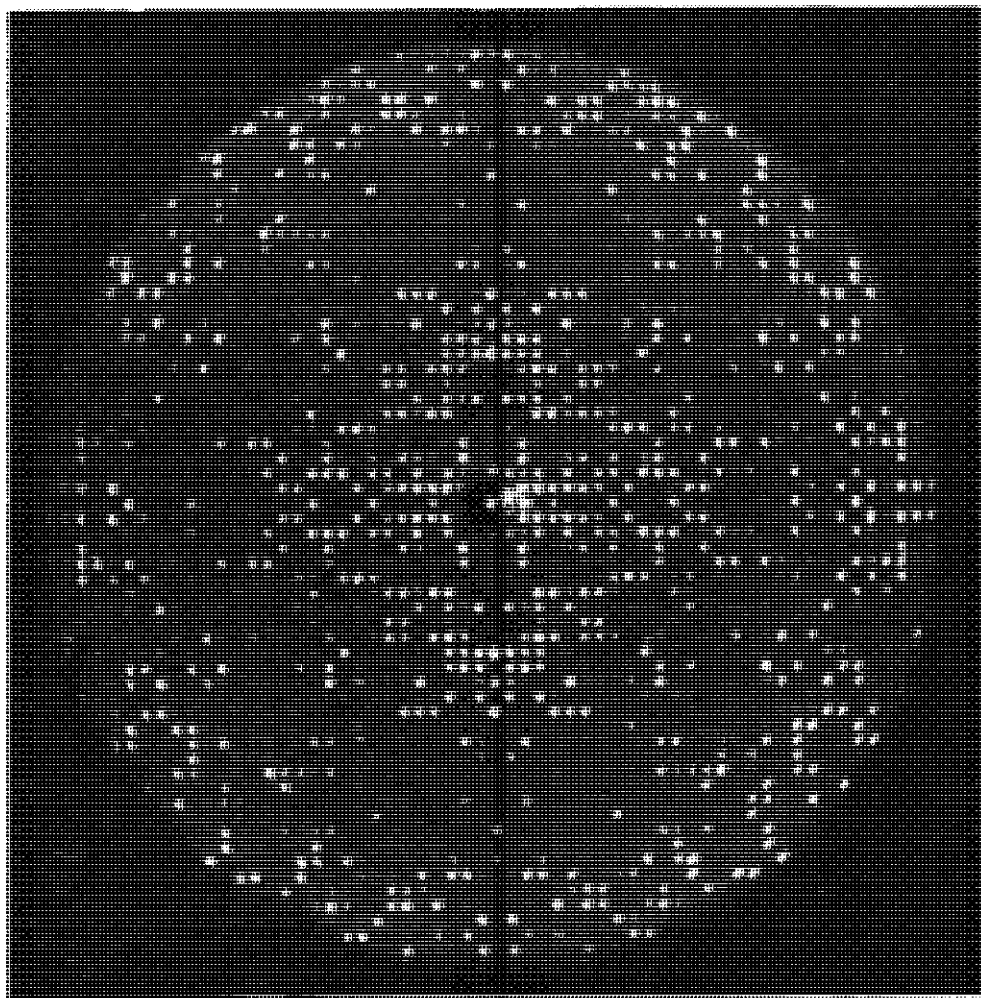
Схема строения кристалла глобулярного белка

К молекуле белка примыкает слой связанных с ней молекул воды (заштриховано), молекулы раствора показаны точками

Рис. 200

Рентгенограмма белка аспараттрансаминазы

фиршина — гем, в центре которого расположен атом железа, к которому и присоединяется молекула  $O_2$ . Модель структуры миоглобина дана на рис. 202, б. Большая часть его полипептидной цепочки (75 %) спирализована. Молекула гемоглобина (молекулярный вес 64 000) построена из четырех субъединиц (рис. 203, а — е), каждая из которых по своей третичной структуре оказалась подобной молекуле миоглобина (Perutz, 1969). В результате исследования нескольких белков этого типа было установлено, что «миоглобиновый» тип свертывания полипептидной цепи выдерживается во всех них. На рис. 204, а, б приведена схема структур миоглобина и растительного леггемоглобина. Несмотря на то, что эти белки сильно различаются по первичной структуре и эволюционно весьма далеки друг от друга (общий их предок существовал приблизительно 1,5 млрд. лет



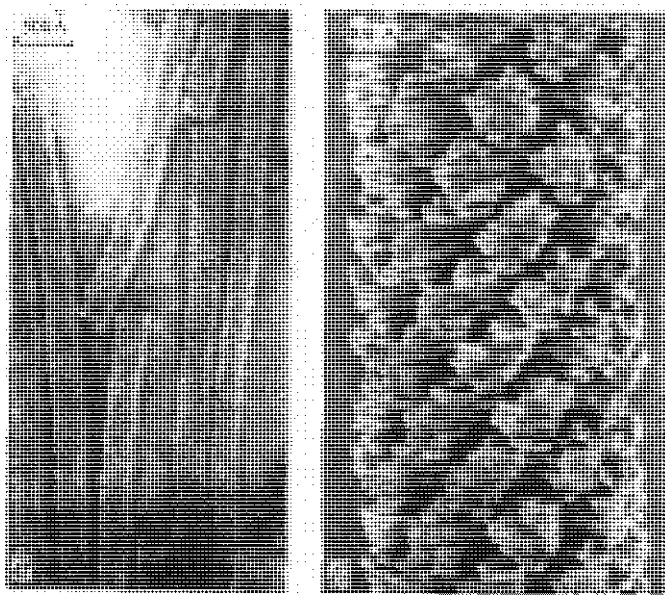


Рис. 201

Трубчатые кристаллы из-  
тазаны из печени быка

а — электронно-микроскопи-  
ческий снимок;

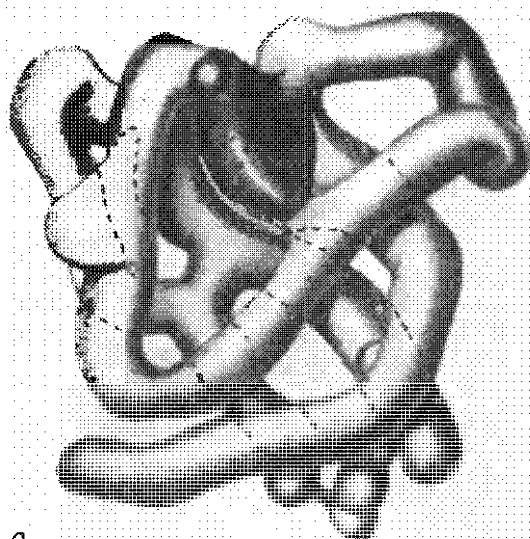
б — модель упаковки моле-  
кул изотазана в стенке  
трубы, полученная мето-  
дом трехмерной рекон-  
струкции (Нарыкин,  
Вайнштейн и др., 1979)

назад), третичная структура их различается лишь в деталях. На рис. 205 показано строение молекулы легкого гемоглобина, установленное на основании рентгенографических данных с разрешением 2 Å. Структура легкого гемоглобина отличается от структуры глобина тем, что гемовый карман у нее со стороны дистального гистидина имеет большой размер. Это позволяет легкого гемоглобину связывать такие лиганды, как углекислая или никотиновая кислота, и объясняет его высокое сродство к кислороду.

Рассмотрим строение некоторых других белков и общие принципы их организации.

Свертывание полипептидной цепи задается последовательным расположением ее звеньев. Допустимые повороты на углы  $\phi$  вокруг  $C_\alpha-N$ -связи и  $\psi$  вокруг  $C-C_\alpha$ -связи определяются конформационной диаграммой (рис. 189, б). Маленький радикал, например глицин ( $R = H$ ), дает большой интервал разрешенных углов  $\phi$ ,  $\psi$ , более крупные, например триптофан, пирролидин, уменьшают. Разрешенных областей для тех или иных  $R$  несколько и в их пределах возможны различные значения  $\phi$  и  $\psi$ . Поэтому для полипептидной цепи, число звеньев которой в глобулярных белках составляет сотни, допустимо громадное количество конформаций. Если принять, что каждое звено относительно соседнего может занять всего 2 угловых положения, каждое из которых характеризуется двумя углами, то для  $n$  звеньев число конформаций цепи равно  $\sim 2^n$ .

Однако все молекулы данного белка с определенной, присущей ему, первичной структурой абсолютно идентичны, т. е. в действительности реализуется единственная конформация. Эта конформация в данных термодинамических условиях и в данной среде (т. е. в условиях клетки) возникает сама, она является для этой среды равновесной. Другими словами, биологическая молекула строится по принципу самоорганизации. В этом термине нет никакого специфического биологического содержания: ведь и образование кристаллов — это по сути дела самоорганизация, и в случае самосвертыва-



Р и с. 262

Молекула миоглобина

и — трехмерный синтез

Фурье с разрешением 6 Å.

Показаны области высоких значений электронной плотности, соответствующие  $\alpha$ -спиралям;

с — третичная структура.

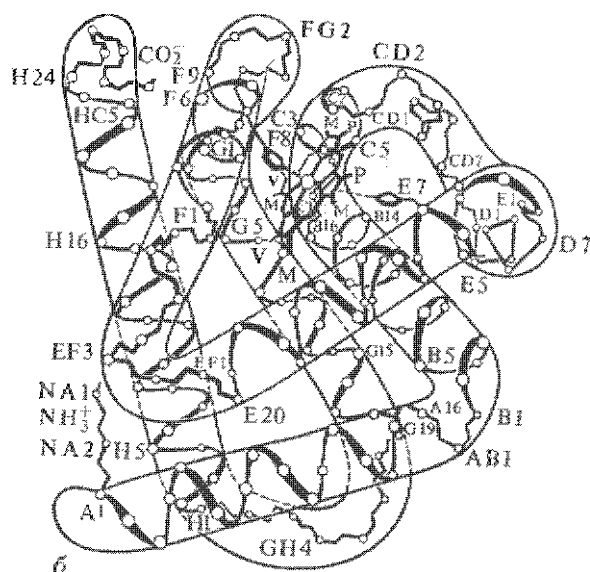
Дано расположение  $C_{\alpha}$  атомов аминокислотных остатков в полипептидной цепи, видна ее спиральность. А — В —

$\alpha$ -спирали, цифры — номера остатков и спирали, пары букв — межспиральные переходы.

Гемогруппа и взаимодействующие с ней боковые группы гистидинов E7 и F8 представлены полностью;

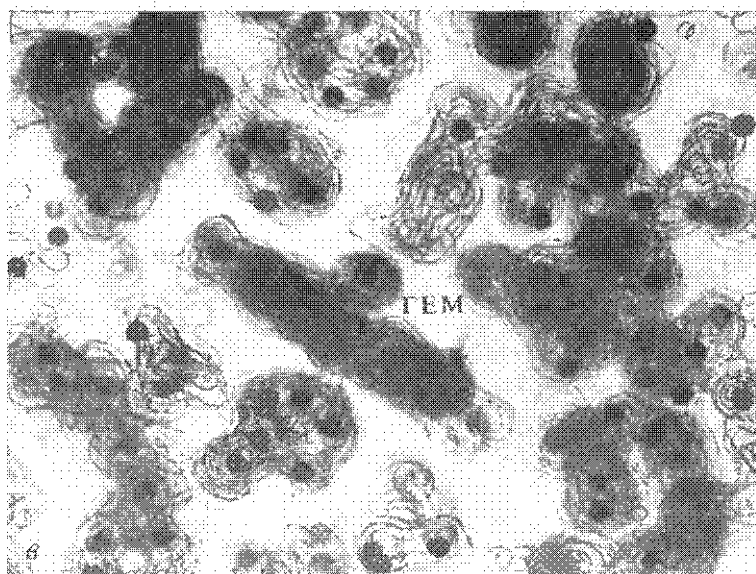
и — участки синтеза Фурье

миоглобина с разрешением 1,4 Å в районе гема. Слева сверху проецируется  $\alpha$ -спиральный участок вдоль оси спирали, справа — перпендикулярно оси



ния полипептидной цепочки процесс только количественно намного сложнее.

Переходы нить  $\leftrightarrow$  спираль  $\leftrightarrow$  неупорядоченная глобула в растворе хорошо известны в физико-химии полимеров, однако в случае белков нужно объяснить именно уникальность и определенность возникающей структуры глобулы. Другими словами, если аналогично рис. 189 пообразить себе изоэнергетическую поверхность в пространстве приблизительно  $2^{18}$  измерений ( $n$  — число звеньев), то на ней есть некий глобальный минимум, как раз и соответствующий



ний конформации белковой глобулы. Разрушение, денатурация, белковой молекулы — это переход ее под действием тех или иных факторов (например, тепла) в другую конформацию, при которой она уже не способна выполнять свою биологическую функцию.

Какие же факторы определяют возникновение равновесной конформации в разрешенных интервалах углов  $\psi$ ,  $\phi$  для всех звеньев? Один из них — это возможность завызывания водородных связей, стабилизирующих  $\alpha$ - или  $\beta$ -структуры. Исследования модельных полипептидов, а также анализ стрессных молекул, уже определенных рентгенографически, позволили установить, что некоторые аминокислотные остатки хорошо ложатся в  $\alpha$ -спираль и способствуют ее образованию (аланин, лейцин, лизин, метионин, тирозин); другие остатки, часто содержащие крупные радикалы (валин, изолейцин, цистеин, серин, треонин), являются антиспиральными, третьи (пролин, гистидин) — характерны для изломов  $\alpha$ -спиралей. Однако все эти закономерности являются статистическими и на их основе нельзя делать полностью достоверных заключений.

Важным организующим фактором в образовании белковой глобулы является взаимодействие радикалов цепочки с растворителем — водой. Установлена тенденция к собиранию неполярных (гидрофобных) остатков внутри молекулы, где они притягиваются друг к другу ван-дер-ваальсовыми силами, а полярных — на поверхности глобулы, так что они контактируют с молекулами воды (подобно схеме рис. 183, б). Образование белковой глобулы соответствует достижению минимума свободной энергии и увеличению энтропии в системе глобула + вода, а не в молекуле как таковой. Существуют гипотезы, что образование глобулы идет поэтапно, сначала цепь собирается в более стабильные участки, например  $\alpha$ -спиральные сегменты, а эти сегменты уже затем складываются в глобулу.

Белки, близкие по функции, оказываются тем не менее очень сильно различными по химической (первичной) структуре: в белках многоглобин-гемоглобинового типа число замещающих друг друга на соответствующих

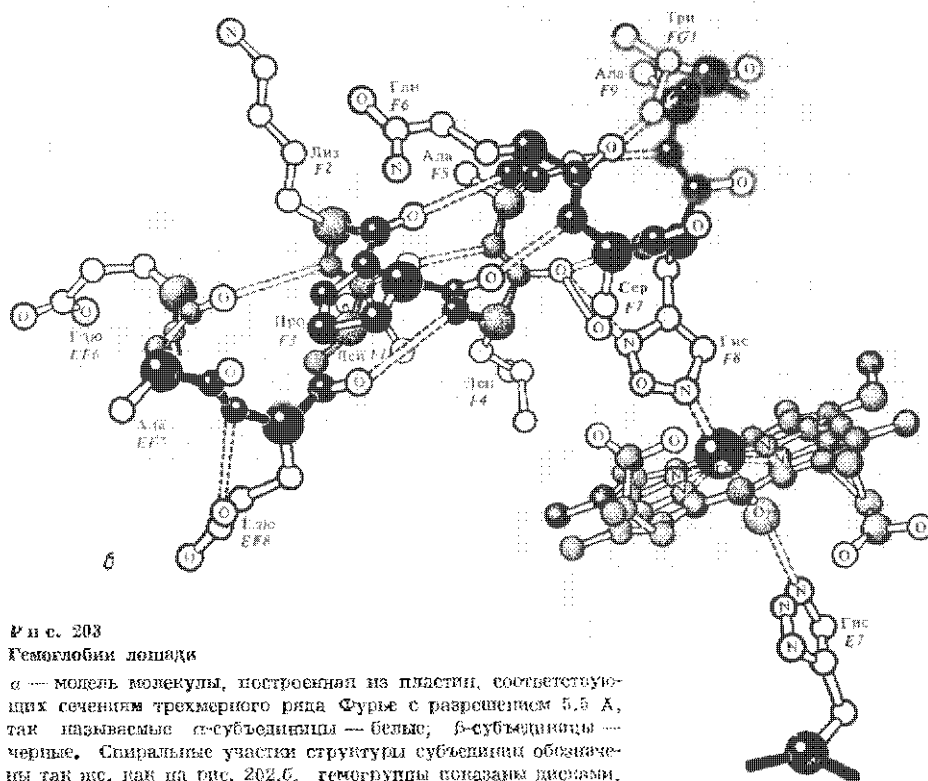
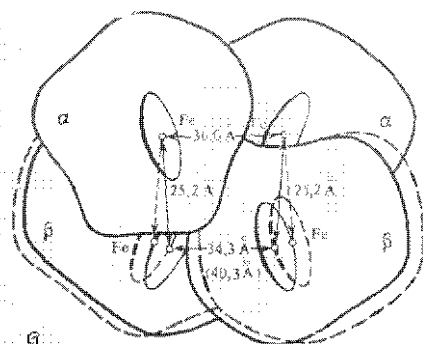
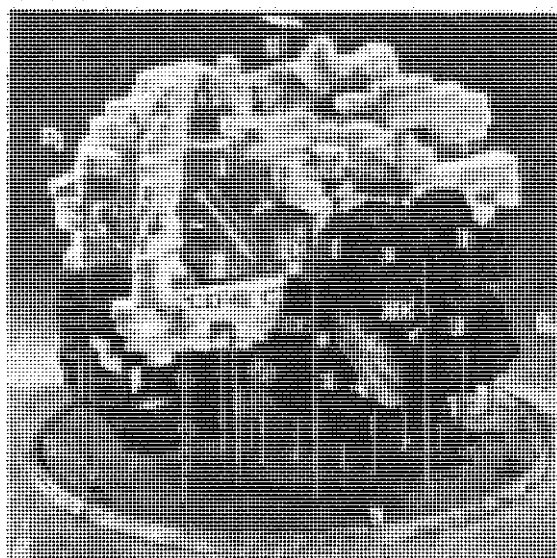
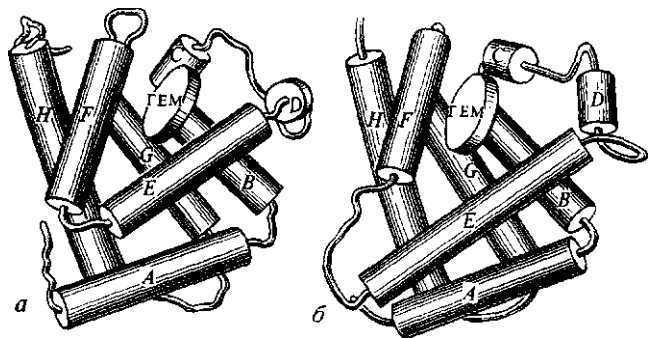


Рис. 203

Гемоглобин лошади

*a* — модель молекулы, построенная из пластин, соответствующих сечениям трехмерного ряда Фурье с разрешением 5,5 Å, так называемые  $\alpha$ -субъединицы — белые;  $\beta$ -субъединицы — черные. Спиральные участки структуры субъединиц обозначены так же, как на рис. 202, *b*, гемогруппы показаны дисками (Deutz, 1965); *б* — участок молекулы около гемогруппы; *в* — схема изменения четвертичной структуры молекулы гемоглобина. При процессе оксигенации  $\beta$ -субъединицы сближаются





Р и с. 204

Сравнение третичной структуры молекул миоглобина (а) и леггемоглобина (б). Стержни —  $\alpha$ -спирали

участках цепи радикалов достигает 60—90% общего их количества, а неизменными в последовательности всей совокупности этих белков оказываются всего три аминокислотных остатка. При этом удивительным оказывается факт близости третичной структуры (см., например, рис. 204). Это показывает, что в возникновении определенной третичной структуры значение имеет не столько индивидуальность тех или иных  $R$  в цепи, сколько их инвариантные признаки, и в первую очередь полярность или неполярность. Например, установлено, что в поддержании нативной третичной структуры типа миоглобина основную роль играют около 30 неполярных остатков, образующих гидрофобное ядро молекулы, и в различных белках этого семейства заменяющие друг друга в цепи остатки на этих местах всегда являются неполярными.

Такого же рода неполярное ядро существует и в цитохромах — белках, осуществляющих транспорт электронов в энергетической системе клеток (рис. 206). Как видно из этого рисунка, гидрофобные остатки концентрируются в основном внутри молекулы, гидрофильные — на ее поверхности.

Гомология (сходство) структур белков, более или менее близких по функции, наблюдается у ряда других ферментов, например, у семейства трипсина — химотрипсина (рис. 207, а). При этом не имеющие почти никакой корреляции по первичной структуре белки обладают, как оказывается, весьма близкими по строению участками. Так, дегидрогеназы, фосфоглицераткиназа и некоторые другие белки (рис. 208, а—е) имеют сходный по строению нуклеотид — связывающий домен. Такие структурные домены, растерявшие в ходе эволюции сходство по первичной структуре, но оказавшиеся стабильными по пространственному строению, по-видимому, могут играть в кристаллографии и биохимии белков роль, в какой-то мере сходную с ролью стандартных радикалов (например, типа кремнекислородных) в неорганической и органической кристаллохимии. В то же время близкие по функциям белки, например протеазы, к которым принадлежит семейство трипсина — химотрипсина (рис. 207, а), не все гомологичны — иную конструкцию имеют карбоксипептидаза (рис. 207, б), пепсин (рис. 207, в), хотя имеется некоторая аналогия в структуре активного центра.

К 1978 г. число глобулярных белков, исследованных до разрешения третичной структуры, составило более ста.

В результате анализа хода полипептидной цепи в многочисленных глобулярных белках был выяснен ряд закономерностей формирования  $\alpha$ - и  $\beta$ -участков в их структуре и их взаимного расположения.  $\beta$ -Структура может образовываться как простым перегибом цепи — структура «шпильки» (рис. 209, а), так и путем сшивания участков цепи, не идущих последовательно

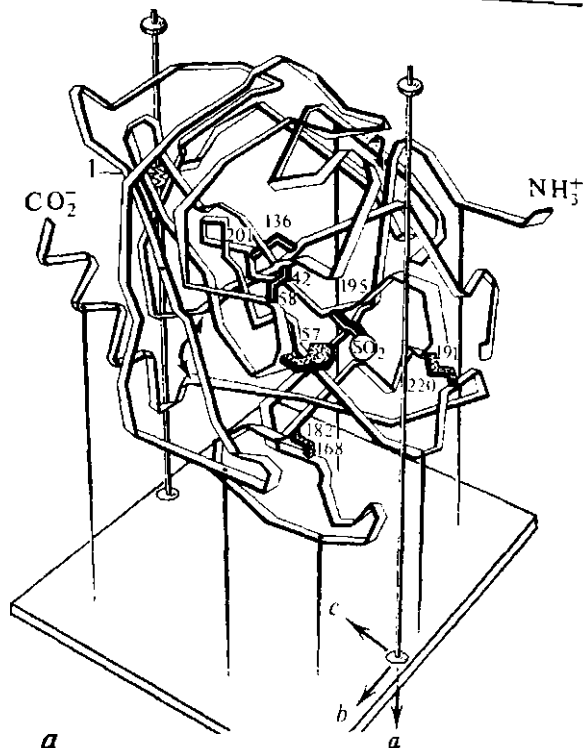


Рис. 207

Структура белковых молекул  
протеолитических ферментов  
(протеаз)

- а — химотрипсин (такова же  
структура трипсина,  
эластазы) (Blow, Steitz,  
1970);  
б — карбоксипептидаза  
(Lipscomb, 1970);  
в — пепсин. Стрелки —  
участки  $\beta$ -структуры.  
Молекула построена из  
двух близких по струк-  
туре доменов (Андреева,  
Федоров и др., 1978)

друг за другом, т. е. разделенных участками с нерегулярной конформацией или  $\alpha$ -спиралями — структура «параллельной шпильки» (рис. 209, б). Комбинации вариантов такого типа позволяют описать все топологические различия  $\beta$ -слои, наблюдаемые в глобулярных белках. Некоторые из этих структур показаны на рис. 209, в. Если  $\beta$ -структура образована несколькими параллельно (антипараллельно) идущими цепями, то плоскость ее обычно скручивается наподобие пропеллера, а иногда наблюдаются скрученные цилиндрические конфигурации, симметрия которых сходна с орнаментами на древних предметах быта (рис. 209, г).

Если рассматривать структуры глобулярных белков с точки зрения наличия в них  $\alpha$ - и  $\beta$ -областей и их взаимного расположения, то можно выделить четыре их основных типа (Levitt, Chotia, 1976). Первый из них — это  $\alpha$ -белки, состоящие из  $\alpha$ -спиралей, соединенных участками цепи в нерегулярной конформации (рис. 209, д). Примерами таких белков являются глобины, гемоглобин — в них обычно есть два слоя  $\alpha$ -спиралей. Второй — это  $\beta$ -белки, в которых нет или почти нет  $\alpha$ -спиралей, например рубредоксин, химотрипсин — в них обычно есть два  $\beta$ -слоя. Белки, в которых наблюдаются оба главных типа вторичной структуры, можно разделить на два типа. Один из них — это  $(\alpha + \beta)$ -белки, в которых  $\alpha$ - и  $\beta$ -области перемешаны, например рибонуклеаза, термолизин — чаще всего они также «двухслойные». В  $\alpha/\beta$ -белках  $\alpha$ - и  $\beta$ -области пространственно разделены друг другом, эти более сложные и большие по размерам белки, обычно «трехслойные» — в них чаще всего наблюдается сэндвичевая  $\alpha\beta\alpha$ -структура:  $\beta$ -слой прикрыт с обеих сторон  $\alpha$ -слоями (аденилаткиназа, карбоксипептидаза), но возможны и другие варианты (например, триозофосфатизомераза — рис. 209, е). В этих белках, так же как и в  $\beta$ -, и в  $(\alpha + \beta)$ -белках, глобула иногда подразделяется на два отчетливо различимых домена, например  $(\alpha\beta\alpha)$  ( $\alpha\beta$ ) в глицеральдегид-фосфатизомеразе.

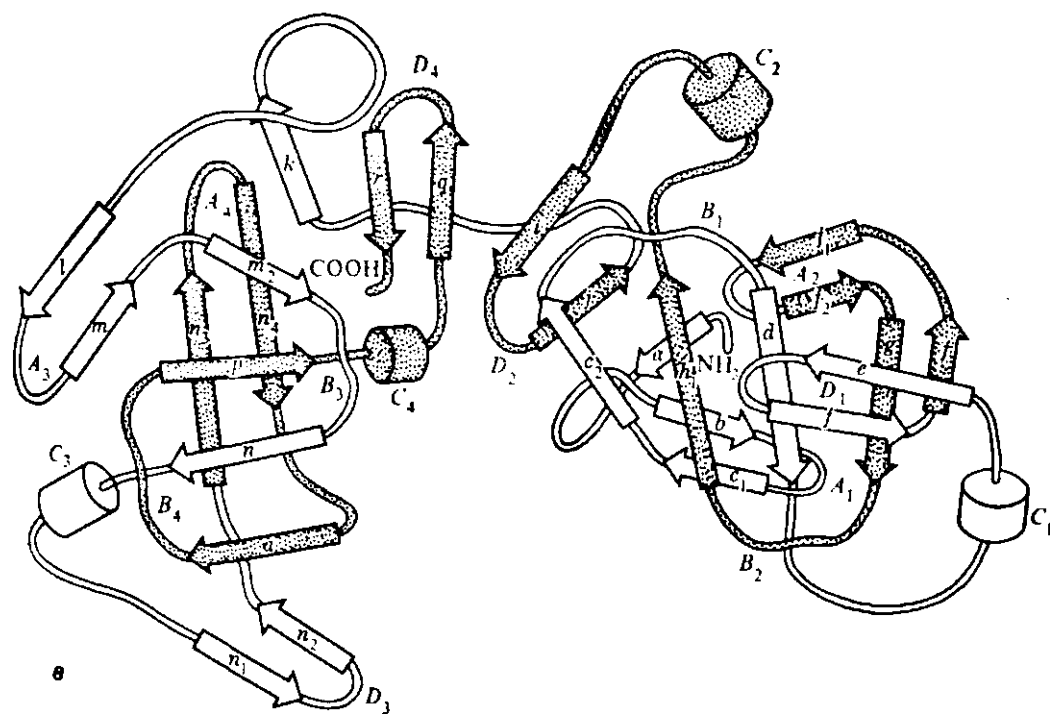
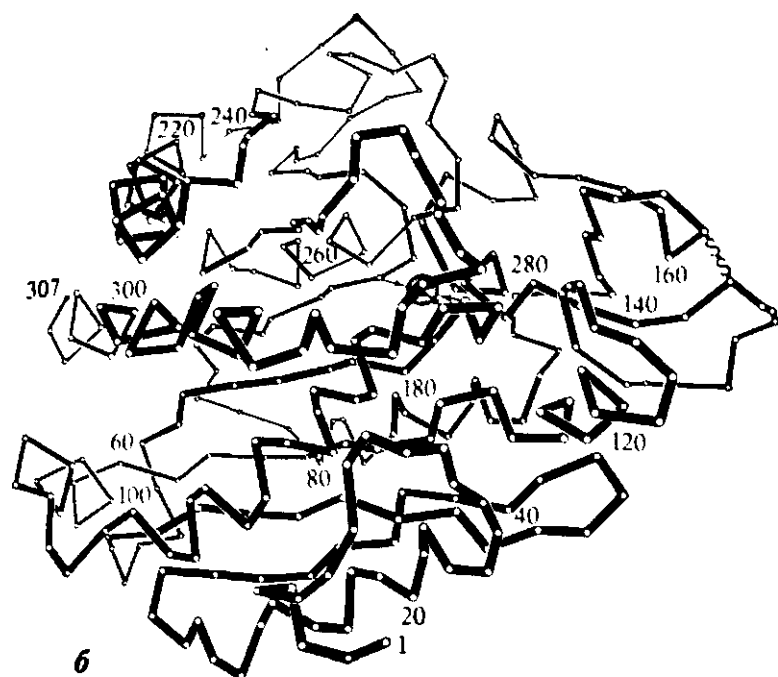
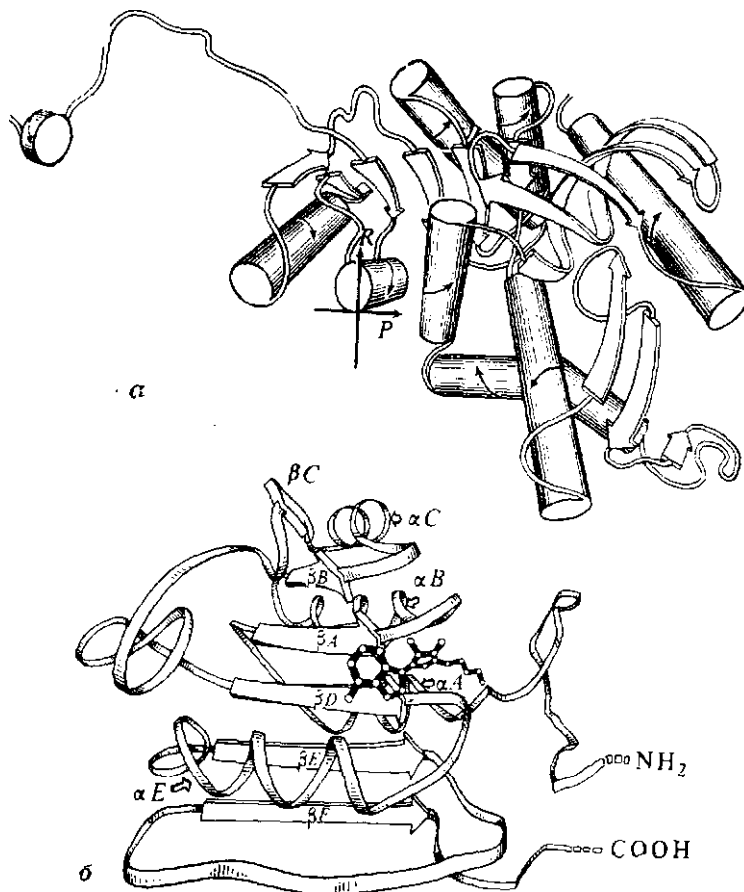


Рис. 208

Белки с нуклеотид-связывающими (NAD) доменами

- а — схема строения молекулы лактатдегидрогеназы, состоящей из двух доменов, один из которых — нуклеотидсвязывающий. Четыре таких молекулы образуют тетрамер этого белка (Adams, Buehner et al., 1972);
- б — строение структурного домена дегидрогеназы (он встречается в лактатдегидрогеназе, алкогольдегидрогеназе и других белках этого типа);  $\alpha$ -спирали окружают  $\beta$ -слой, показанный стрелками. В центре — молекула кофермента, ниже справа — молекула субстрата (Liljas, Rossmann, 1974);
- в — схема структуры фосфолипидкиназы, состоящей из двух доменов, левый из которых связывает нуклеотид. Цилиндры —  $\alpha$ -спирали (пронумерованы), плоские стрелки —  $\beta$ -структура (обозначены буквами)



В настоящее время на основе тех или иных теоретических расчетов, учета водородных и гидрофобных взаимодействий, расчета конформаций простых пептидов, рассмотрения эмпирических закономерностей связи первичной и третичной структур делаются попытки предсказания структуры белковых молекул. Огромная трудность этой задачи не позволила пока достигнуть успехов в предсказании третичной структуры в целом, однако имеются алгоритмы, позволяющие с точностью  $\sim 80-90\%$  предсказывать вторичную структуру, т. е. локализацию вдоль цепи  $\alpha$ -спиралей и  $\beta$ -структур (рис. 210).

Сложнейшая пространственная конструкция белковых молекул предназначена для выполнения конкретных биологических функций. Для большинства глобулярных белков, как было сказано выше, такой функцией является ферментативная, т. е. функция осуществления определенных химических реакций, например расщепления тех или иных связей либо, наоборот, соединения друг с другом некоторых молекул, переноса молекул, радикалов или электронов и т. п. Эти реакции весьма избирательны и идут с большими скоростями, некоторые из них ускоряются ферментами в  $10^3 - 10^6$  раз. Реакция происходит на определенном участке поверхности — в ее активном центре.

В качестве примера рассмотрим строение и функцию лизоцима. Находясь в тканях многих животных и растений, этот белок выполняет в них защитную



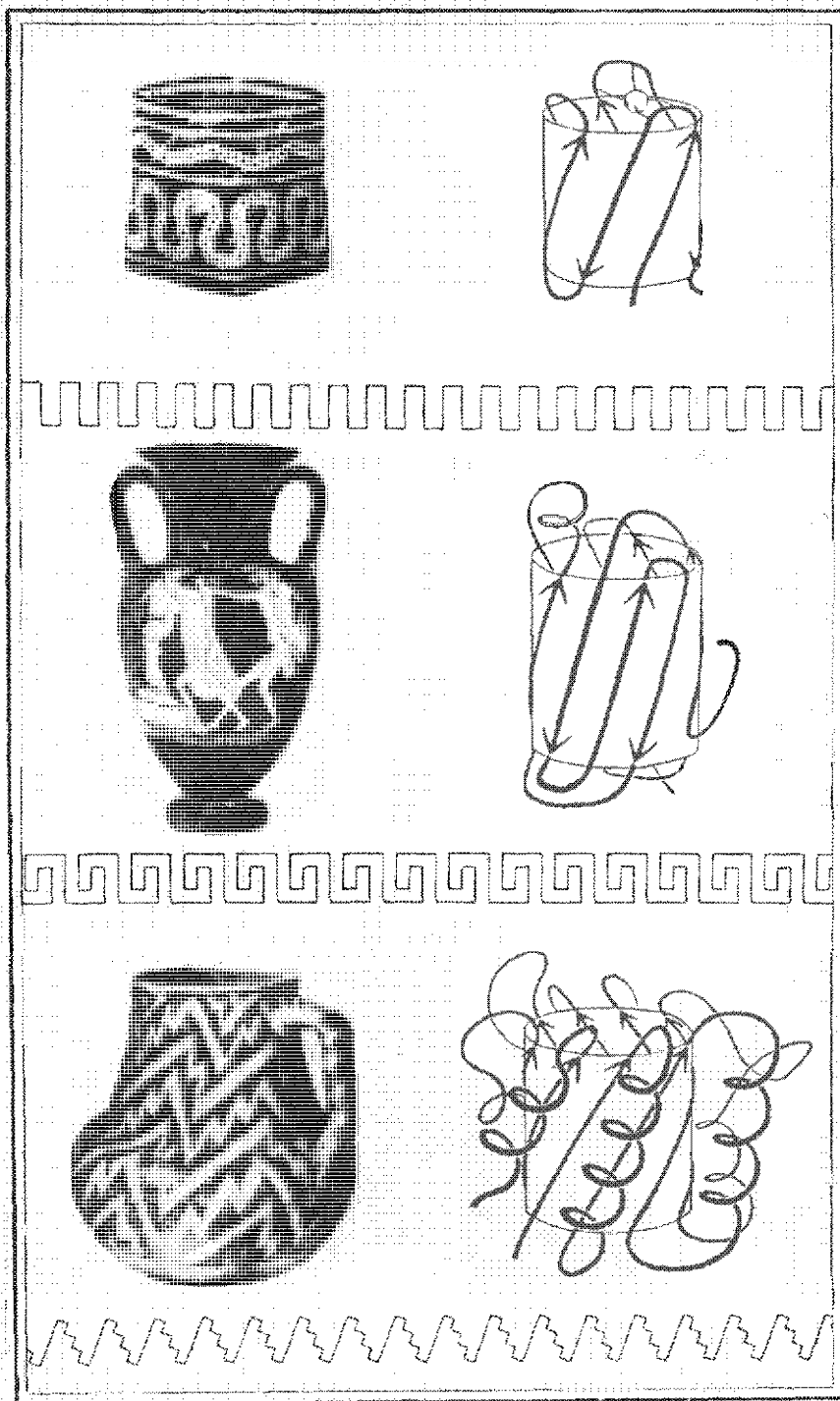


Рис. 299 (продолжение)

е — геометрические мотивы в цилиндрических  $\beta$ -слоях и сравнение их с орнаментами на древних предметах быта. Верх —  $\beta$ -слой в рубродонине, середине — в проальбумине, низ —  $\beta$ -слой нагретый  $\alpha$ -спиралью в тризофосфатизомеразе (Richardson, 1977).

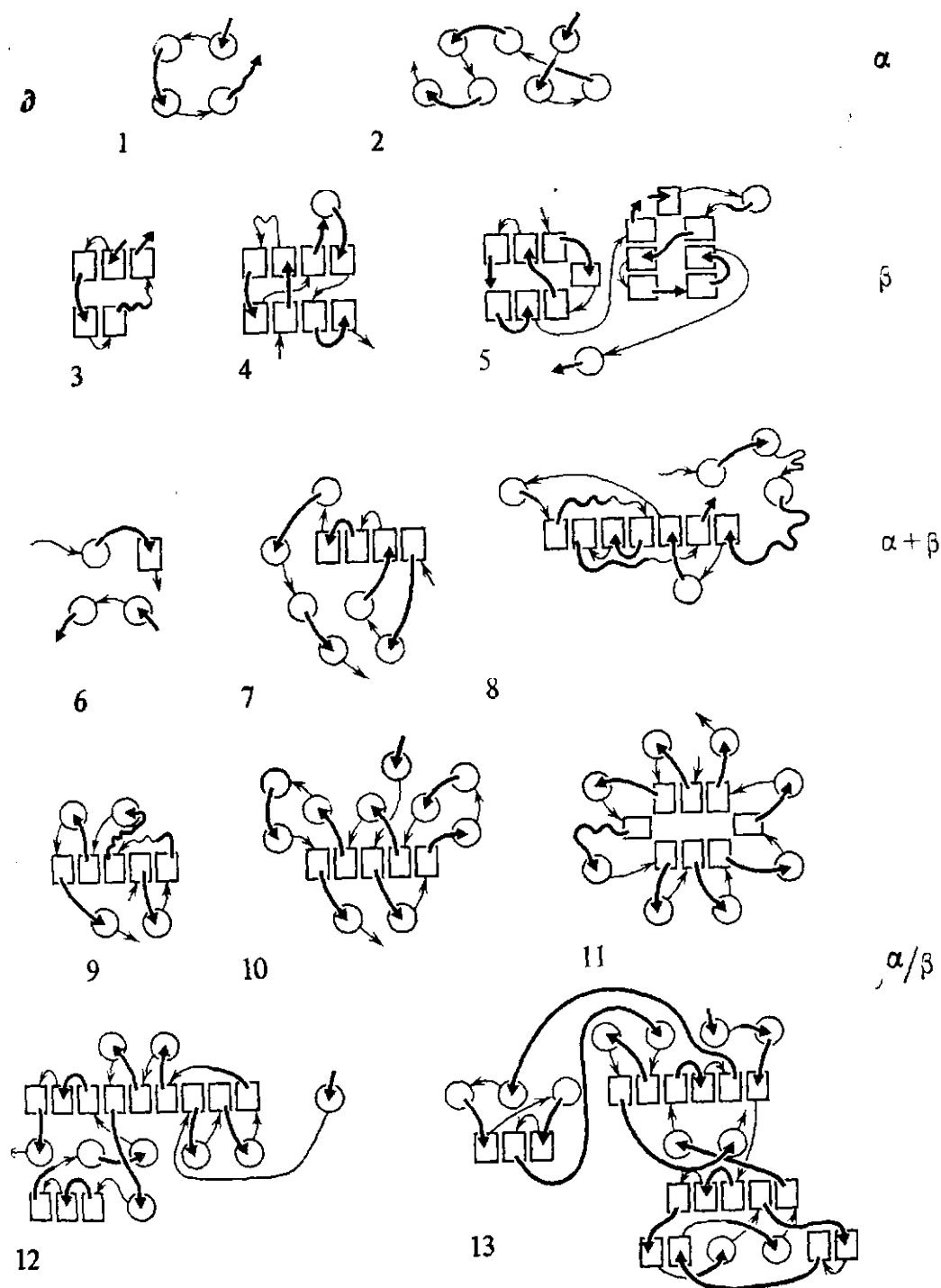


Рис. 209 (окончание)

$\alpha$  — примеры топологически различных вариантов упаковки  $\alpha$ -спиралей (кружки) и  $\beta$ -цепей (квадраты) в глобулярных белках (оси  $\alpha$ -спиралей не обязательно параллельны друг другу и  $\beta$ -цепям):  $\alpha$ -белки: 1 — гемоглобин, 2 — миоглобин;  $\beta$ -белки: 3 — рубредоксин, 4 — преальбумин, 5 — хлорофитин; ( $\alpha + \beta$ )-белки: 6 — инсулин, 7 — лизоцим, 8 — папаин;  $\alpha/\beta$ -белки: 9 — флаводоксин, 10 — аденилаткиназа, 11 — трифосфатизомераза, 12 — лактатдегидрогеназа, 13 — гексокиназа (Levitt, Chothia, 1976)

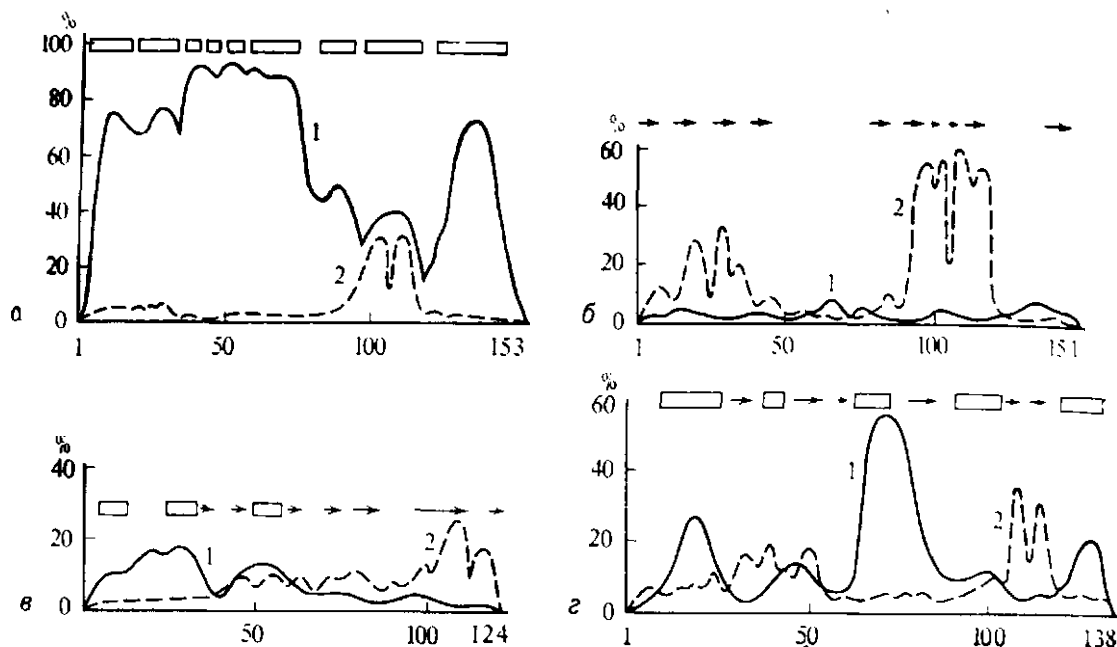


Рис. 210

Полученные расчетным путем вероятности α-спиральных (1 — сплошная линия) и β-структурных (2 — штриховая линия) состояний цепи в некоторых белках. По абсциссе отложен номер аминокислотного остатка

α — миоглобин (α-белок), б — супероксид-дисмутаза (β-белок), в — рибонуклеаза (α + β-белок), г — флаводоксин (α/β-белок). Реальная локализация α- и β-участков в структуре показана соответственно прямоугольниками и стрелками (Ptitsyn, Finkelstein, 1978)

функцию — он может растворять оболочки бактерий, содержащих полисахариды. Молекула лизоцима (рис. 211) имеет как бы каркас из полипептидной цепи в β-форме, на который сложным образом навита остальная часть цепочки, так что на поверхности молекулы имеется продолговатое углубление. Ферментативное действие лизоцима заключается в разрыве молекул полисахаридов. Форма последних такова (рис. 211, б), что они точно укладываются в упомянутое углубление, являющееся активным центром молекулы, это было непосредственно установлено рентгенографически. При этом вблизи той самой химической связи в полисахариде, которую нужно разорвать, располагаются активные радикалы лизоцима — аспарагин, триптофан, метионин, тирозин и некоторые другие. Они ослабляют эту связь, меняя ее электронную структуру. Далее за счет небольшого (на 1–2 Å) перемещения атомов в активном центре молекула лизоцима разрывает полисахарид пополам, половинки выбрасываются наружу, после чего белок приобретает исходную конфигурацию и вновь готов к действию. В другом ферменте, карбоксипептидазе (рис. 207, б), при его действии — разрыве С-концевых пептидных связей — смещения некоторых группировок на поверхности молекулы могут достигать более десяти ангстрем, но при этом большая часть атомов (фундамент активного центра) остается неподвижной. Таким образом, молекулярная структура фермента не является статической; при его работе в активном центре происходят целенаправленные перемещения группировок атомов.



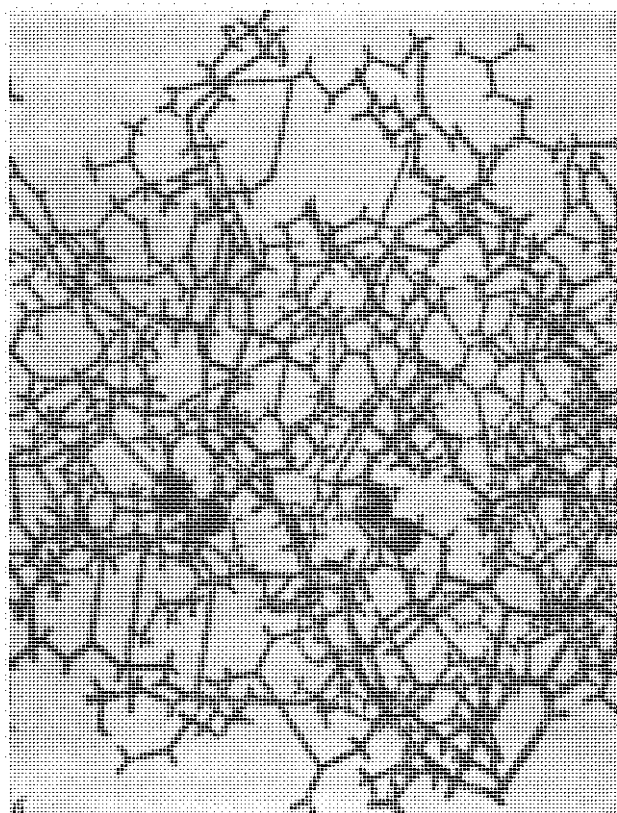
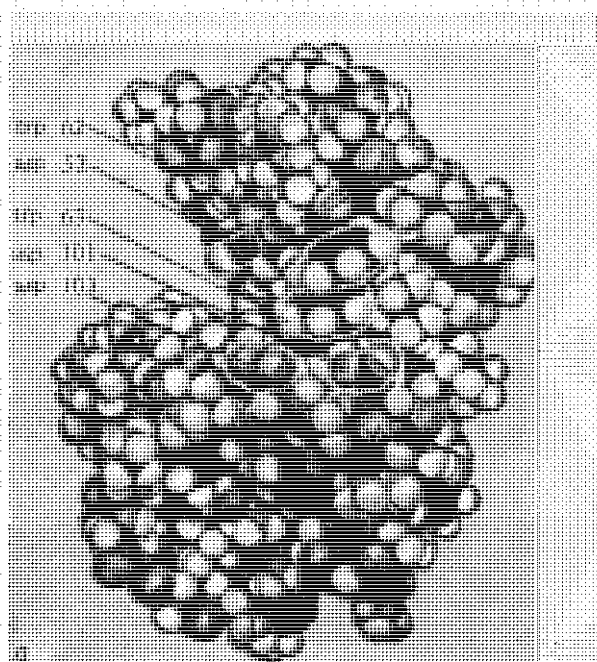


Рис. 211

Строение лизоцима

- а — модель молекулы в шарах, иллюстрирующая плотность упаковки атомов в белковой молекуле в «шарике» в районе активного центра;
- б — участок активного центра, на переднем плане выделен в активный центр молекула гексоза-харида, расщепление которого осуществляется лизоцимом (Blake, Koenig et al., 1965)

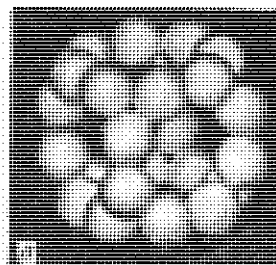
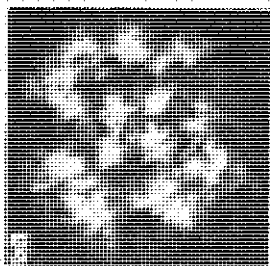
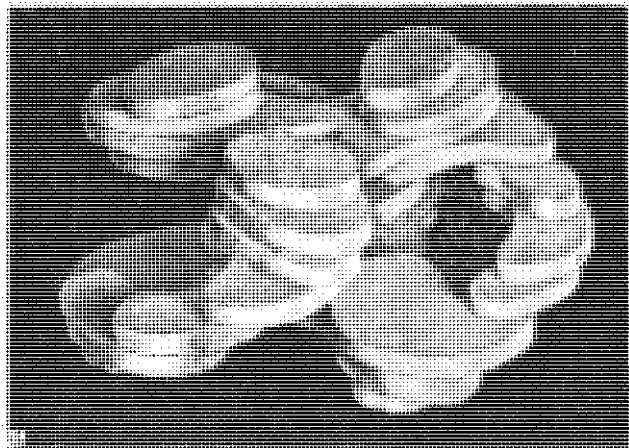


Рис. 212

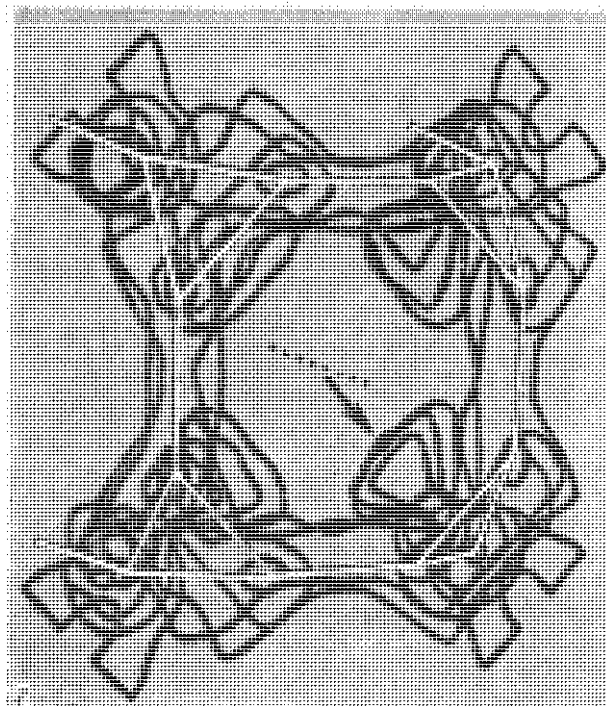
Четвертичная структура белков

а — модель молекулы лейтина (липопротеида), состоящей из шести субъединиц (Цурун, Киселев, Вайнштейн, 1958),

б — электронная микрофотография липидного ядра сложного белково-липидного комплекса,

в — модель расположения белковых субъединиц в ядре,

г — проекция положения ирритивного пространственного распределения электронной плотности ядра, построенная по рентгеновским данным с разрешением 18 Å (De Koster, Oliver, 1971)



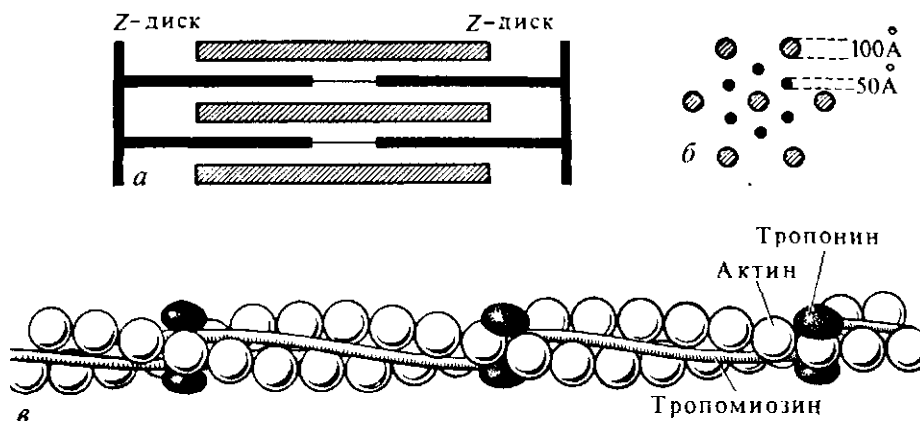


Рис. 214

Схема строения структурной единицы мышцы — саркомера

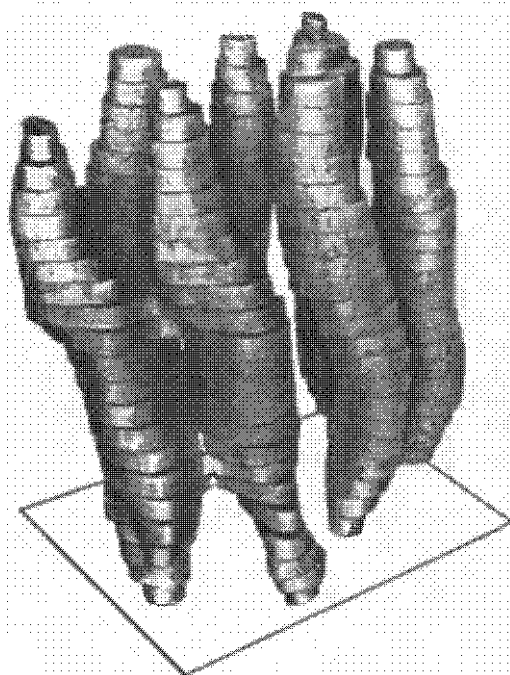
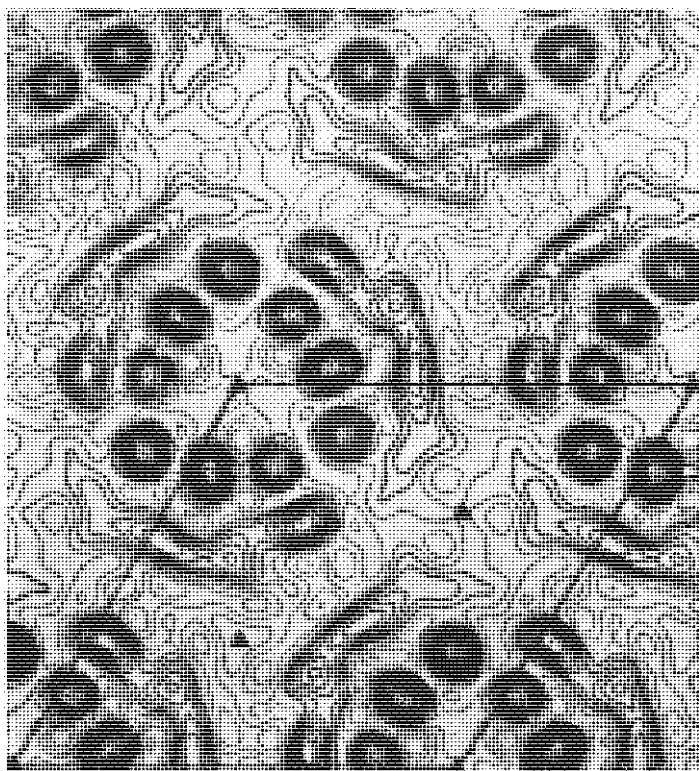
а — к Z-дискам (мембранам) присоединены протофибриллы актина (около 50 Å толщиной), между ними располагаются протофибриллы миозина (толщина 100 Å), б — саркомер в сечении: два типа протофибрилл располагаются по гексагональному плану, в — сложное строение актиновой протофибриллы. Механизм сокращения мышцы заключается во взаимном втягивании двух типов протофибрилл в промежутки между ними, приводящем к сближению Z-дисков

Многие белки обладают четвертичной структурой. Они построены не из одной, а из нескольких глобул (субъединиц), соединенных между собой. Например, из четырех попарно равных субъединиц состоит молекула гемоглобина (рис. 203, а, в). Каждая из них содержит гем, связывающий молекулу  $O_2$ . Здесь действует замечательное «электронное реле». Атом  $Fe^{2+}$  в неокисигированном гемоглобине имеет координацию 5 (рис. 203, б). Он находится в высокоспиновом состоянии и имеет размеры, не позволяющие ему «протиснуться» в плоскость гема между четырьмя атомами N. При присоединении шестого лиганда — молекулы  $O_2$  — электронная оболочка атома Fe перестраивается (он становится низкоспиновым), радиус Fe уменьшается, он входит в плоскость гема и тянет за собой остаток Гис Е8, что вызывает небольшие взаимные сдвиги  $\alpha$ -спиралей данной субъединицы. Это, в свою очередь, вызывает изменение четвертичной структуры (рис. 203, в), субъединицы сближаются приблизительно на 6 Å. Тем самым присоединение кислорода к одной субъединице ведет к увеличению способности связывания его остальными (Perutz, 1976).

Рассмотрим другие примеры четвертичной структуры белков. На рис. 212 показано строение димера аспартаттрансаминазы (молекулярный вес 94000). Обе субъединицы молекулы связаны некристаллографической осью второго порядка. На рис. 213, а показана четвертичная структура молекулы другого белка — лейцинаминопептидазы, установленная электроно-микроскопически, состоящая из шести субъединиц и имеющая симметрию 32.

Ряд глобулярных белков образует симметричные комплексы очень сложного строения из одного или нескольких сортов субъединиц с суммарным молекулярным весом до миллиона и более (рис. 213, б — г).

Движения частей молекул или их субъединиц в белках-ферментах способствуют проведению реакций. Но двигательная функция сама по себе уже является основной для других белковых молекул или их ассоциаций.



Р и с. 215  
Проекция Фурье распределе-  
ния рассеивающей плотности  
и родонимовой пурпурной  
мембраны,  $\vartheta$  сгущений  
представляют собой проек-  
цию  $b$ -спиралей (а), их прое-  
ктированное распределение  
(б) (Henderson, Unwin, 1973)



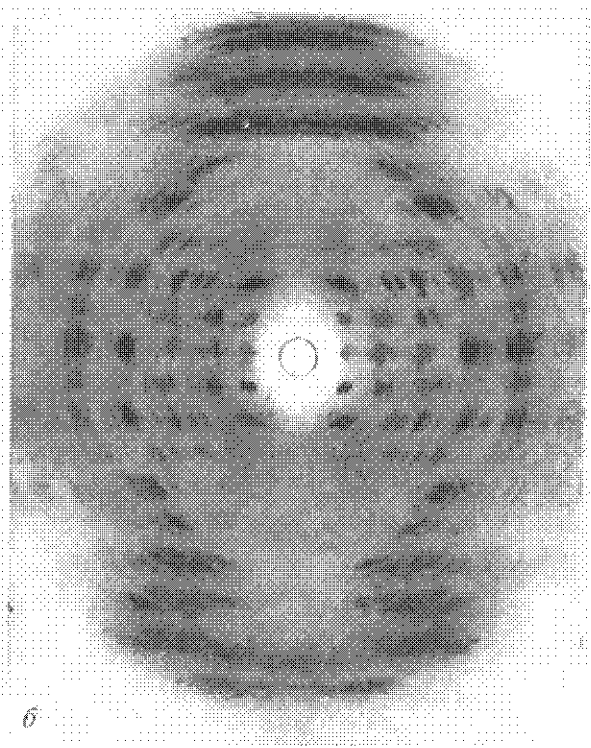
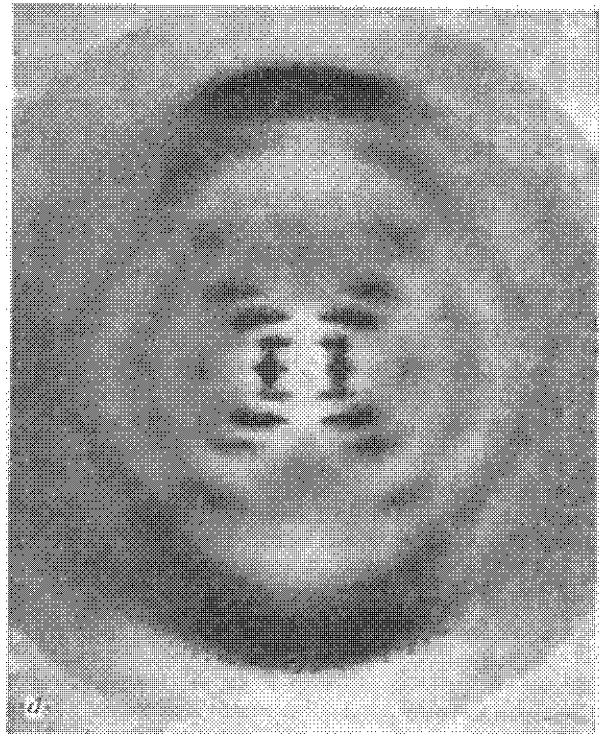


Рис. 218  
Рентгенограммы ДНК  
а — влажная форма;  
б — кристаллическая  
Δ-форма  
(Langridge, Seeds, et al., (957)

ной молекулы, позволяющую дать объяснение биологического механизма репликации (самовоспроизведения) ДНК.

На рис. 216, *а* представлена рентгенограмма геля влажной ДНК, в котором молекулы расположены по типу нематического жидкого кристалла (см. рис. 173, *а*), на рис. 216, *б* — рентгенограмма кристаллической А-формы ДНК. Оба снимка, особенно первый, обнаруживают характерное для спиральных структур крестообразное расположение рефлексов и пустые зоны в меридиональной области (ср. т. 1, рис. 204). Молекула ДНК является двухцепочечной. Соединение цепей осуществляется благодаря возможности возникновения водородных связей между парами оснований аденин—тимин (А — Т) и гуанин—цитозин (Г — Ц) вследствие подходящего расположения водородных выступов на указанных молекулах (рис. 217). Эти связи образуются именно так, как это показано на рис. 217, *а*, что подтверждено и исследованием модельных структур (рис. 217, *б*). Другими словами, пары А—Т и Г—Ц, и только они, являются, как говорят, комплементарными. Наличие двух (в паре А—Т) или трех (в паре Г—Ц) Н-связей обеспечивает расположение каждой пары этих оснований в одной плоскости. Именно за счет контакта таких пар и осуществляется сшивание двухцепочечной молекулы ДНК.

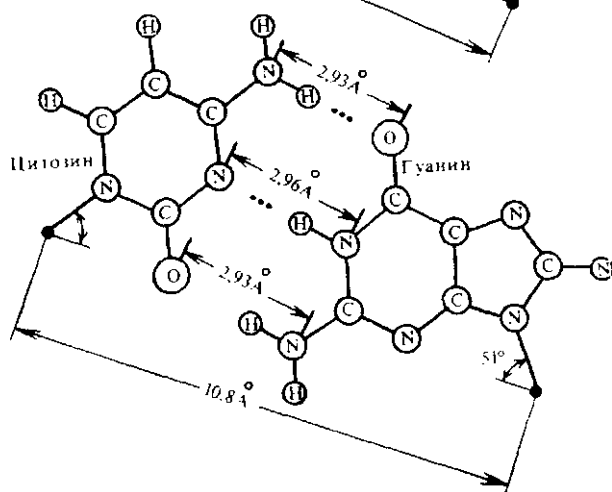
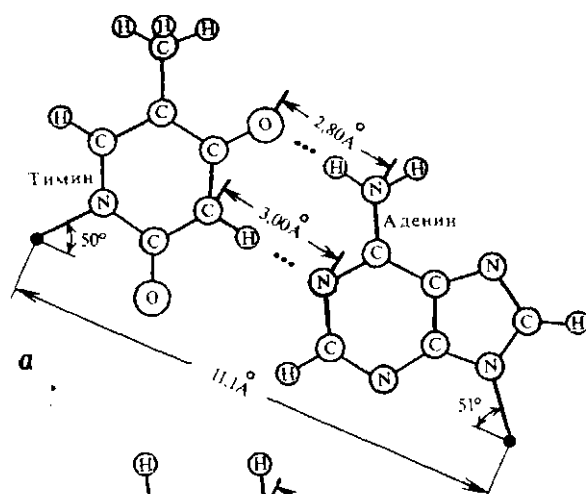
Избирательно замыкаясь друг с другом, основания укладываются в молекуле ДНК плоской стопкой с расстоянием между ними  $\sim 3,4$  Å (толщина плоской органической молекулы), причем фосфатно-сахарные хребты двух цепей оказываются снаружи (рис. 218, *а*, *б*). Цепи хребтов (эти цепи являются полярными) ориентированы антипараллельно, они симметрически связаны осями 2, перпендикулярными оси спирали. Полный оборот спираль в В-форме совершает через 10 оснований, так что период молекулы  $c = 34$  Å. Симметрия молекулы ДНК  $s_m/2$ . Толщина молекулы — приблизительно 20 Å, ее непосредственно можно наблюдать электронно-микроскопически (рис. 218, *в*). Известны еще две разновидности структуры ДНК, отличающиеся некоторым изменением наклона в стопке оснований и параметров двойной спирали.

Цепи ДНК, находящиеся в хромосомах, и являются хранилищем генетической информации. Она записана последовательностью нуклеотидов в цепочках:



Вследствие комплементарности нуклеотидов взаимно комплементарны и обе цепи  $a$  и  $a'$  молекулы ДНК. Можно сказать, что они антиравны друг другу. Эта комплементарность позволяет объяснить механизм воспроизведения молекул ДНК. При этом двойная спираль  $aa'$  расплетается на одиночные цепи  $a$  и  $a'$  (рис. 219). С помощью специальных ферментов к ним присоединяются один за другим имеющиеся в плазме клетки свободные нуклеотиды, как бы кристаллизуясь на матрицах  $a$  и  $a'$ . Благодаря правилу А—Т, Г—Ц на матрице  $a$  кристаллизуется новая антиравная ей последовательность  $a'$ , такая же, как прежняя  $a'$ , а на матрице  $a'$  — последовательность  $a$ , такая же, как прежняя  $a$ . В итоге две вновь образовавшиеся молекулы  $aa'$  и  $a'a$  в точности равны друг другу и своей предшественнице.

Точно так же «считывает» последовательность нуклеотидов с одной из цепей ДНК образующаяся на ней молекула РНК (в РНК тимин Т заменен на урацил У, также комплементарный А). РНК представляет собой уже одиночную цепочку. Основной функцией этой, так называемой информационной,



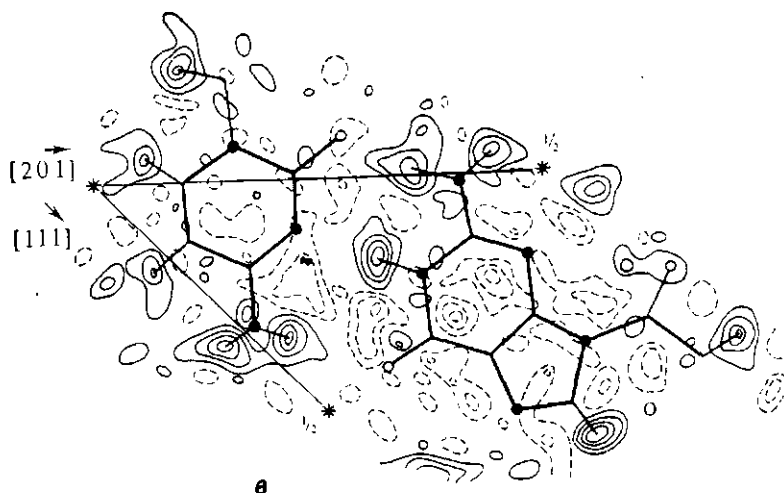
б



Р и с. 217  
Комплементарные пары оснований в структуре нуклеиновых кислот

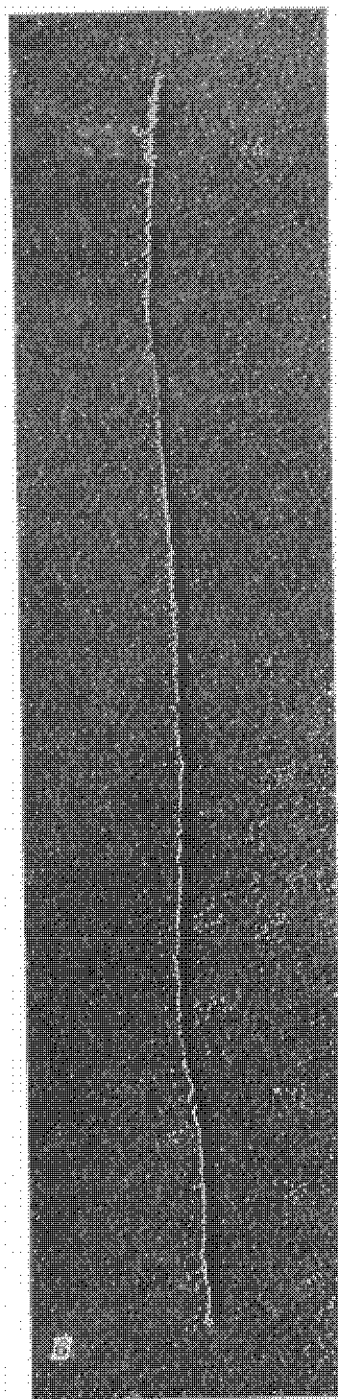
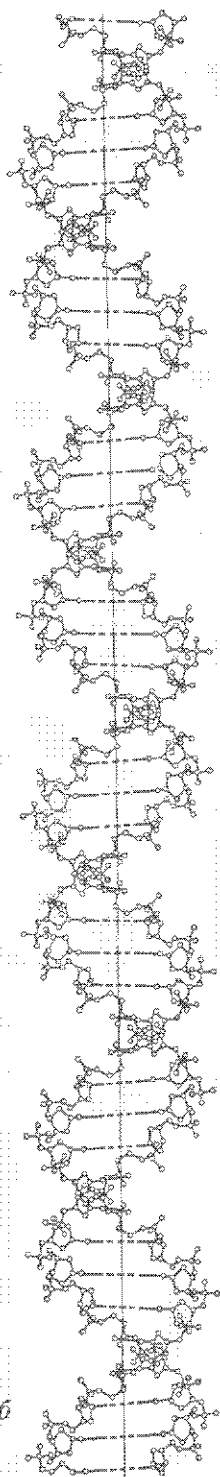
а — тимин — аденин;  
б — цитозин — гуанин;  
в — разностный синтез Фурье структуры молекулярного соединения 9-этилгуанина с 1-метилцитозином, показывающий положение атомов Н водородных связей в Г — Ц-комплексе (O'Brien, 1967)

Р и с. 218  
Строение молекулы ДНК  
а — молекулярная модель;  
б — скелет молекулы;  
в — электронная микрофотография фрагмента молекулы ДНК ( $\times 100\,000$ )



в





РНК является перенос информации, хранившейся в ДНК, в частицы клеток, осуществляющие синтез белка — рибосомы. В настоящее время нет данных относительно вторичной и третичной структур и-РНК, существующей относительно короткое время, и, по-видимому, в комплексе со специальными белками, и-РНК проходит через рибосому подобно тельцатипной ленте. К рибосоме доставляются и аминокислоты.

Установлен код, определяющий соответствие нуклеотидного и белкового алфавита — генетический код. Поскольку букв в первом намного меньше, ясно, что только их комбинация может соответствовать буквам второго. Код является триплетным: тройка нуклеотидов — кодон — определяет аминокислоту. Например, УУУ, УУЦ задает фенилаланин, ГГУ, ГГЦ, ГГА, ГГГ — глицин, УАУ, УАЦ — тирозин, АУУ, АУЦ — изолейцин и т. д. В коде есть и «точка» — УАГ (или УАА, УГА), т. е. знак, указывающий окончание синтеза полипептидной цепочки.

Доставку аминокислот в рибосому осуществляют относительно небольшие молекулы еще одной разновидности нуклеиновых кислот — транспортной РНК, т-РНК (молекулярный вес 10 тыс.). Химическое строение этой молекулы, состоящей из 80 нуклеотидов, отдельные участки которой комплементарны, описывают как «клеверный лист» (рис. 220, а). Рентгенографический анализ кристаллов фенилаланиновой т-РНК, содержащих очень большое количество растворителя, позволил определить структуру молекулы (рис. 220, б). Молекула имеет Г-образную форму, комплементарные участки являются двухспиральными, в центре молекулы есть стабилизирующий ее «замок» из трех, связанных Н-связями, нуклеотидов. На одном конце молекулы торчат основаниями наружу три свободных нуклеотида — антикодон, комплементарно соединяющийся с кодоном и-РНК в рибосоме, на другом конце «подвешена» молекула аминокислоты (Rich, RajBhandary, 1974).

С помощью еще не раскрытого механизма рибосома сшивает аминокислоты в полипептидную цепочку. Здесь происходит «перевод» текста нуклеотидного алфавита из четырех букв А, Ц, Г, У на белковый алфавит из двадцати букв — аминокислот, и генетическая информация воплощается в конкретную первичную структуру белка, т. е. в рибосоме наращивается последовательным присоединением аминокислот полипептидная цепочка. Последняя же, как уже говорилось, самоорганизуется в трехмерную структуру белковых молекул. Определенный участок ДНК (ген) через и-РНК определяет, таким образом, синтез одного белка, а вся ДНК данного организма (его хромосомы) — всю громадную совокупность его белков.

Сами рибосомы — это самый сложный молекулярный агрегат, состоящий из двух субчастиц (рис. 224). Рибосомы содержат молекулы глобулярных белков (всего около 70) и еще одной разновидности РНК — рибосомальной. Отдельные участки РНК рибосом (петли) имеют вторичную структуру двойной спирали, аналогичную ДНК, и образуют сложные конфигурации (рис. 222).

Другой важный класс биологических объектов — это нуклеопротеиды и вирусы (последняя строка табл. 15). В них нуклеиновые кислоты образуют сложные структуры, комбинируясь с белком. Примером сложных нуклеопротеидов являются хромосомы. По современным представлениям, основывающимся на данных электронной микроскопии и рентгенографии, простейшей составной частью хромосом являются так называемые хроматиновые нити, представляющие собой двухспиральную ДНК с регулярно повторяющимися вдоль нее нуклеопротеидными глобулами — нуклеосомами.

Нуклеосомы удалось закристаллизовать и изучить основные черты их строения. Оказалось (рис. 223), что двойная спираль ДНК (участок в 140 пар

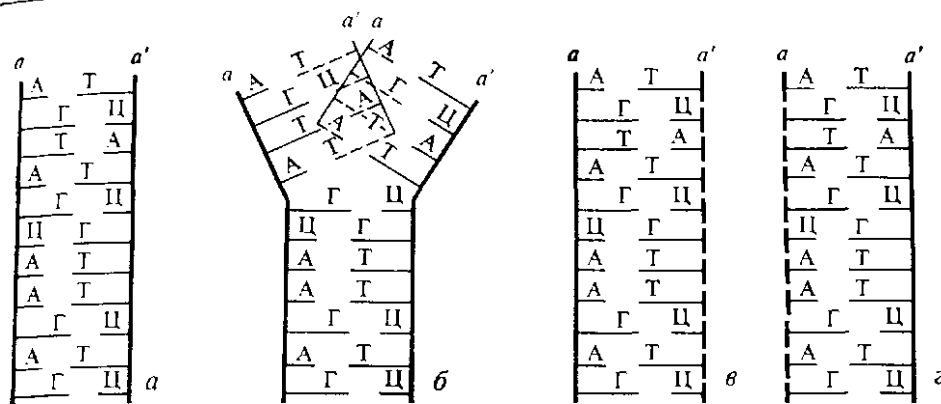


Рис. 219

Схема расщепления двойной цепи ДНК (условно показанной на плоскости) и образования двух новых цепей, идентичных начальной

а — начальные цепи;

б — частичное расщепление цепей;

в, г — две новые цепи

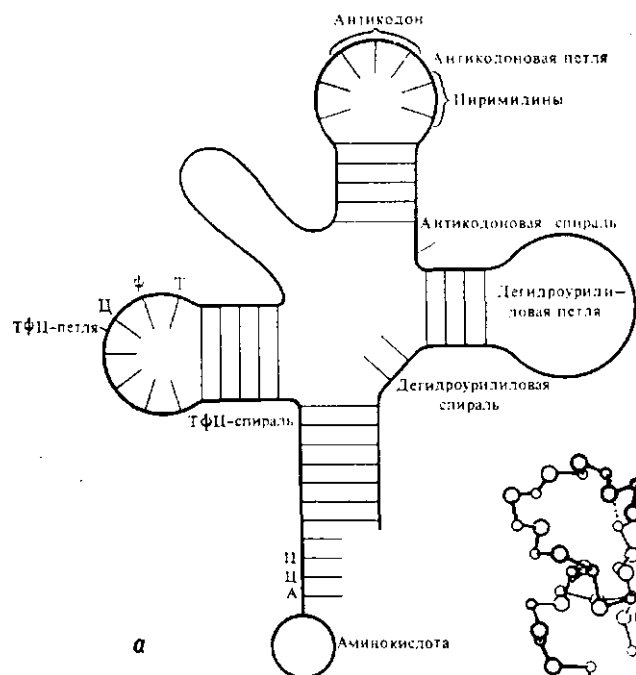
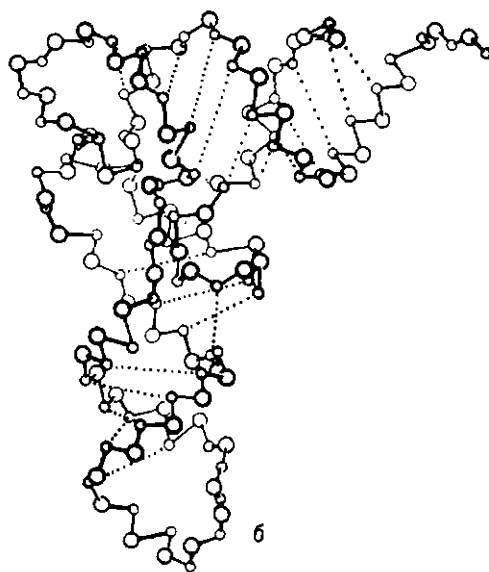


Рис. 220

Структура т-РНК

а — первичная структура — «клеверный лист»;

б — пространственная структура — рибозо-фосфатный хребет молекулы (Kim, Suddath et al., 1974)



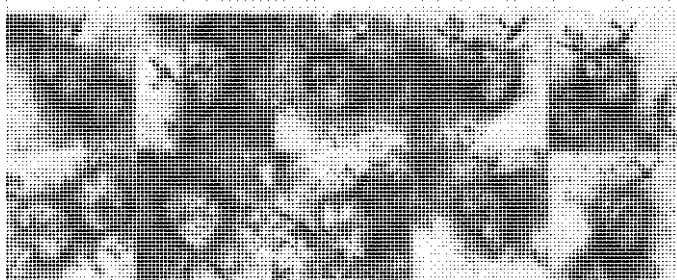
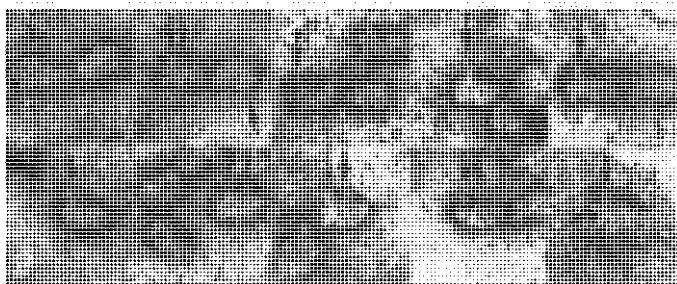


Рис. 221

Рибосомы из печени крысы (электронные микрофотографии)

а — большие субчастицы (X 350 000);

б — рибосомальные частицы в целом (X 350 000);

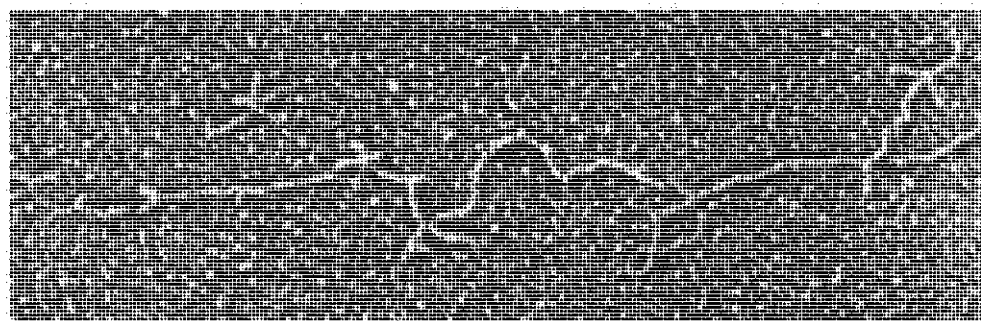
в — корень рибосомы (Kirschner, Steinhilber et al., 1973)

Малая субчастица



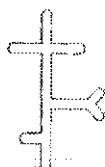
Большая субчастица

в



а

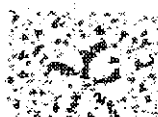
0,45 мкм



б



б



с

Рис. 222

Электронные микрофотографии участков молекулы РНК — предшественника рибосомальной РНК, на основе которой далее формируется рибосома, спиральные участки в ней (шпильки) чередуются с нерегулярными

а — фрагмент молекулы

б — с — соединение между собой некоторых спиральных участков (Welfauer, Dawid et al., 1974)

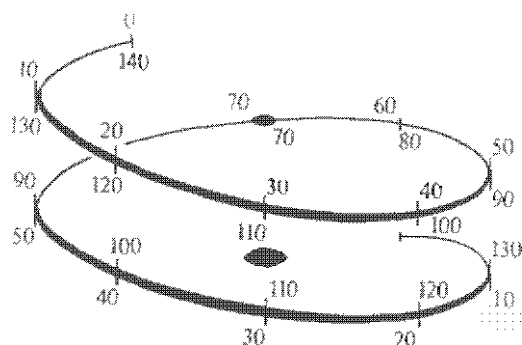
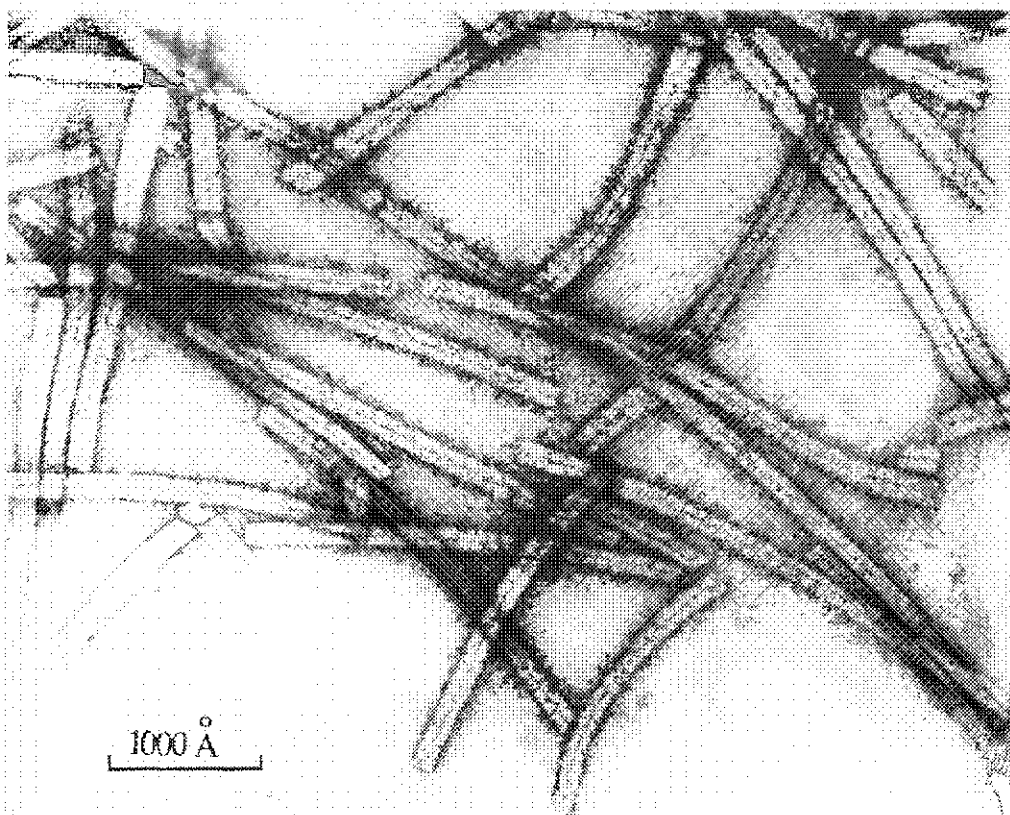


Рис. 223

Схема расположения дисперсированного типа ДНК в нуклеосоме (Finch, Lutter et al., 1977)

Рис. 224

Электронная микрофотография вируса табачной мозаики



нуклеотидов) сама изгибается и цепь ее образует вокруг белкового ядра пологую сверхспираль с  $1\frac{1}{4}$  оборота.

**9.6. Строение вирусов.** Вирусные частицы состоят из нуклеиновой кислоты и глобулярных белковых молекул. Вирус не имеет собственного аппарата воспроизведения, но, проникнув в клетку организма-хозяина, заставляет ее белок-синтезирующий аппарат работать на себя согласно заданиям своей нуклеиновой кислоты, а не нуклеиновой кислоты клетки хозяина.

Рис. 225

Распределение электронной плотности по радиусу ВТМ (сплошная линия) и реполимеризованной белковой капсулы, не содержащей РНК (штриховая линия)

Максимумы при 40 Å на кривой ВТМ показывают положение РНК (Франклин, Круг, Холмс, 1958)

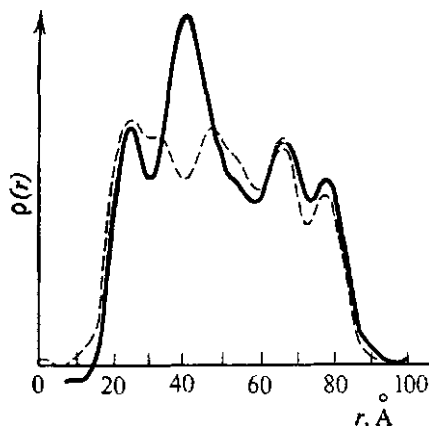


Рис. 225

Рис. 226

Модель укладки белковых субъединиц и цепочки РНК в вирусе табачной мозаики

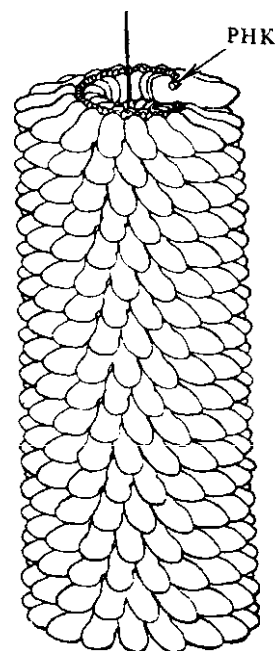


Рис. 226

Рассмотрим строение так называемых простых вирусов, которые состоят из нуклеиновой кислоты и одного или двух сортов белка. Одной из функций белка является защита, упаковка нуклеиновой кислоты — инфекционного агента вируса. Известно два типа таких вирусов: палочкообразные и сферические.

Палочкообразные вирусы обладают спиральной симметрией, согласно которой уложены образующие их белковые субъединицы. Классический, наиболее полно изученный представитель этого класса вирусов — вирус табачной мозаики ВТМ. Другие вирусы этого типа (пятнистой мозаики ячменя, горьковца и т. п.) также вызывают болезни растений. На рис. 224 представлена электронная микрофотография ВТМ. Внутри вируса содержится цепочка РНК. Можно деструктурировать вирус на отдельные белковые субъединицы и РНК и реполимеризовать первые в присущую вирусу спиральную укладку, но уже без РНК. Рентгеноструктурный анализ исходного вируса и реполимеризованных частиц позволил построить для них радиальное распределение электронной плотности (рис. 225). Максимум на расстоянии 40 Å от оси частицы, имеющийся на первом распределении и отсутствующий на втором, локализует, очевидно, позицию РНК. На основании рентгенографических, а также электронно-микроскопических данных была построена модель ВТМ, представленная на рис. 226. ВТМ имеет форму стержня длиной 3000 Å и диаметром 170 Å, внутри стержня проходит канал диаметром около 40 Å. Молекулярный вес каждой белковой субъединицы — 17420, все они тождественны. Всего в ВТМ упаковано около 2140 субъединиц. Симметрия ВТМ  $s_{60}$ ,  $M = 49/3$ , т. е. на три оборота спирали приходится 49 субъединиц. Шаг спирали равен 23 Å, период ее, соответствующий трем виткам, 69 Å. Расстояние между нуклеотидами в РНК около 5,4 Å, т. е. цепочка не растянута. Конформация ее пока неизвестна.

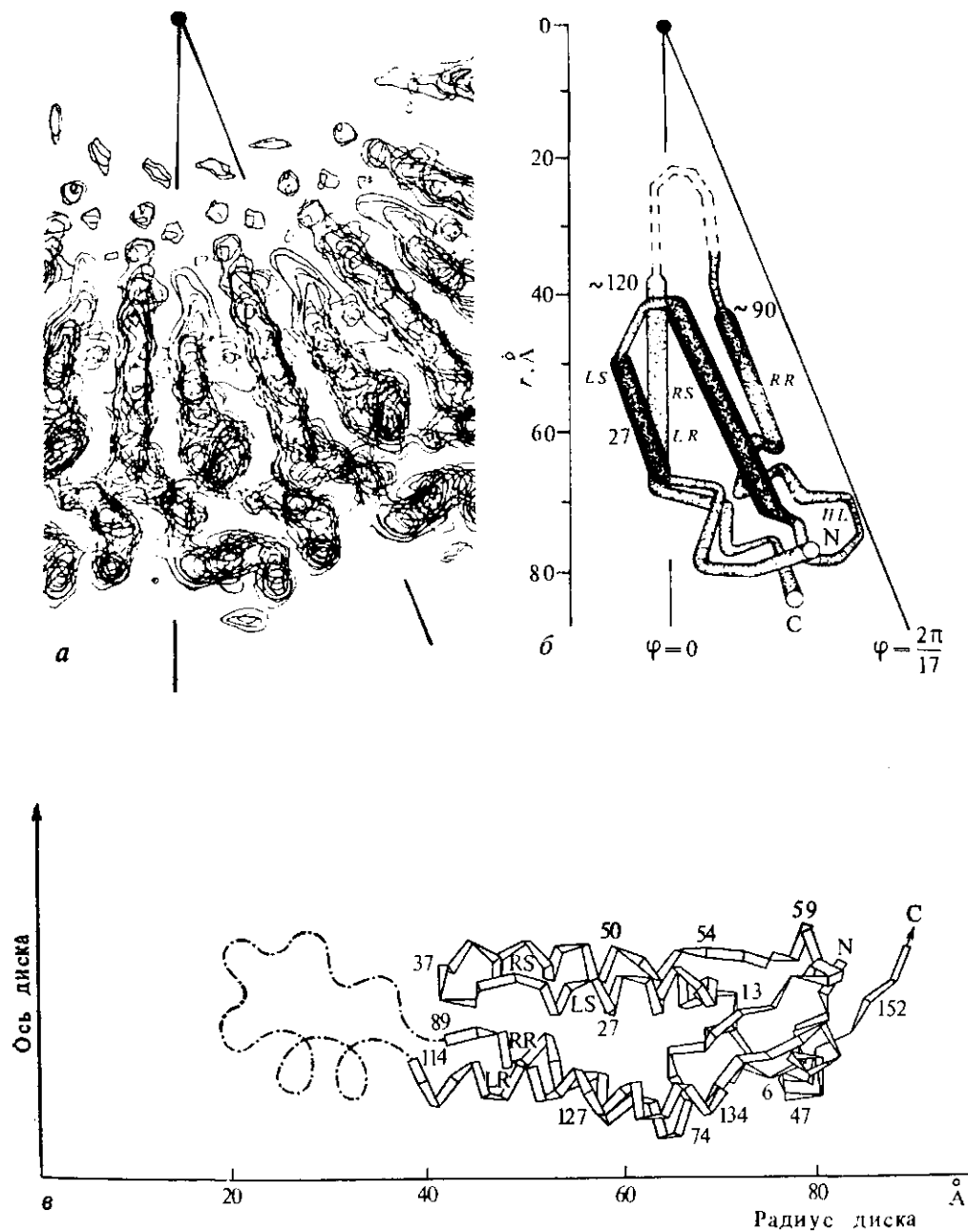


Рис. 227

Строение ВТМ

a — распределение электронной плотности в участке ВТМ; б — расположение  $\alpha$ -спиралей (стержни) в субъединице (Champruss, Bloomer et al., 1976); в — боковая проекция хода полипептидной цепи в субъединице (Bloomer, Champruss et al., 1978)

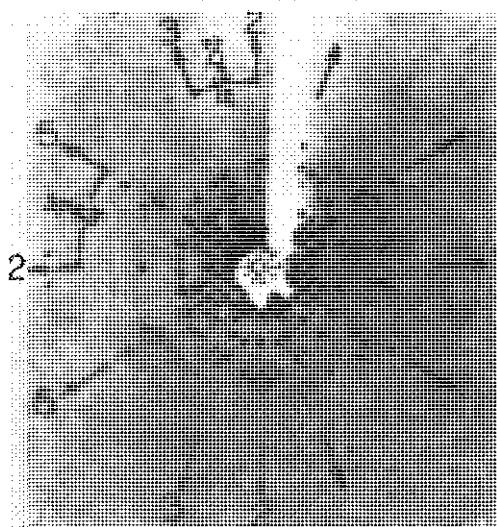


Рис. 228

Рентгенограмма вируса полиомиелита

Расположение интенсивных рефлексов вдоль стержневых направлений определяет осевую симметрию вируса (Fisch, Klug, 1959)

При изменении условий среды из белковых субъединиц ВТМ были получены шайбы, соответствующие двум цилиндрически вырожденным виткам спирали, и их фрагменты, а также кристаллы из шайб. Рентгеноструктурный анализ кристаллов из шайб (Bloomer, Champness и др., 1978) позволил установить строение белковых субъединиц и деталей их взаимной упаковки. Картина распределения электронной плотности в субъединице представлена на рис. 227, а. На рис. 227, б дана схема хода полипептидной цепи в субъединице: цепь уложена в четыре приблизительно параллельные  $\alpha$ -спирали. На рис. 227, в показан ход полипептидной цепи в одной субъединице в боковой проекции.

Спиральная укладка субъединиц в палочкообразных вирусах определяется теми же факторами, которые анализировались выше при рассмотрении укладки белковых молекул в мономолекулярные плоские слои или трубы. Расположение на поверхности субъединиц ВТМ активных групп и формазобулы (они сужаются к оси цилиндра) таковы, что обеспечивается их кристаллизация, т. е. самосборка в устойчивую спиральную структуру. Координация молекул — шестернал.

В другом типе вирусов — сферических, или, как их следует точнее называть, икосаэдрических, нуклеиновая кислота заключена в замкнутую оболочку из белка. Вследствие регулярности строения и приблизительно сферической формы многие вирусы этого класса образуют хорошие кристаллы, которые часто обладают кубической симметрией. Периоды таких кристаллов достигают 2000 Å. Расположение рефлексов на рентгенограммах свидетельствует о наличии осей пятого порядка в частях вируса (рис. 228), образующих такой кристалл (разумеется, не в самом кристалле). Строение сферических вирусов было изучено с помощью электронной микроскопии (рис. 229).

Рассмотрим геометрическую схему, иллюстрирующую возможность образования замкнутых оболочек из некоторых белковых единиц. Плоской двумерной моделью ткани для такой оболочки может служить плотноупакованный слой из таких единиц с шестерной координацией (рис. 230). Элементами «выкройки» могут служить треугольники, показанные на рис. 230, их



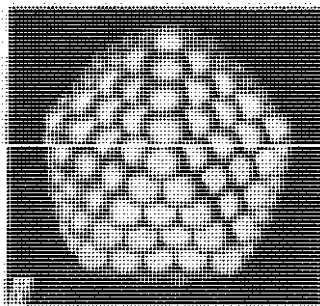
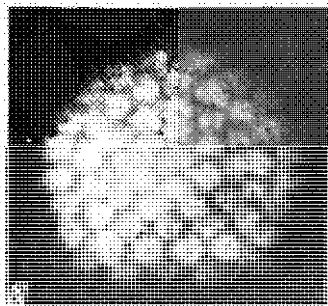
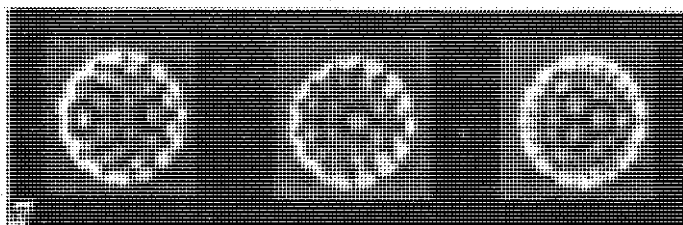
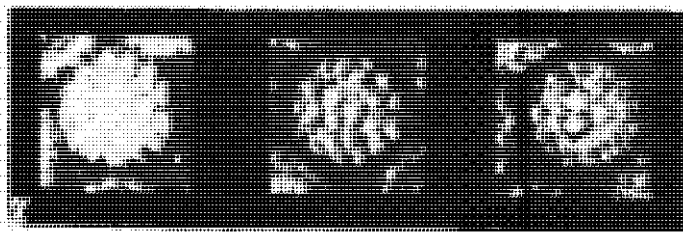
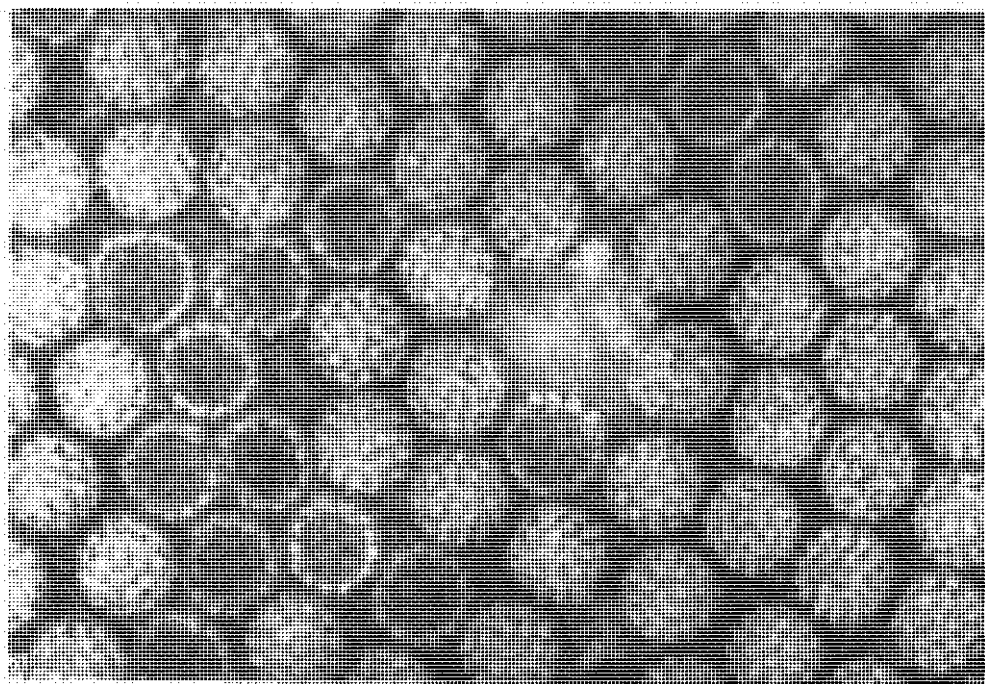


Рис. 229

Некоторые сферические вирусы

а — вирус бородавки человека ( $\times 300\,000$ ) (Klug, Finch, 1966);

б — частицы этого вируса в различных ориентациях;

в — негативная реконструкция этих частиц, построенная ЭВМ, позволяющая точно установить выходы осей 2,3,5 (Klug, Finch, 1966);

г — вирус герпеса;

д — его модель из 162 шаров — простейший способ моделирования нуклеокапсидов.

Рис. 230

Плотная упаковка шаров на плоскости

Треугольники, изображенные на рисунке, иллюстрируют всевозможные варианты образования граней белковых капсул;

*a* — грань проходит через центр шаров, имитирующих морфологические единицы;

*б* — через центры шаров и между ними;

*в* — «косая» грань

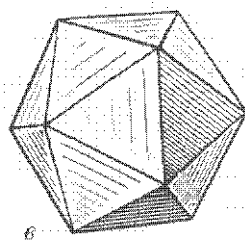
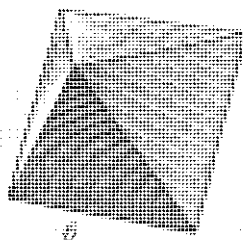
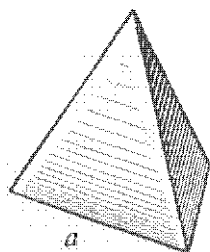
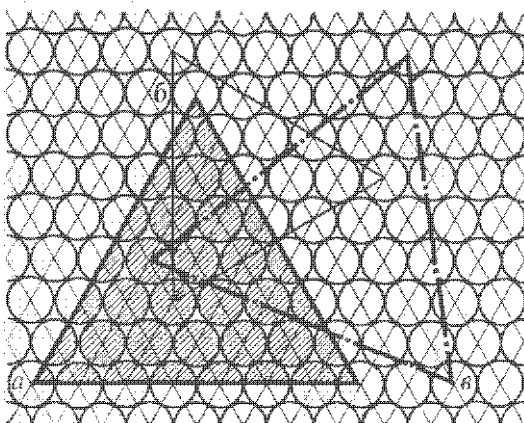


Рис. 231

Полноэдры с треугольными гранями

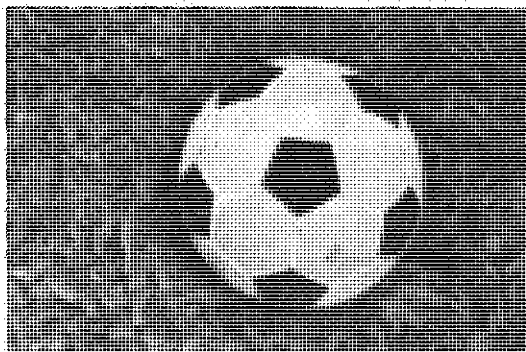
*a* — тетраэдр;

*б* — октаэдр;

*в* — икосаэдр

Рис. 232

Футбольный мяч, выкроенный по икосаэдрической симметрии



сторонам будут соответствовать места перестыбов белковой оболочки. Многогранники с гранями из равносторонних треугольников — это тетраэдр, октаэдр и икосаэдр (рис. 231). Форма последнего ближе всего к сферической, отношение объема к площади поверхности максимально, т. е. эта форма наиболее выгодна. Так приходим к объяснению икосаэдрической симметрии, присущей «сферическим» вирусам и другим сферическим оболочкам (рис. 232, также см. т. 1, гл. II, рис. 72). Индивидуальная белковая глобула асимметрична, поэтому морфологическая белковая единица, условно изображенная впривок на рис. 230, в плоском слое должна состоять из шести белковых молекул, т. е. представлять собой гексамер (рис. 233, *a*). В то же

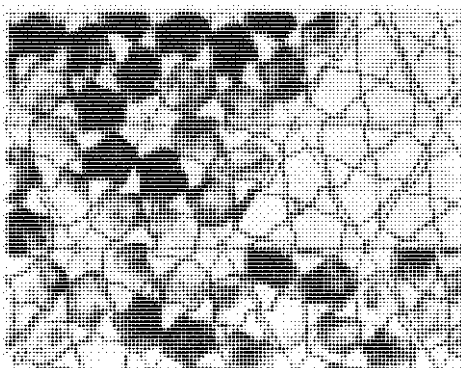


Рис. 233

Укладка симметричных комбинаций из асимметричных субъединиц в гексагональной плоской упаковке

а — объединение субъединиц в шестерки — гексамеры (каждый гексамер соответствует одному шару на рис. 230);

б — при образовании граней икосаэдра, кроме гексамеров (Г), возникают и пентамеры (П)

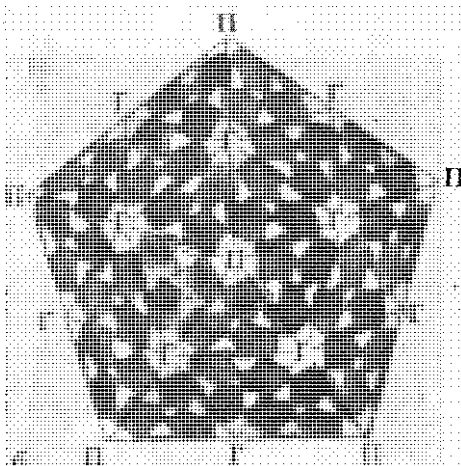


Рис. 234

Расположение морфологических единиц — гексамеров и пентамеров — в вариантах представителей двух икосаэдрических классов  $P=1$  (слева) и  $P=3$  (справа)

Цифрами указано число морфологических единиц в оболочке (Caspar, Klug, 1962)

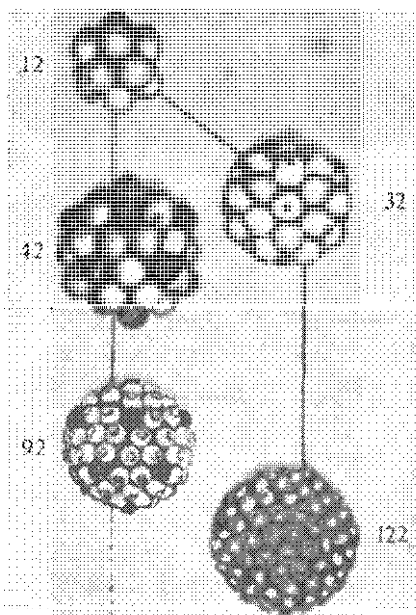


Рис. 235

Нектимеры вируса полиомиелита, кристаллизированные в трубочный кристалл

а — электронная микрофотография;

б — она же, подвергнутая оптической флуоресценции (Kiselev, Klug, 1969)

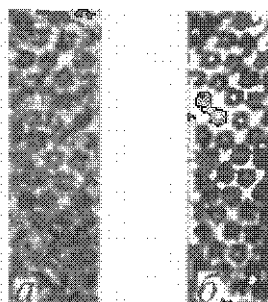


Рис. 236

Схема строения вируса желтой мозаики репы (ВЖМР)

а — внешняя поверхность вируса. 180 структурных единиц образуют пентамеры и гексамеры (Finch, Klug, 1966);

б — схема, иллюстрирующая расположение РНК вируса во внутренних полостях пентамеров и гексамеров (Klug, Lendau, Lebermann, 1966)

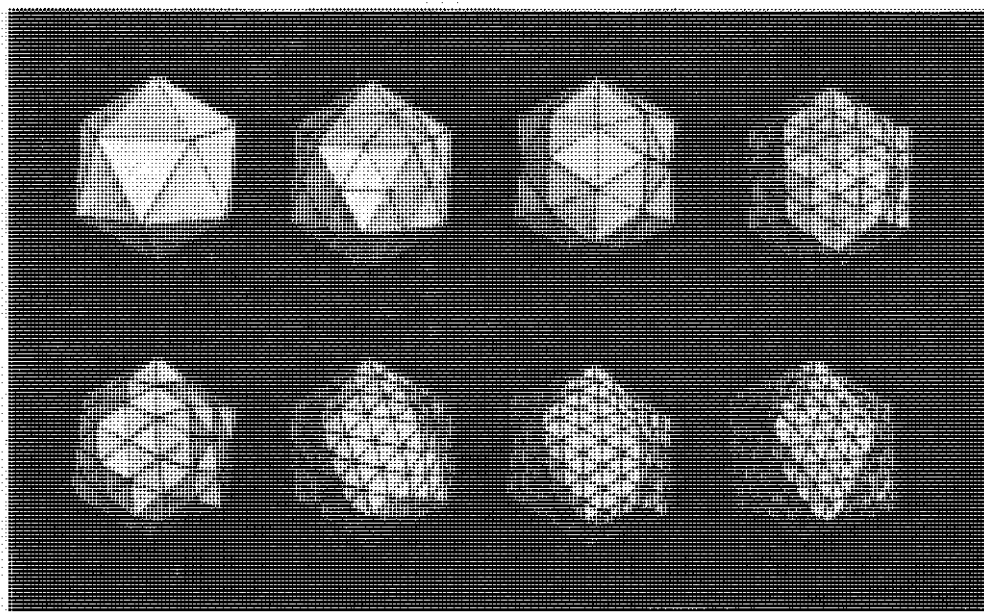
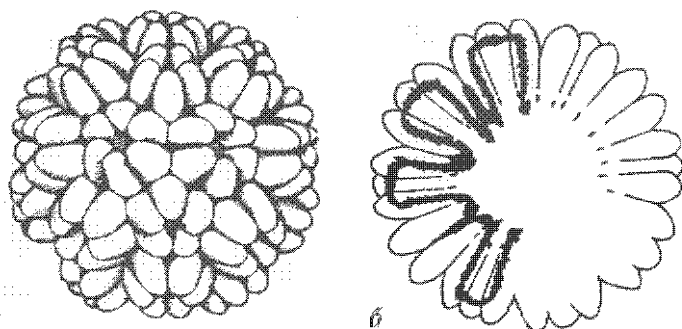


Рис. 237

Различные дельтоэдр с икосаэдрической симметрией («икосаэдротэдр»)

Каждый имеет на своей поверхности 20  $T$  равносторонних треугольников (Caspar, Klug, 1962)

время для объяснения образования замкнутой икосаэдрической оболочки следует допустить, как это видно из рис. 233, б, ассоциацию этих же молекул в пентамеры, которые соответствуют выходам осей 5 на поверхность икосаэдрической симметрии (рис. 234; ср. рис. 232 и т. 1, рис. 72).

Пентамеры и гексамеры являются хорошо различимыми на электронных микрофотографиях морфологическими единицами оболочки вируса (рис. 229). (В некоторых вирусах встречаются и ассоциации в тримеры.) Возможные схемы укладки пентамеров и гексамеров в оболочке вирусной частицы даны на рис. 234. На электронных микрофотографиях с высоким разрешением удастся наблюдать в отдельных случаях собственную структуру пентамеров и гексамеров (рис. 229, г). Пентамеры и другие фрагменты белковых оболочек виру-

сов можно кристаллизовать в ассоциации иной симметрии (рис. 235). На рис. 236 дана схема строения оболочки вируса желтой мозаики репы (ВЖМР), построенная на основании электронно-микроскопических и рентгеновских структурных данных. Этот вирус имеет диаметр около 300 Å, оболочка состоит из 180 субъединиц, объединенных в 32 морфологические единицы (12 пентамеров и 20 гексамеров). Молекулярный вес вируса 5,5 млн. Субъединицы все одинаковы, их молекулярный вес около 20 000. Вирус кристаллизуется в кубическую решетку с «алмазной» упаковкой,  $a = 700$  Å. Толщина белковой оболочки около 35 Å; внутри нее располагается РНК. Цепочка РНК свернута внутри так, что образует 32 плотных пакета, тесно связанных с морфологическими единицами.

Общие закономерности строения икосаэдрических оболочек таковы. Грани икосаэдра, вырезаемые из плоской поверхности плотноупакованных морфологических единиц, можно разделить на элементарные треугольники (рис. 230). Единицы упаковки соответствуют вершинам этих треугольников. Число граней икосаэдра — 20, и если  $T$  — триангуляционное число, т. е. число треугольников, приходящихся на одну грань, то общее число треугольников равно  $20T$ . Икосаэдрические многогранники, получаемые таким путем, называют дельтоэдрами, некоторые из них показаны на рис. 237. Число  $T$  определяется разными возможностями выбора треугольной грани икосаэдра на поверхности, изображенной на рис. 230:  $T = Pf^2$  ( $f$  — целое),  $P = h^2 + hk + k^2$  ( $h$  и  $k$  — целые, не имеющие общего множителя). Ряд классов таков:  $P = 1, 3, 7, 13, 19, 21 \dots$  Возможны следующие классы дельтоэдров:

| Класс          | Значения $T$ |   |   |    |    |     |
|----------------|--------------|---|---|----|----|-----|
| $P = 1$        | 1            | 4 | 9 | 16 | 25 | ... |
| $P = 3$        | 3            |   |   | 12 | 27 | ... |
| «Косые» классы |              | 7 |   | 13 | 19 | 21  |

В классе  $P = 1$  образующаяся грань икосаэдра идет по центрам единиц плоского слоя (рис. 230, а, 237, а). В классе  $P = 3$  перегиб осуществляется по другому удобному направлению, также через центры единиц (рис. 230, б, 237, б). Общий случай «косого» перегиба (рис. 230, в, 237, в—з):  $P = 7, 13, 19, \dots$ , в этом случае плоскости треугольников дельтоэдра слегка изогнуты — он не является «многогранником» в точном смысле слова. Число белковых молекул  $B$  (субъединиц) в оболочке равно  $60T$ , они объединены в 12 пентамеров и 10 ( $T - 1$ ) гексамеров. Общее число морфологических единиц  $M$  равно:  $M = 12$  пентамеров  $+ 10(T - 1)$  гексамеров  $= 10T + 2$ ;  $B = 60T = 12 \cdot 5 + (M - 12)6$ . Для класса  $P = 1$  значения  $M = 12, 42, 92, 162, 262, \dots$  для класса  $P = 3$  значения  $M = 32, 122, 272, \dots$  На рис. 234 даны модели из морфологических единиц, которые соответствуют вершинам треугольников в дельтоэдрах, для  $P = 1$  и  $P = 3$ .

Большинство вирусов относится к первому классу, например фог X174:  $T = 1$ , т. е.  $M = 12$ ,  $B = 60$ ; вирус полиомы:  $T = 7$ ,  $M = 72$ ,  $B = 420$ ; вирусы герпеса, варицеллы:  $T = 16$ ,  $M = 162$ ,  $B = 960$ ; вирус гепатита кролика:  $T = 25$ ,  $M = 252$ ,  $B = 1500$ . Представителем второго класса является ВЖМР и вирус кустистой карликовости томата (ВККТ):  $T = 3$ ,  $M = 32$ ,  $B = 180$ . На рис. 238 показана трехмерная реконструкция пространственной структуры некоторых вирусов по данным электронной микроскопии.

Нужно подчеркнуть, что употреблявшийся выше термин «перегиб» плоского слоя имеет лишь формально-геометрический смысл, указывая на связь

Строения поверхности дельтоэдра с плоской поверхностью, разбитой на треугольники, а не на действительный характер самосборки оболочки сферических вирусов. Эта самосборка происходит путем последовательного присоединения «кристаллизации», единиц упаковки. С принятой сейчас точки зрения икосаэдрические белковые оболочки некоторых небольших вирусов, например ВЖМР, образуются по принципу «все или ничего» в результате самосборки. Более крупные икосаэдрические оболочки формируются ступенями. Для аденовируса, например, показано, что сначала образуются грани его оболочки, которые могут существовать независимо. Грани способны объединяться в икосаэдрические оболочки, аналогичные вирусным, но без «шестимеров», т. е. тех субъединиц, которые находятся на выходе осей 5-го порядка. Есть вирусы, в которых сначала образуется небольшая внутренняя белковая капсула, на которой конденсируется нуклеиновая кислота, после чего формируется внешняя оболочка.

В последние годы проводятся исключительно сложные рентгеноструктурные исследования кристаллов вирусов, что позволило выявить укладку полипептидной цепи в субъединицах оболочки. Так, вирус кустистой карликовости томата (ВККТ) кристаллизуется в кубической пространственной группе  $I23$ ,  $a = 383,2 \text{ \AA}$ , ячейка содержит две частицы вируса, имеющих диаметр около  $330 \text{ \AA}$ . Оболочка вируса состоит из 180 субъединиц ( $T = 3$ ) с молекулярным весом 41000 дальтон. Для получения разрешения  $2,9 \text{ \AA}$  было измерено около 200000 отражений от нативных кристаллов и по столько же для двух тяжелоатомных производных. Субъединицы построены из двух доменов (рис. 239, а): домена  $P$  (выступа) и домена  $S$  («ракушки») и N-конца цепи. Кроме элементов икосаэдрической симметрии (осей 5, 3 и 2), упаковка имеет дополнительные оси псевдосимметрии  $3^q$  и  $2^q$ , связывающие между собой субъединицы оболочки (рис. 239, б). Домены  $S$  как бы выстилают поверхность вируса (рис. 239, в, г), домены  $P$  торчат над этой поверхностью, группируясь в пары. Домены  $S$  субъединиц, обозначенные буквами  $A, B, C$ , образуют тримеры, и связаны псевдоосью  $3^q$ .  $A$  расположены вокруг осей

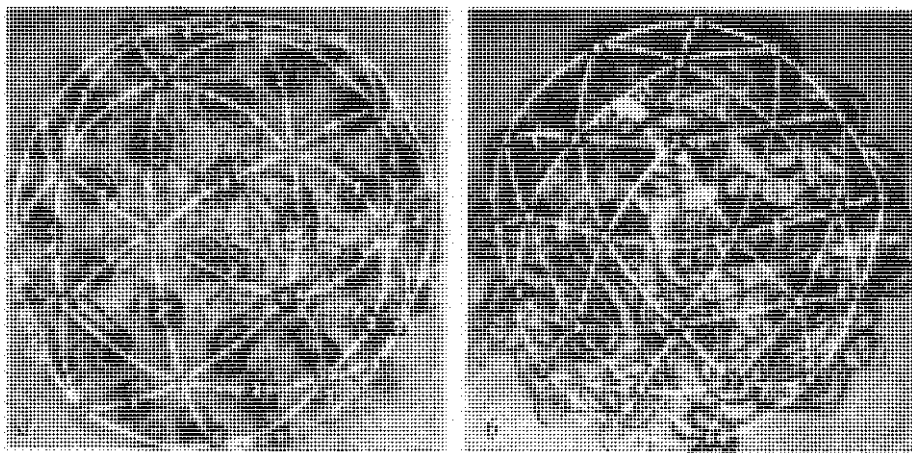


Рис. 238

Тримерная реконструкция сферических вирусов

а — вирус кустистой карликовости томата (нанесена  $T = 3$  поверхностная решетка); б — вирус Борн-дэвида человека (нанесена  $T = 7$  поверхностная решетка) (Crowther, Amos et al., 1970)

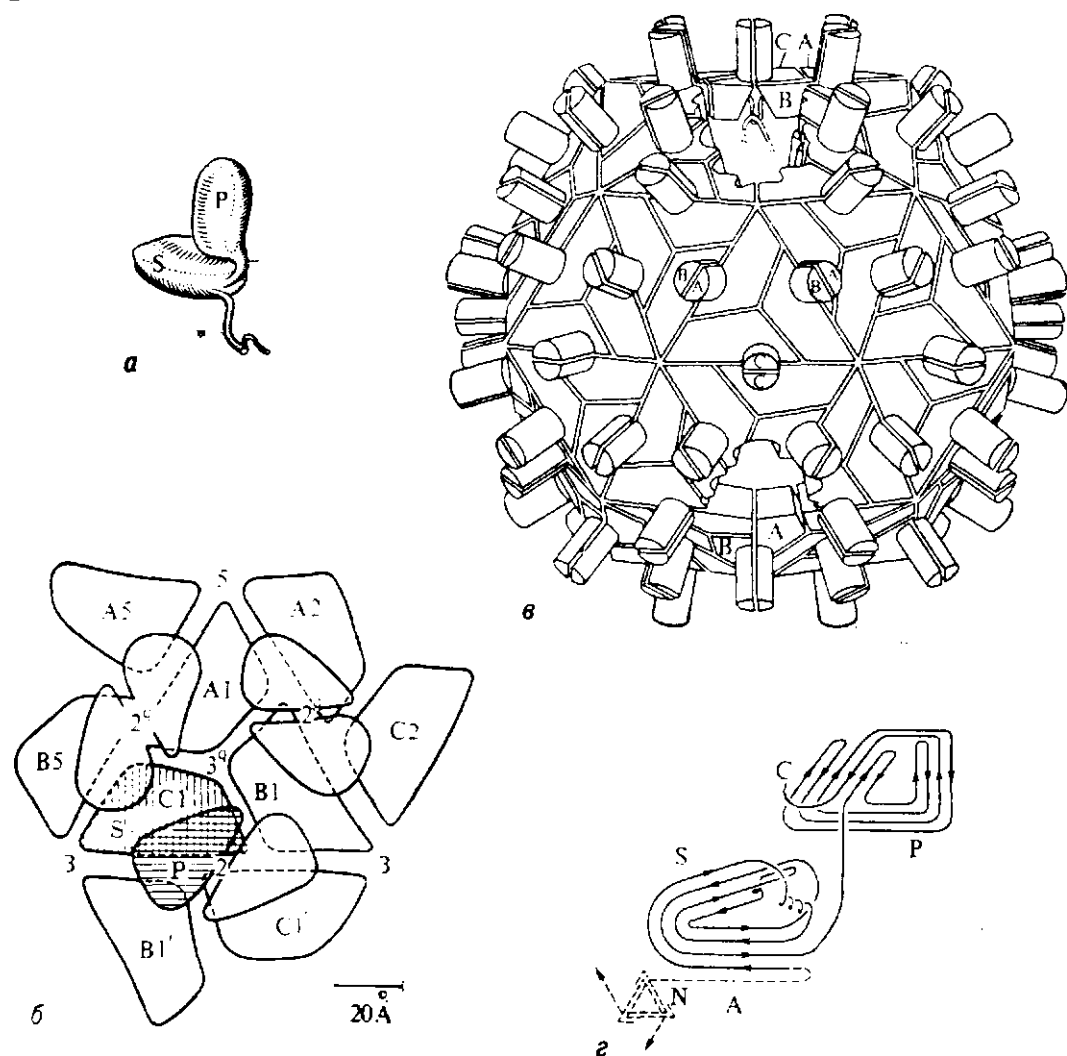


Рис. 239

Структура вируса кустистой карликовости томата

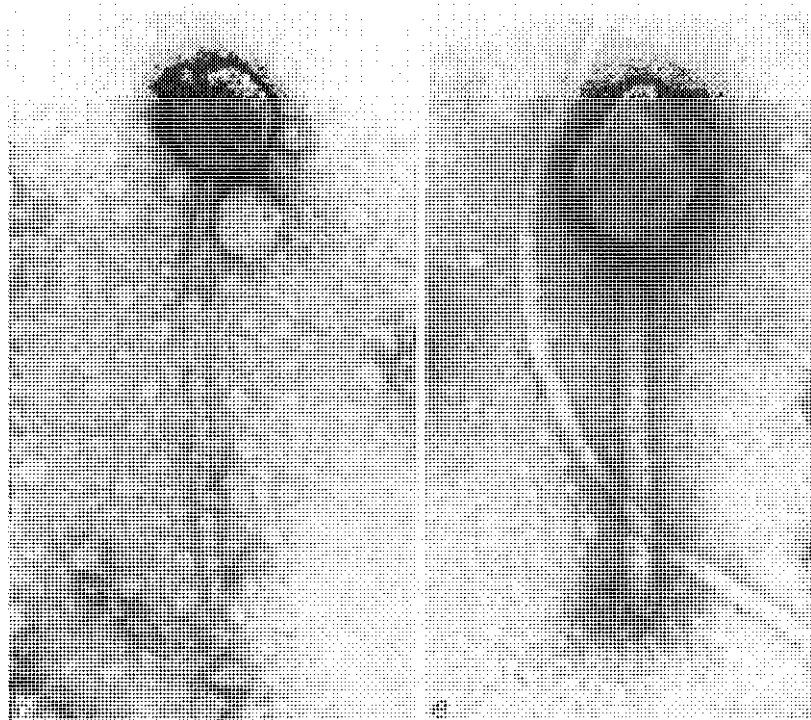
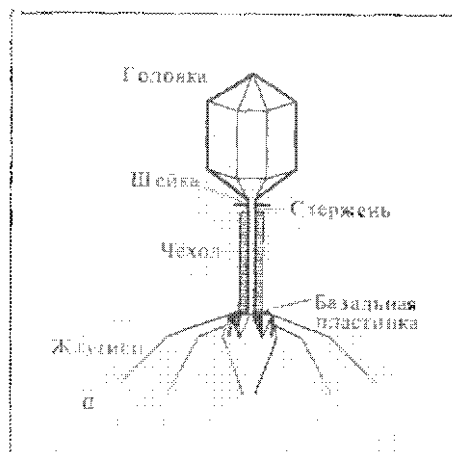
а — форма субъединицы оболочки, состоящей из P- и S-доменов и N-конца, б — схема укладки субъединиц в одной асимметричной области икосаэдрической упаковки. 2, 3, 5 — выходы соответствующих осей, 2', 3' — выходы псевдоосей, в — общая схема строения вируса, г — схема хода полипептидной цепи в доменах субъединицы (Harrison, Olson et al., 1978)

5, B и C — вокруг осей 3. Схема хода полипептидной цепи в субъединице дана на рис. 239, г — в обоих доменах она образует антипараллельную  $\beta$ -структуру. N-концы 60 C-субъединиц хорошо выявлены на синтезе Фурье, они сплетаются в тройки вокруг осей 3, связывая между собой тройки C. N-концы 120 остальных субъединиц (B и C) четко не фиксируются, они, по-видимому, разупорядочены и уходят в глубь вирусной частицы. Их функцией, возможно, является связь белковой оболочки с РНК, находящейся внутри вируса.

По-видимому, для самосборки сферических вирусов необходимо присутствие РНК, которая может служить своего рода «матрицей» для кристаллизации белка. Однако для некоторых сферических вирусов удается реполи-

Рис. 246  
Бактериофаг

1 — общий вид сферического  
вируса Миксиса М. 631  
2 — вирус в состоянии  
вспышки (А. И. Мухоморов)



меризация белковых молекул и в отсутствие РНК, что указывает на высокую приспособленность формы субъединицы к образованию икосаэдрических оболочек. В то же время в других условиях белковые молекулы некоторых сферических вирусов удается закристаллизовать в трубки.

Сферические вирусы — это наиболее сложные биологические структуры, подчиняющиеся точным симметричным закономерностям. Еще более сложными системами являются, например, бактериофаги, органеллы клеток, они состоят из многих сортов различных молекул (ДНК, белков, липидов и т. п.) и даже в отдельных их элементах можно найти строгие структурные зако-



померности. Так, бактериофаги состоят из головки, в которой упакована ДНК, и «хвоста» — приспособления для прикрепления фага к клетке и введения в нее ДНК (рис. 240). Хвостовой отросток состоит из стержня с внутренним каналом и чехла, белковые субъединицы которого являются мономерными или димерными. Чехол некоторых фагов обладает способностью сокращаться, при этом процессе происходит перестройка взаимного расположения субъединиц, однако спиральная симметрия их укладки (с иными параметрами) сохраняется. Всего в бактериофаге два-три десятка сортов белковых молекул. Часть из них образуют оболочку головки, которая является многогранником, наблюдаются различные формы таких многогранников. Белковые молекулы в хвостовом отростке упакованы согласно спиральной симметрии, что хорошо выявляется методом трехмерной реконструкции (рис. 241).

В строении клеток симметрия практически роли не играет, но она вновь поступает в свои права на макроскопическом уровне, так или иначе проявляясь в структурной организации и форме тела растений и животных.

# ГЛАВА ТРЕТЬЯ

## ЗОННАЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ

Ряд физических явлений в кристаллах определяется их электронным энергетическим спектром. Некоторые явления связаны с движением электронов в периодическом поле решетки и их рассеянием на колебаниях решетки. Оптические, электрические, магнитные, гальваномагнитные и другие свойства кристаллов диэлектриков, полупроводников и металлов тесным образом связаны с характером электронного энергетического спектра и геометрией изоэнергетических поверхностей электронов в кристалле, особенностями колебаний атомов решетки и дисперсией частот этих колебаний. В настоящей главе будет рассмотрен энергетический спектр электронов в кристалле.

Энергетический спектр электронов, а также форма электронных изоэнергетических поверхностей получают наиболее четкую физическую интерпретацию, если их рассматривать не в реальном пространстве, а в пространстве обратной решетки кристалла. Разумеется, как и все другие свойства, энергетический спектр электронов и форма изоэнергетических поверхностей существенно зависят от симметрии кристалла. Учет пространственной симметрии кристалла и волновой природы электрона приводит к разбиению пространства обратной решетки на энергетические зоны, границы которых удовлетворяют условиям интерференции коротких волн в кристалле. Таким образом, зонная энергетическая структура кристалла, с одной стороны, и рассеяние в кристалле внешних электронных пучков или коротких волн, например рентгеновских, с другой — имеют общую физическую природу. В конечном счете зонный спектр связан с характером химической связи атомов в кристалле. Представление об электронных энергетических зонах играет фундаментальную роль в современной кристаллофизике и квантовой электронике, и является универсальным при изучении электронных явлений в твердом теле. Это делает необходимым рассмотрение зонной энергетической структуры в рамках кристаллографии. Существенно отметить также, что при этом мы рассматриваем идеальный кристалл, т. е. не учитываем дефекты кристаллической решетки.

### 1. Движение электрона в идеальном кристалле

1.1. Уравнение Шредингера и граничные условия Борна — Кармана. Стационарное состояние электрона в кристалле описывается уравнением Шредингера, которое с помощью метода самосогласованного поля Хартри — Фока приводится к виду

$$\hat{H}\psi_k = E\psi_k.$$

Здесь гамильтониан системы

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}), \quad \hbar = \frac{h}{2\pi},$$

где  $U(\mathbf{r})$  — потенциальная энергия электрона в периодическом поле кристаллической решетки,  $\psi_{\mathbf{k}}$  — волновая функция, описывающая состояние электрона с волновым вектором  $\mathbf{k}$ , а через  $E = \epsilon$  обозначены собственные значения энергии электрона. Квадрат модуля волновой функции  $\psi(\mathbf{r})\psi^*(\mathbf{r}) = |\psi|^2$  равен вероятности пребывания электрона в точке кристалла с радиусом-вектором  $\mathbf{r}$ . Уравнение (1) часто называют одноэлектронным приближением, так как в этом случае весьма сложная задача взаимодействия системы электронов и ядер в кристалле сводится к определению состояния одного электрона, находящегося в усредненном периодическом внешнем поле. Можно показать, что если  $U(\mathbf{r})$  обладает трансляционной симметрией решетки, то стационарное решение уравнение (1) может быть представлено в форме

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}), \quad (2)$$

где амплитуда  $U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  также обладает трансляционной симметрией решетки кристалла. Это утверждение называют теоремой Блоха. В случае свободного электрона  $U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \text{const}$ , и (2) переходит в выражение для волновой функции свободного электрона

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \text{const} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}). \quad (3)$$

Обозначим через  $\mathbf{l} = p_1\mathbf{a}_1 + p_2\mathbf{a}_2 + p_3\mathbf{a}_3$ ,  $\mathbf{H} = h_1\mathbf{a}_1^* + h_2\mathbf{a}_2^* + h_3\mathbf{a}_3^*$  соответственно произвольные векторы прямой и обратной решеток, где  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  и  $\mathbf{a}_1^*, \mathbf{a}_2^*, \mathbf{a}_3^*$  — основные векторы прямой и обратной решеток кристалла. Представляя в (2)  $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k} + 2\pi\mathbf{H}$  вместо  $\mathbf{k}$  и принимая во внимание, что, по определению (см. т. 1, гл. III),  $\mathbf{H}$  равно произвольному целому числу, находим, что  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r})$ . Таким образом, в пространстве обратной решетки волновая функция электрона  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ , а также его энергия  $\epsilon(\mathbf{k})$  периодичны с периодами  $\mathbf{a}_1^*, \mathbf{a}_2^*$  и  $\mathbf{a}_3^*$ . Область обратного пространства (или  $k$ -пространства), где определены функции волнового вектора и которая удовлетворяет условию

$$-\pi \leq \mathbf{k}\mathbf{a}_i \leq \pi, \quad (4)$$

называется первой зоной Бриллюэна ( $\mathbf{a}_i$  — основной вектор прямой решетки,  $i = 1, 2, 3$ ). Для кубической решетки первая зона Бриллюэна — куб, ребра которого равны  $2\pi/a$ , причем согласно (4)

$$-\frac{\pi}{a} \leq k_i \leq +\frac{\pi}{a}. \quad (5)$$

Ниже (§ 2) мы проанализируем общее правило построения бриллюэновских зон, для которого определение (4) является частным случаем.

В качестве граничных условий при решении уравнения Шредингера (1) используют условия Борна — Кармана, согласно которым волновая функция электрона (2) не изменяется при смещении радиуса-вектора на целое число  $N$  ячеек прямой решетки, т. е. на величину  $N\mathbf{a}_i$ . Используя выражение (2) и трансляционную симметрию амплитуды  $U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ , можно представить условия Борна — Кармана в виде

$$\mathbf{k}\mathbf{a}_i = \frac{2\pi}{N} g_i. \quad (6)$$

Легко видеть, что условие (6) эквивалентно утверждению о том, что проекции волнового вектора в пределах бриллюэновской зоны могут принимать только  $N$  дискретных значений. Действительно, используя (4), получаем из (6)

$$-\frac{N}{2} \leq g_i \leq +\frac{N}{2}. \quad (7)$$

Так как число  $N$  может быть выбрано произвольно большим, то бриллюэновскую зону следует рассматривать как квазинепрерывную.

Подстановка волновой функции (3) в уравнение (1) приводит к следующим выражениям для энергии и импульса свободного электрона:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad \mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}. \quad (8)$$

Таким образом, импульс свободного электрона совпадает по направлению с волновым вектором и связан с ним простым соотношением (8). Свободный электрон, соответствующий волне с волновым вектором  $\mathbf{k}$ , движется в пространстве с постоянной скоростью

$$\mathbf{v} = \frac{\hbar \mathbf{k}}{m} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{d\mathbf{k}}. \quad (9)$$

Согласно (8) энергия свободного электрона удовлетворяет классическому соотношению  $\epsilon = mv^2/2$ . В пространстве волнового вектора изоэнергетическая поверхность свободного электрона является сферой.

Для электрона, движущегося в кристалле, зависимость энергии  $\epsilon$  от волнового вектора  $\mathbf{k}$  в общем случае является более сложной. Так как уравнение Шредингера (1) инвариантно относительно обращения знака времени, то  $\epsilon(\mathbf{k}) = \epsilon(-\mathbf{k})$ , а это означает, что изоэнергетическая поверхность электрона  $\epsilon = \epsilon(\mathbf{k})$ , определенная в соответствующей бриллюэновской зоне, обладает центром симметрии. Можно показать, что изоэнергетические поверхности электрона в кристалле  $\epsilon = \epsilon(\mathbf{k})$  обладают всеми элементами точечной симметрии кристалла и, кроме того, центром симметрии. Вблизи точки минимума или максимума  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$ , не являющейся точкой вырождения, энергию  $\epsilon$  можно разложить в ряд по степеням проекции волнового вектора, ограничившись квадратичным членом:

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \epsilon(\mathbf{k}_0) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left( \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k_i \partial k_j} \right)_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_0} (k_i - k_{i0}) (k_j - k_{j0}). \quad (10)$$

Симметричный тензор второго ранга  $\partial^2 \epsilon / \partial k_i \partial k_j$  называется тензором обратной эффективной массы

$$(m_{ij}^*)^{-1} = \frac{1}{\hbar^2} \left( \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k_i \partial k_j} \right)_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_0}. \quad (11)$$

Если привести тензор (11) к диагональному виду с диагональными компонентами

$$(m_i^*)^{-1} = \frac{1}{\hbar^2} \left( \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k_i^2} \right)$$

вести квазиимпульс

$$\mathbf{p} = \hbar (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0), \quad (12)$$

то выражение (10) преобразуется к виду

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon(\mathbf{k}_0) + \sum_i \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m_i^*} = \varepsilon(\mathbf{k}_0) + \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i^*}. \quad (13)$$

Выражение (13) аналогично (8), откуда видно, что  $m_i^*$  и  $p_i$  имеют размерность соответственно массы и импульса. Таким образом, (13) представляет собой кинетическую энергию электрона, обладающего «анизотропной» массой. Естественно, что эта «анизотропия» массы является прямым следствием анизотропии кристалла и представляет лишь удобный метод описания движения электрона в периодическом поле кристаллической решетки. В случае свободного электрона все три компонента тензора обратной эффективной массы совпадают, причем обратная эффективная масса свободного электрона

$$m^{-1} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_x^2} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_y^2} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_z^2}$$

равна истинной обратной массе и не зависит от волнового вектора, т. е. от направления движения. Из сказанного ясно, что в общем случае эффективная масса электрона, движущегося в кристалле, не совпадает с его истинной массой. Понятие об эффективной массе электрона играет фундаментальную роль в физике полупроводников, например в электропроводности и других явлениях, связанных с переносом электронов в кристалле.

Из (13) следует, что в области экстремальных точек изоэнергетические поверхности электрона в обратном пространстве (в  $\mathbf{k}$ -пространстве) замкнуты и вблизи точек экстремума ( $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$ ) являются эллипсоидами. Если точка экстремума не совпадает с элементом симметрии кристалла (находится в общем положении), то в зоне Бриллюэна в соответствии с симметрией кристалла должно находиться еще несколько таких эллипсоидов. Их максимальное число для кубического кристалла составляет 48. Как уже отмечалось,  $\varepsilon = \varepsilon(\mathbf{k})$  является периодической функцией в пространстве обратной решетки. Тем самым система описанных выше замкнутых изоэнергетических поверхностей и, в частности, эллипсоидов должна периодически повторяться по всему пространству обратной решетки. Представляется очевидным, что между замкнутыми поверхностями, окружающими точки минимума и максимума энергии, должны располагаться открытые поверхности, проходящие через все пространство обратной решетки. Ниже (§ 3) мы рассмотрим более подробно некоторые простые виды закрытых и открытых изоэнергетических поверхностей.

На электрон, движущийся в кристалле, действует периодическое поле решетки, которое его попеременно тормозит и ускоряет. Поэтому мгновенная скорость электрона, равная согласно (9)  $v^* = p/m$ , не остается постоянной. Однако, если ввести представление о средней скорости электрона, численно равной скорости центра тяжести волнового пакета, соответствующего волновой функции (2), то эта скорость оказывается постоянной. Действительно, согласно принципам квантовой механики движение центра тяжести волнового пакета эквивалентно движению классической частицы, на которую в каждый момент времени действует сила, равная среднему значению силового поля. Так как среднее значение поля решетки равно нулю, то введенная таким образом средняя скорость электрона, соответствующая стационарному состоянию (2), постоянна. Если принять, что введенная таким образом средняя скорость электрона  $v$  численно равна групповой скорости пакета

плоских волн, то согласно формуле

$$\mathbf{v} = \frac{\partial \omega}{\partial \mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon}{\partial \mathbf{k}}, \quad (14)$$

так как  $\epsilon = \hbar \omega$ . Строгий вывод формулы (14) основан на квантовомеханическом усреднении значения  $\mathbf{p}/m$ , соответствующего стационарному состоянию электрона (2). Сравнение (9) и (14) показывает, что для электрона в кристалле направление волнового вектора  $\mathbf{k}$  в общем случае не совпадает с направлением скорости  $\mathbf{v}$ , что обусловлено несовпадением фазовой и групповой скоростей волны (2). Из данного выше определения средней скорости электрона (14) ясно, что вблизи минимума энергии направление скорости  $\mathbf{v}$  совпадает с направлением внешней нормали к изоэнергетической поверхности, а вблизи максимума — с направлением внутренней нормали, т. е. скорость направлена противоположно. Так как изоэнергетические поверхности и их совокупность в зоне Бриллюэна обладают центром симметрии  $\epsilon(-\mathbf{k}) = \epsilon(\mathbf{k})$ , то согласно (14)  $\mathbf{v}(-\mathbf{k}) = -\mathbf{v}(\mathbf{k})$ , и, следовательно, сумма скоростей электрона для всех значений волнового вектора в зоне Бриллюэна равна нулю. Таким образом, в отсутствие внешнего поля суммарный электрический ток через кристалл равен нулю.

Пусть теперь на электрон в кристалле действует внешняя сила  $\mathbf{F}$ , изменяющая волновой вектор  $\mathbf{k}$  и, следовательно, среднюю скорость  $\mathbf{v}(\mathbf{k})$ , энергию  $\epsilon(\mathbf{k})$  и состояние электрона в зоне, описываемое волновой функцией (2). При этом сила  $\mathbf{F}$  настолько мала, что не приводит к переходам между зонами. Изменение средней скорости электрона, т. е. его ускорение равно

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \frac{\partial \epsilon(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \quad (15)$$

или

$$\frac{dv_i}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial k_i} \right) = \frac{1}{\hbar} \sum_j \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k_i \partial k_j} \frac{dk_j}{dt}. \quad (16)$$

С другой стороны, из закона сохранения энергии

$$\frac{d\epsilon(\mathbf{k})}{dt} = \frac{\partial \epsilon}{\partial \mathbf{k}} \frac{d\mathbf{k}}{dt} = \mathbf{v} \mathbf{F} \quad (17)$$

и формулы (14) получаем уравнение движения в форме

$$\hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = \mathbf{F}. \quad (18)$$

Сравнение (16) и (18) приводит к уравнению движения в окончательной форме

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = (m^*)^{-1} \mathbf{F}, \quad (19)$$

где тензор обратной эффективной массы  $(m^*)^{-1}$  совпадает с введенным выше тензором (11), если зависимость энергии электрона от квазиимпульса является квадратичной (10). Таким образом, уравнению движения электрона в кристалле можно придать классическую форму, если обратную скалярную массу электрона заменить тензором обратной эффективной массы  $(m^*)^{-1}$ , а импульс свободного электрона заменить квазиимпульсом  $\hbar \mathbf{k}$ . В этой замене и состоит последовательный учет взаимодействия движущегося электрона с полем кристаллической решетки. Из (19) ясно, что это взаимодействие приводит к тому, что в общем случае направление ускорения электрона не

совпадает с направлением действующей внешней силы (внешней силой может служить, например, электрическое поле, приложенное к кристаллу).

**1.2. Энергетический спектр электрона.** Периодичность волновой функции (2) приводит к разбиению пространства обратной решетки на квазинепрерывные зоны, чему соответствует зонный характер энергетического спектра электрона в периодическом поле кристалла. Ниже мы остановимся на этом более подробно; здесь же отметим, что образование энергетических зон, в общем случае разделенных полосами запрещенных значений энергии, является следствием квантовомеханического соотношения неопределенностей

$$\Delta \varepsilon \Delta t \simeq \hbar, \quad (20)$$

где  $\Delta t$  — время локализации электрона вблизи фиксированного узла решетки, а  $\Delta \varepsilon$  — полоса возможных значений энергии. В изолированном атоме время локализации электрона бесконечно велико, что приводит в соответствии с (20) к дискретным значениям энергии. При сближении атомов и образовании кристаллической решетки время локализации электрона в атоме ограничено туннельным просачиванием электрона через потенциальный барьер, разделяющий соседние атомы. Вероятность туннельного просачивания  $W$  можно грубо оценить, предполагая барьер прямоугольным:

$$W \simeq 10^{16} \exp \left( -\frac{2}{\hbar} \int \sqrt{2m(u-l)} dx \right). \quad (21)$$

Здесь  $u$  и  $l$  — соответственно высота и ширина барьера,  $m$  — масса свободного электрона. Для валентных электронов  $u \simeq 10$  эв,  $l \simeq 10^{-8}$  см, что приводит в соответствии с (21) к  $W \simeq 10^{15} \text{ сек}^{-1}$  и, следовательно, времени локализации электрона в атоме  $\Delta t \simeq W^{-1} \simeq 10^{-15}$  сек. Согласно (20) это вызывает расширение уровня валентного электрона в энергетическую зону шириной  $\Delta \varepsilon \simeq \hbar / \Delta t \simeq 1$  эв. Аналогичным образом можно показать, что и электроны внутренних оболочек атома оказываются делокализованными и в кристалле им соответствует энергетическая зона конечной ширины, причем по мере перехода от внешних оболочек к внутренним зоны сужаются. Таким образом, стационарное состояние соответствует равновероятному распределению электрона по всем узлам решетки, что, в свою очередь, приводит к расщеплению электронных термов в квазинепрерывные зоны энергии. Если уровень в атоме заполнен, то все  $N^3$  (без учета спина) электронных состояний соответствующей атому уровню зоны также заняты электронами, т. е. зона оказывается целиком заполненной. Если атомный уровень пуст или заполнен частично, то и возникающая из него зона оказывается свободной или частично заполненной.

Нетрудно видеть, что электроны целиком заполненной зоны не вносят вклад в электропроводность кристалла. Действительно, в соответствии с (18) приложенное к кристаллу электрическое поле изменяет состояние электрона, т. е. его волновой вектор. Если все состояния в зоне заняты электронами, то в соответствии с принципом Паули поле не может переводить электрон из одного состояния в другое, т. е. ускорять его. Таким образом, в электропроводности участвуют только электроны, принадлежащие к частично заполненным энергетическим зонам.

В качестве примера на рис. 242 показано возникновение энергетических полос  $1s$  и  $2s$  из соответствующих электронных уровней при образовании объемноцентрированной кубической решетки лития. Так как в атоме лития на уровне  $1s$  находятся два электрона, а на уровне  $2s$  — один электрон, то зона  $1s$  заполнена целиком, а зона  $2s$  — частично. (Заполненная часть зоны

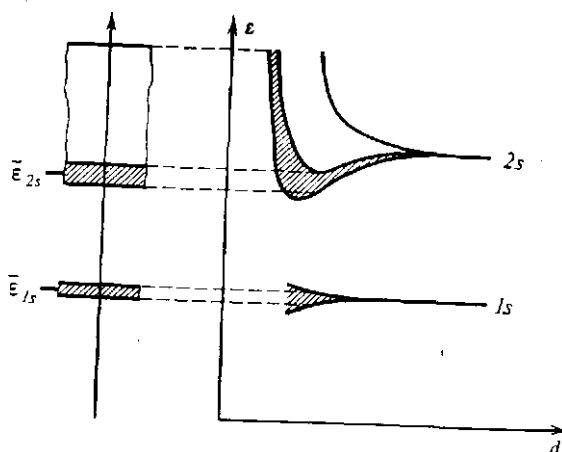


Рис. 242  
Образование энергетических зон у лития

2s на рис. 242 заштрихована.) В соответствии с (20) зона 2s оказывается широкой, а зона 1s — узкой. Таким образом, электропроводность металла лития обусловлена электронами 2s-зоны. Возможная энергетическая зонная структура металлов не ограничивается рассмотренным выше случаем. Металлическая проводимость кристалла может быть обусловлена перекрытием энергетических зон, одна из которых свободна, а другая целиком заполнена. Случай, когда свободная и целиком заполненная зоны не перекрываются, соответствует диэлектрику или полупроводнику. В этом случае электропроводность кристалла обусловлена междוזонными переходами электронов, т. е. переходом электронов из целиком заполненной зоны в свободную под действием тепла или света (внутренний фотоэффект). При переходе электронов в свободную зону из целиком заполненной в последней возникают свободные состояния, которые называют дырками. В этом случае электропроводность кристалла может быть обусловлена не только электронами, перешедшими в свободную зону, но и перераспределением электронов по состояниям в почти заполненной зоне. Можно строго показать, что движение электронов в почти заполненной зоне эквивалентно движению положительно заряженных вакансий, т. е. дырок, эффективная масса которых в общем случае отлична от эффективной массы электронов. Разделение электропроводности кристалла на электронную и дырочную компоненты (соответственно *n*- и *p*-тип проводимости) и определение знака основных носителей тока производится с помощью измерения гальвано- и термомагнитных явлений (см. т. 4).

## 2. Зоны Бриллюэна

**2.1. Энергетический спектр электрона в приближении слабой связи.** Выше было показано, что энергия электрона в кристалле  $\epsilon$  является периодической функцией волнового вектора  $\mathbf{k}$ . Это приводит к разбиению пространства обратной решетки на области, в которых энергия  $\epsilon$  принимает одни и те же значения. Эти области, получившие название зон Бриллюэна, могут быть получены на основе решения уравнения Шредингера (1) в приближении почти свободного электрона.

Подставляя волновую функцию (2) в уравнение Шредингера (1) и сокращая полученное выражение на  $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$ , приходим к следующему уравнению



для амплитуды  $U_k(\mathbf{r})$ :

$$\left[ \varepsilon_k - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - U(\mathbf{r}) \right] U_k = - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 U_k - \frac{i\hbar^2}{m} (\mathbf{k} \nabla U_k). \quad (22)$$

Так как потенциальная энергия электрона  $U(\mathbf{r})$  является периодической функцией, она может быть разложена в ряд Фурье

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{H} \neq 0} U_{\mathbf{H}} \exp [2\pi i (\mathbf{H} \mathbf{r})]. \quad (23)$$

Поскольку суммирование в (23) проводится как в положительном, так и в отрицательном направлении основных векторов обратной решетки, а  $U(\mathbf{r})$  является вещественной функцией, то  $U_{-\mathbf{H}} = U_{\mathbf{H}}$ . Кроме того, в (23)  $U_{000} = 0$ . Аналогичным образом разлагаем в ряд Фурье периодическую амплитуду

$$U_k(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{H}} a_{\mathbf{H}} \exp [2\pi i (\mathbf{H} \mathbf{r})], \quad (24)$$

где  $\mathbf{H}' = m_1 \mathbf{a}_1^* + m_2 \mathbf{a}_2^* + m_3 \mathbf{a}_3^*$  — вектор обратной решетки. Подставляя (23) и (24) в (22), приходим к уравнению

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{H}'} \left\{ \varepsilon_k - \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + 2\pi \mathbf{H}')^2 \right\} a_{\mathbf{H}'} \exp [2\pi i (\mathbf{H}' \mathbf{r})] = \\ = \sum_{\mathbf{H}} \sum_{\mathbf{H}' \neq 0} U_{\mathbf{H}} a_{\mathbf{H}'} \exp [2\pi i (\mathbf{H}' + \mathbf{H}) \mathbf{r}] = 0. \end{aligned} \quad (25)$$

В уравнении (25) вектор обратной решетки  $\mathbf{H}' + \mathbf{H}$  можно заменить на вектор  $\mathbf{H}'$  при условии, если суммирование по  $m$  заменить на суммирование по  $m = h$ . Это позволяет приравнять нулю сумму коэффициентов при  $\exp [2\pi i (\mathbf{H}' \mathbf{r})]$ . В результате приходим к следующей системе алгебраических уравнений:

$$\left[ \varepsilon_k - \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + 2\pi \mathbf{H}')^2 \right] a_m = \sum_{h \neq 0} U_{\mathbf{H}} a_{\mathbf{H}' - \mathbf{H}} = 0, \quad (26)$$

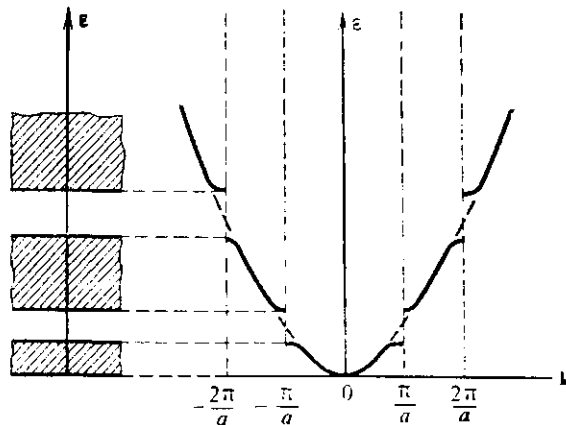
из которой в принципе могут быть определены энергия  $\varepsilon_k = \varepsilon_k(\mathbf{k}, U_{\mathbf{H}})$  и коэффициенты разложения (24)  $a_{\mathbf{H}} = a_m = a_m(\mathbf{k}, U_{\mathbf{H}})$ .

Рассмотрим теперь электрон в слабом периодическом поле решетки, когда в гамильтониане уравнения (1) потенциальная энергия электрона  $U(\mathbf{r})$  много меньше его кинетической энергии (приближение почти свободного электрона). В этом случае коэффициенты разложения (23)  $U_{\mathbf{H}}$  можно считать величинами первого порядка малости. В этом же приближении  $a_{m \neq 0}$  (24) — также величины первого порядка малости, причем  $a_{m \neq 0} \ll a_0$ . Заметим, что  $a_0^2$  — квадрат модуля волновой функции свободного электрона. Пренебрегая в (26) под знаком суммы членами второго порядка малости, т. е. ограничиваясь членом с индексом  $h = m$ , полагая энергию  $\varepsilon_k = \varepsilon_0 = \hbar^2 k^2 / 2m$  равной энергии свободного электрона и нормируя  $a_0 = 1$ , приходим к следующему выражению:

$$a_{m \neq 0} = - \frac{m}{2\pi \hbar^2} \frac{U_m}{\pi (\mathbf{H}')^2 - (\mathbf{H}' \mathbf{k})}. \quad (27)$$

Совокупность коэффициентов  $a_{m \neq 0}$  можно рассматривать как линейную поправку к волновой функции свободного электрона (3), обусловленную слабой связью электрона с узлами решетки. Аналогичным образом из (26) может

Рис. 243  
Зависимость энергии электрона в кристалле от волнового вектора



быть получена поправка  $\Delta\epsilon$  к энергии свободного электрона  $\epsilon_0$  ( $\epsilon = \epsilon_0 + \Delta\epsilon$ ):

$$\Delta\epsilon = - \frac{m}{2\pi\hbar^2} \sum_{\mathbf{H} \neq 0} \frac{|U_{\mathbf{H}}|^2}{\pi\mathbf{H}^2 - (\mathbf{H}\mathbf{k})}, \quad (28)$$

которая является квадратичной. Из (27) и (28) видно, что при значениях волнового вектора, удовлетворяющих соотношению

$$\pi\mathbf{H}^2 + (\mathbf{H}\mathbf{k}) = 0, \quad (29)$$

поправка к энергии электрона  $\Delta\epsilon$  и коэффициенты  $a_m$  обращаются в бесконечность. Это означает, что вблизи плоскости, определяемой в пространстве обратной решетки уравнением (29), характер движения электрона резко меняется. Можно показать, что на этой плоскости энергия электрона претерпевает скачок, равный  $2|U_{\mathbf{H}}|$ , и что в первом приближении зависимость энергии  $\epsilon_k$  от волнового вектора имеет вид

$$\epsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \pm |U_{\mathbf{H}}|. \quad (30)$$

В одномерном случае  $\mathbf{H} = \pm(\hbar/a)\mathbf{k}$ , где  $a$  — период прямой «решетки», и уравнение (29) упрощается:

$$k = \pm \frac{\pi}{a} h, \quad h = 1, 2, 3, \dots \quad (31)$$

На рис. 243 представлена соответствующая (30) квадратичная зависимость  $\epsilon_k$  от волнового вектора  $k$ . В пределах  $-\pi/a < k < +\pi/a$  эта зависимость является параболической и соответствует свободному электрону. В точках  $k = \pm\pi/a, \pm 2\pi/a, \pm 3\pi/a, \dots$  энергия электрона претерпевает разрывы, что приводит к образованию энергетических зон, как это показано на рис. 243. Энергия электрона является периодической функцией волнового вектора, что позволяет разбить ось волнового вектора  $k$  на отрезки или зоны, в пределах которых энергия принимает одни и те же значения. Границы первой зоны определяются неравенством  $-\pi/a < k < +\pi/a$ . Вторая зона может быть получена, если вычесть из отрезка, определяемого неравенством  $-2\pi/a < k < +2\pi/a$ , отрезок, соответствующий первой зоне, и т. д. «Объемы» (или длины) всех зон одинаковы и равны  $2\pi/a$ . Полученные зоны можно назвать одномерными зонами Бриллюэна. Поскольку энергия является периодической функцией волнового вектора, зависимость  $\epsilon = \epsilon(k)$  обычно

приводят к первой бриллюэновской зоне, рассматривая изменение волнового вектора  $\mathbf{k}$  только в области  $-\pi/a < k < \pi/a$ . Эту область изменения называют приведенной областью волнового вектора, а сам вектор  $\mathbf{k}$  и соответствующие энергетические зоны — приведенными.

В трехмерном пространстве обратной решетки зона Бриллюэна — многогранник, плоскости которого удовлетворяют уравнению (29). Первой зоной Бриллюэна называют наименьший многогранник в пространстве обратной решетки, окружающий точку  $\mathbf{k} = 0$ . Вторая, третья и все последующие зоны Бриллюэна определяются так же, как они были определены в одномерном случае.

**2.2. Грани бриллюэновских зон и условие Лауэ.** Легко видеть, что уравнение (29), которому удовлетворяют грани бриллюэновских зон, эквивалентно условию Лауэ для интерференции коротких волн в кристалле (см. гл. I, гл. IV, формулы (29), (30)). Действительно, это условие имеет вид

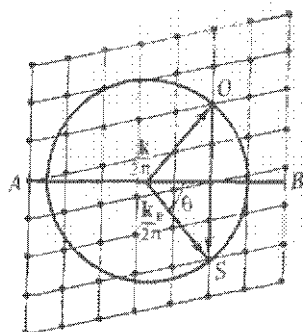
$$\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = 2\pi\mathbf{H}, \quad (32)$$

где  $\mathbf{k}_0$  и  $\mathbf{k}$  — волновые векторы соответственно падающей и рассеянной волн,  $\mathbf{H}$  — произвольный вектор обратной решетки, причем  $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}_0| = 2\pi\lambda$ . Переносим в (32)  $\mathbf{k}_0$  в правую часть и возводя в квадрат обе части уравнения, приходим к (29). На рис. 244, а представлена сфера отражения в обратной решетке, из которой видно, что в соответствии с (32) вектор обратной решетки  $\mathbf{H}$  является разностью векторов  $\mathbf{k}/2\pi$  и  $\mathbf{k}_0/2\pi$ . Из рисунка видно, что плоскость  $AB$ , проходящая через центр сферы и перпендикулярная к вектору  $\mathbf{H}$ , является плоскостью отражения и в соответствии с формулой Рудольфа — Брэгга (см. гл. I, гл. IV, формулу (3)) удовлетворяет условию (32). Поскольку уравнения (32) и (29) полностью эквивалентны, плоскости  $AB$  являются одновременно гранью бриллюэновской зоны. Таким образом, грань бриллюэновской зоны, соответствующая узлу  $\mathbf{H} = h_1\mathbf{a}_1^* + h_2\mathbf{a}_2^* + h_3\mathbf{a}_3^*$  обратной решетки, является плоскостью отражения волн электронов, причем в пространстве прямой решетки эта плоскость имеет индексы  $h : k : l = h_1 : h_2 : h_3$ . Приведенный на рис. 244, а чертеж иллюстрирует правило построения

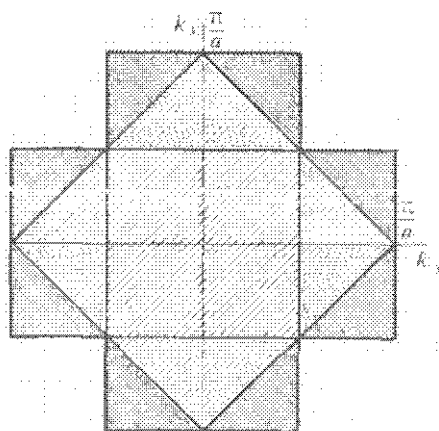
Рис. 244

к построению зон Бриллюэна

- а — схема построения зон в пространстве обратной решетки;  
б — зоны Бриллюэна для плоской решетки



а



Первая зона

Вторая зона

Третья зона

б

ния зон Бриллюэна. Узел, являющийся началом координат  $\mathbf{k} = 0$ , соединяют отрезками с ближайшими к нему узлами обратной решетки. Через середины этих отрезков проводят перпендикулярные к ним плоскости, пересечение которых определяет первую зону Бриллюэна. Следующая группа узлов определяет границу второй зоны и т. д. Объем всех бриллюэновских зон одинаков и равен  $(2\pi)^3/\Omega_0$ , где  $\Omega_0$  — объем элементарной ячейки.

В качестве примера рассмотрим примитивную плоскую решетку с периодами  $a_1$  и  $a_2$ . Подставляя в (29) выражения для вектора обратной решетки  $\mathbf{H} = (\mathbf{a}_1^*/a_1)h_1 + (\mathbf{a}_2^*/a_2)h_2$  и волнового вектора  $\mathbf{k} = k_x\mathbf{a}_1^* + k_y\mathbf{a}_2^*$ , получим следующее уравнение прямых, ограничивающих в  $k$ -пространстве двумерные зоны Бриллюэна:

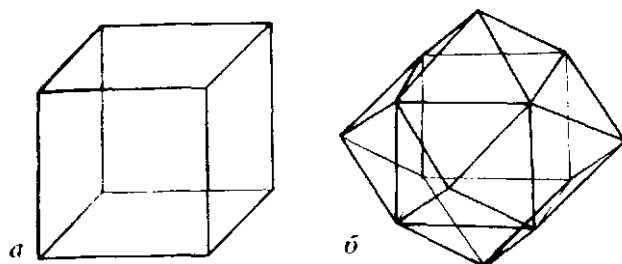
$$k_x \frac{\frac{h_1}{a_1}}{\pi \left( \frac{h_1^2}{a_1^2} + \frac{h_2^2}{a_2^2} \right)} + k_y \frac{\frac{h_2}{a_2}}{\pi \left( \frac{h_1^2}{a_1^2} + \frac{h_2^2}{a_2^2} \right)} = -1. \quad (33)$$

Из (33) видно, что первая зона Бриллюэна ограничена прямыми  $k_x = \pm\pi/a_1$  и  $k_y = \pm\pi/a_2$  и ее «объем» (или площадь) соответственно равен  $(2\pi)^2 S_0$ , где  $S_0 = a_1 a_2$  — площадь элементарной ячейки прямой решетки. На рис. 244, б представлены три первых зоны Бриллюэна плоской решетки для  $a_1 = a_2$ .

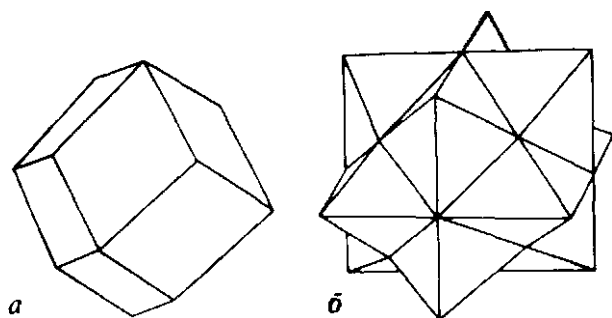
В соответствии с (29) зоны Бриллюэна могут быть построены для всех 14 решеток Браве. На рис. 245—247 это построение выполнено для трех кубических решеток — примитивной, объемноцентрированной и гранецентрированной, причем для каждой из решеток представлены две первые зоны Бриллюэна. Для примитивной кубической решетки обратная решетка — примитивная кубическая. Первая зона Бриллюэна в этом случае — куб (рис. 245, а), грани которого образованы плоскостями  $k_x = k_y = k_z = \pm\pi/a$ , а объем равен  $(2\pi/a)^3$ . Вторая зона Бриллюэна для примитивной кубической решетки ограничена ромбододекаэдром, охватывающим куб (рис. 245, б). Состояния второй зоны заполняют пространство между поверхностью куба и поверхностью ромбододекаэдра. Объем второй зоны, как и всех последующих, равен  $(2\pi/a)^3$ . Для объемноцентрированной кубической решетки обратная решетка — гранецентрированная кубическая. В этом случае каждый узел обратной решетки окружен 12 ближайшими узлами, а первая зона Бриллюэна ограничена соответственно 12 гранями ромбододекаэдра (рис. 246, а). Вторая зона Бриллюэна для объемноцентрированной кубической решетки заключена между ромбододекаэдром и охватывающим его кубооктаэдром (рис. 246, б). На рис. 247 представлены первая и вторая зоны Бриллюэна для гранецентрированной кубической решетки.

**2.3. Границы зон и структурная амплитуда.** Как было сказано выше, на плоскости, ограничивающей зону Бриллюэна и удовлетворяющей условию (29), энергия электрона испытывает скачок. В частном случае этого скачка может и не быть. При этом энергия электрона непрерывна при переходе из одной зоны в другую, и, следовательно, две соседние бриллюэновские зоны перекрываются. Так как уравнение (29) можно рассматривать как условие интерференции электронной волны, аналогичное условию Лауэ, то для электронов в кристалле можно ввести понятие структурной амплитуды рассеяния  $F_{\mathbf{H}}$  (см. т. 1, гл. IV, § 8). Покажем, что в этом случае обращение в нуль  $F_{\mathbf{H}}$  эквивалентно отсутствию соответствующих границ энергетической зоны.

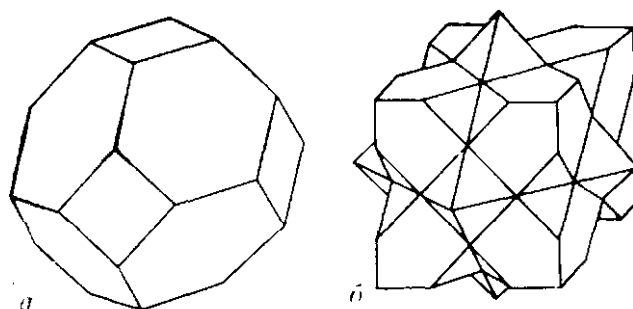
Если в каждой элементарной ячейке кристалла расположено  $n$  одинаковых атомов, то энергию электрона можно представить как сумму энергий его



Р и с. 245  
Первая (а) и вторая (б) зоны  
Бриллюэна для примитивной кубической решетки



Р и с. 246  
Первая (а) и вторая (б) зоны  
Бриллюэна для объемноцентри-  
рованной кубической ре-  
шетки



Р и с. 247  
Первая (а) и вторая (б) зоны  
Бриллюэна для границентри-  
рованной кубической решетки

взаимодействия с каждым из атомов ячейки:

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{m=1}^n U'(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m). \quad (34)$$

Разложив периодический потенциал  $U$  в ряд Фурье, получаем по аналогии с (23)

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{H}} U_{\mathbf{H}} \exp[2\pi i \mathbf{H} \mathbf{r}], \quad (35)$$

где

$$U_{\mathbf{H}} = f \hat{\Phi}_{\mathbf{H}}, \quad (36)$$

$$\hat{\Phi}_{\mathbf{H}} = \sum_{m=1}^n \exp[-2\pi i \mathbf{H} \mathbf{r}_m] \quad (37)$$

и  $f$  — атомная амплитуда рассеяния. Из (36) видно, что если  $\hat{\Phi}_{\mathbf{H}} = 0$ , то коэффициент  $U_{\mathbf{H}}$  в разложении (35) или (23) обращается в нуль, и в соответствии с (30) энергия электрона  $\epsilon_k$  не терпит разрыва на поверхности зоны Бриллюэна. Таким образом, отсутствие отражения  $hkl$  одновременно означает, что плоскость  $hkl$  не является границей бриллюэновской зоны. Расширенные зоны Бриллюэна, из которых удалены фиктивные границы, называют зонами Джонса.

### 3. Изоэнергетические поверхности.

#### Поверхность Ферми и структура зон

Решение уравнения Шредингера (1), как правило, рассматривают для двух предельных случаев — слабого и сильного взаимодействия электрона с кристаллической решеткой. Случай слабого взаимодействия (приближение почти свободного электрона) был рассмотрен выше. В соответствии с (30) ему отвечают сферические изоэнергетические поверхности электрона. В действительности изоэнергетические поверхности электрона в кристалле имеют более сложную форму. Качественно это может быть проиллюстрировано следующим образом. Нормальная составляющая скорости электрона на границе зоны Бриллюэна равна нулю. Согласно (14) это означает, что в невырожденном случае производная  $\partial \epsilon / \partial k$  по направлению, перпендикулярному к границе зоны, на границе обращается в нуль. Таким образом, изоэнергетические поверхности пересекают границу бриллюэновской зоны под прямым углом. Отсюда следует, что на достаточном расстоянии от центра зоны изоэнергетические поверхности несферичны. Анализ более общей формы изоэнергетических поверхностей удобно провести с помощью решения уравнения Шредингера (1), отвечающего другому предельному случаю сильной связи электрона с атомами решетки (приближение сильно связанного электрона).

**3.1. Энергетический спектр электрона в приближении сильной связи.** В этом случае решение (1) может быть представлено в виде суммы атомных функций, каждая из которых описывает состояние электрона в изолированном атоме, причем перекрытие волновых функций имеет место только в пределах одной координационной сферы. Волновая функция электрона в этом случае имеет вид (решение Блоха)

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \sum_n \exp(i\mathbf{k}\mathbf{a}_n) \varphi_a(\mathbf{r} - \mathbf{a}_n), \quad (38)$$

где  $\varphi_a(\mathbf{r} - \mathbf{a}_n)$  — атомная волновая функция, описывающая поведение электрона в атоме, которому отвечает радиус-вектор  $\mathbf{a}_n$ . Выражение для собственного значения энергии  $\epsilon_k$  имеет вид

$$\epsilon_k = \epsilon_a - C - \sum_n \epsilon(\mathbf{a}_n) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{a}_n), \quad (39)$$

где  $\epsilon_a$  — энергия заданного состояния электрона в изолированном атоме, а  $\epsilon(\mathbf{a}_n)$  и  $C$  — интегралы перекрытия:

$$\epsilon(\mathbf{a}_n) = - \int \psi_a^*(\mathbf{r} - \mathbf{a}_n) \{U(\mathbf{r}) - U_a(\mathbf{r})\} \psi_a(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (40)$$

$$C = - \int |\psi_a(\mathbf{r})|^2 \{U(\mathbf{r}) - U_a(\mathbf{r})\} d\mathbf{r}. \quad (41)$$

Здесь  $U_a(\mathbf{r})$  — потенциал электрона в поле изолированного атома,  $U(\mathbf{r})$  — периодический потенциал решетки. Если  $\epsilon(\mathbf{a}_n)$  одинаков для всех атомов координационной сферы, то (39) может быть представлено в форме

$$\epsilon_k = \epsilon_a - C - \epsilon \sum_n \exp(i\mathbf{k}\mathbf{a}_n). \quad (42)$$

В этом случае расчет энергетического спектра электрона  $\epsilon = \epsilon_k(\mathbf{k})$  сводится к вычислению в (42) координационной суммы  $\sum_n \exp(i\mathbf{k}\mathbf{a}_n)$ , где  $n$  — координационное число.

В качестве примера рассмотрим примитивную кубическую решетку ( $n = 6$ ). Расчет по формуле (42) приводит к выражению

$$\epsilon_k = \epsilon_a - C - 2\epsilon [\cos ak_x + \cos ak_y + \cos ak_z]. \quad (43)$$

Напомним, что в этом случае первая зона Бриллюэна — куб со сторонами  $2\pi/a$ . Из (43) видно, что при образовании примитивной кубической решетки из  $N$  атомов уровень электрона в изолированном атоме  $\epsilon$  расщепляется в квазинепрерывную зону энергии из  $N$  уровней шириной  $12\epsilon$ . Действительно, полагая аддитивную константу в (43)  $\epsilon_a - C = 0$ , находим, что минимум  $\epsilon_k$  имеет место в центре зоны при  $k_x = k_y = k_z = 0$ , а максимум — в восьми вершинах куба при  $k_x = k_y = k_z = \pm\pi/a$ , причем  $\epsilon_{\min} = -6\epsilon$ , а  $\epsilon_{\max} = +6\epsilon$ . Таким образом, ширина всей зоны равна  $\epsilon_{\max} - \epsilon_{\min} = 12\epsilon$ . Разложение в ряд  $\epsilon_k$  (43) в области малых значений  $k$  с точностью до квадратичного члена приводит к выражению

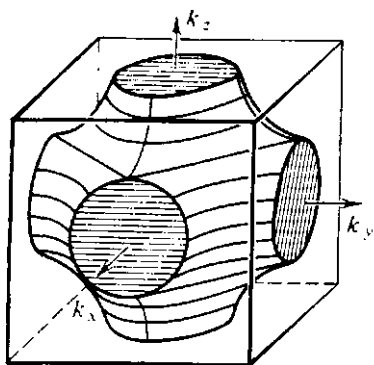
$$\epsilon_k \simeq -6\epsilon + \epsilon a^2 k^2. \quad (44)$$

Таким образом, в центре зоны Бриллюэна изоэнергетическая поверхность — сфера. Это позволяет ввести согласно (11) скалярную эффективную массу электрона:

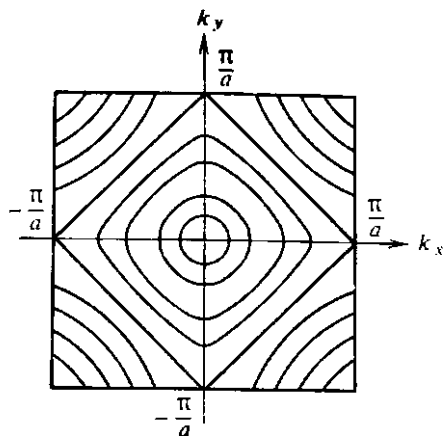
$$m^* = \frac{\hbar^2}{\left(\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k^2}\right)_{k=0}} = \frac{\hbar^2}{2\epsilon a^2}. \quad (45)$$

Вблизи вершин куба изоэнергетические поверхности также являются сферами. Это можно показать, разложив  $\epsilon_k$  в ряд вблизи верхнего края зоны. Введенная для этих сфер по аналогии с (45) скалярная эффективная масса дырки оказывается отрицательной и равной по модулю эффективной массе электрона, т. е.  $m_d^* = -m^*$ . Между сферическими поверхностями, отвечающими экстремальным точкам  $\epsilon_k$ , расположены изоэнергетические поверхности более сложной формы. Все они удовлетворяют уравнению (43), где  $-6\epsilon < \epsilon_k < +6\epsilon$ . Некоторые из этих поверхностей — открытые. Так как  $\epsilon = \epsilon(k)$  — периодическая функция, то закрытые изоэнергетические поверхности периодически повторяются во всех элементарных ячейках обратной решетки, а открытые, также повторяясь, проходят все пространство обратной решетки. На рис. 248 представлена открытая изоэнергетическая поверхность, для которой зависимость энергии  $\epsilon_k$  от волнового вектора  $k$  дается выражением (43). На рис. 249 приведено сечение изоэнергетических поверхностей (43) плоскостью  $k_z = 0$ . В этом случае открытые «поверхности» — изоэнергетические линии  $k_x \pm k_y = \pi/a$ , соответствующие в (43)  $\epsilon_k = -2\epsilon$ . Аналогичным образом могут быть построены изоэнергетические поверхности для объемноцентрированной и гранецентрированной кубических решеток.

**3.2. Поверхность Ферми.** Как уже указывалось выше (§ 1), в металлах энергетические зоны заполнены частично. Изоэнергетическая поверхность, являющаяся границей между занятыми и свободными состояниями в пространстве обратной решетки, называется поверхностью Ферми. Так как в соответствии с принципом Паули в явлениях электропроводности (и других явлениях переноса заряда) участвуют только те электроны, которые находятся вблизи поверхности Ферми, топология этой поверхности существенно определяет электрические, гальваномагнитные и другие свойства металлов. Можно показать, например, что в магнитном поле траектория электрона в пространстве обратной решетки определяется сечением поверхности Ферми плоскостью, перпендикулярной направлению магнитного поля. Если поверхность Ферми

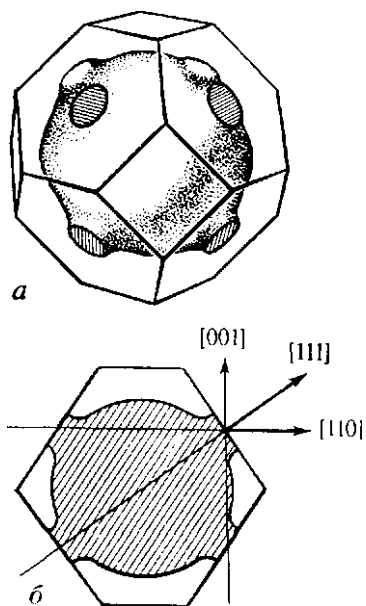


Р и с. 248  
Открытая изоэнергетическая поверхность согласно формуле (43)

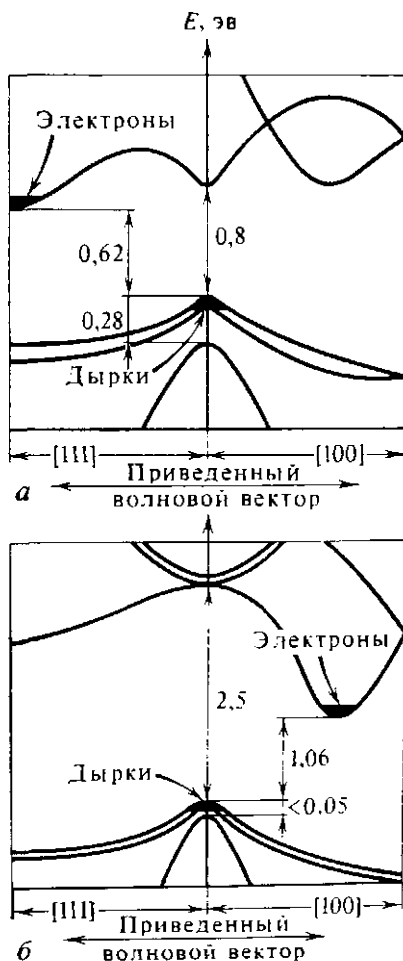


Р и с. 249

Р и с. 249  
Сечение изоэнергетической поверхности (рис. 248) плоскостью  $k_z = 0$



Р и с. 250  
Открытая поверхность Ферми для ГЦК-металлов (а) и ее сечение (б) плоскостью (110)



Р и с. 251  
Зонная структура германия (а) и кремния (б)



открыта, то и траектория может быть открыта, а период  $T$  и частота обращения электрона  $\omega$  равны соответственно бесконечности и нулю. Если сечение поверхности Ферми дает замкнутую траекторию, то для периода  $T$  и частоты  $\omega$  обращения электрона имеют место следующие выражения:

$$T = \frac{c}{eH} \frac{\partial S}{\partial \epsilon}, \quad \omega = 2\pi \frac{eH}{c} \left( \frac{\partial S}{\partial \epsilon} \right)^{-1}. \quad (46)$$

Здесь  $S$  — площадь сечения поверхности Ферми,  $\epsilon$  — энергия электрона,  $H$  — напряженность магнитного поля. Сопоставляя (46) с соответствующими выражениями для свободного электрона, приходим к выражению, связывающему эффективную массу электрона  $m^*$  с формой поверхности Ферми:

$$m^* = \frac{1}{2\pi} \frac{\partial S}{\partial \epsilon}. \quad (47)$$

Согласно (47) знак эффективной массы зависит от того, находится ли внутри поверхности Ферми минимум или максимум энергии. На рис. 250 приведена открытая поверхность Ферми для золота, меди и серебра и ее сечение плоскостью (110). Видно существование открытых направлений [111], [110] и [001], которым соответствуют открытые траектории.

У полупроводников и диэлектриков зоны свободны или заполнены целиком. В этом случае оказывается важным изучение структуры изоэнергетических поверхностей, соответствующих минимальной и максимальной энергиям зон, отделенных энергетическим зазором, называемым запрещенной зоной энергий. Обычно структуру зон характеризуют зависимостью граничной энергии от приведенного волнового вектора. Схема приведенных зон на рис. 251 иллюстрирует частный случай этой зависимости для элементарных полупроводников — германия и кремния.

## ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ

# ДИНАМИКА РЕШЕТКИ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

### 1. Колебания атомов кристалла

Колебания атомов около их положения равновесия — одно из фундаментальных свойств кристаллической решетки. Совокупность явлений, связанных с такими колебаниями и описывающих их закономерности, называют динамикой решетки. Динамика решетки лежит в основе теории тепловых свойств кристаллов и современных представлений об электрических и магнитных свойствах кристаллов, рассеянии света в кристаллах и т. д. Например, ангармонизм колебаний атомов кристаллической решетки определяет соотношение между теплоемкостью, сжимаемостью и коэффициентом линейного теплового расширения (соотношение Грюнайзена). Представление о тепловом движении атомов и ангармонизме колебаний лежит в основе современной теории фазовых переходов в кристаллах, в частности сегнетоэлектрических (см. т. 4). Здесь приведем только основные выводы теории динамики кристаллической решетки и рассмотрим на их основе теплоемкость, теплопроводность и тепловое расширение кристаллов.

**1.1. Колебания линейной цепочки атомов.** При не слишком низких температурах, когда амплитуда колебаний атомов решетки много больше соответствующей атомам дебройлевской длины волны, колебания атомов подчиняются законам классической механики. При этом основные особенности колебаний могут быть поняты уже при рассмотрении колебаний линейной цепочки атомов (одномерная модель решетки). Понимая под периодом элементарной ячейки такой одномерной решетки кратчайшее расстояние между соседними атомами одного сорта  $a$ , рассмотрим случай, когда одномерная элементарная ячейка содержит два атома. Пространственным аналогом такой решетки могут служить кристаллические решетки щелочно-галогидных кристаллов и ряда полупроводников.

На рис. 252 представлена линейная цепочка атомов, состоящая из атомов двух сортов с порядковыми номерами  $m'$  и  $m''$  и их ближайших соседей. Обозначим массы атомов соответственно через  $m_1$  и  $m_2$ , а коэффициенты упругости для соседних пар  $m', m''$  и  $m', m'$  — 1 соответственно через  $\beta_1$  и  $\beta_2$ . В приближении упругих сил, действующих только между соседними атомами, уравнения движения атомов имеют вид

$$\begin{aligned} m_1 \ddot{u}_m &= -\beta_1 (u'_m - u''_{m-1}) - \beta_2 (u'_m - u''_{m+1}), \\ m_2 \ddot{u}_m &= -\beta_1 (u''_m - u'_{m-1}) - \beta_2 (u''_m - u'_{m+1}), \end{aligned} \quad (1)$$

где  $u'_m$  и  $u''_m$  — координаты атомов с порядковыми номерами  $m'$  и  $m''$  соответственно. Будем искать решение уравнений (1) в форме бегущей волны

$$u'_m = A' \exp [i (kam - \omega t)], \quad u''_m = A'' \exp [i (kam - \omega t)], \quad (2)$$

где  $k$  — модуль волнового вектора атома ( $k = 2\pi/\lambda$ ), амплитуды  $A'$  и  $A''$  не зависят от  $m$ , а роль модуля радиуса-вектора играет член  $am$  ( $a$  — основной вектор решетки). Подставляя (2) в (1) и сокращая множитель  $\exp[i(kam - \omega t)]$ , получаем для амплитуд  $A'$  и  $A''$  систему линейных уравнений

$$\begin{aligned} \left[ \omega^2 - \frac{\beta_1 + \beta_2}{m_1} \right] A' + \left[ \frac{\beta_1 - \beta_2 \exp(-iak)}{m_1} \right] A'' &= 0, \\ \left[ \frac{\beta_1 - \beta_2 \exp(iak)}{m_2} \right] A' + \left[ \omega^2 - \frac{\beta_1 + \beta_2}{m_2} \right] A'' &= 0. \end{aligned} \quad (3)$$

Система (3) дает для  $A'$  и  $A''$  решения, отличные от нуля, при равенстве нулю соответствующего детерминанта. Это условие, в свою очередь, приводит к квадратичному уравнению для  $\omega^2$ , которому удовлетворяют следующие решения:

$$\begin{aligned} \omega_{\text{ак}}^2 &= \frac{1}{2} \omega_0^2 \left\{ 1 - \sqrt{1 - \gamma^2 \sin^2 \frac{ak}{2}} \right\}, \\ \omega_{\text{оп}}^2 &= \frac{1}{2} \omega_0^2 \left\{ 1 + \sqrt{1 - \gamma^2 \sin^2 \frac{ak}{2}} \right\}, \end{aligned} \quad (4)$$

где

$$\omega_0^2 = \frac{(\beta_1 + \beta_2)(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}, \quad \gamma^2 = 16 \frac{\beta_1 \beta_2}{(\beta_1 + \beta_2)^2} \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2}. \quad (5)$$

**1.2. Ветви колебаний.** Решения (2) и (4) показывают, что упругие колебания атомов могут быть описаны с помощью бегущей монохроматической волны, если только частоты этих колебаний удовлетворяют законам или ветвям дисперсии  $\omega = \omega(k)$ , одну из которых  $\omega = \omega_{\text{ак}}(k)$  принято называть акустической, а другую  $\omega = \omega_{\text{оп}}(k)$  — оптической. Как и блоховская функция (2) гл. III, решение (2) периодически в пространстве обратной решетки. Поэтому все особенности колебаний атомов могут быть поняты, если рассматривать волну (2) как функцию волнового вектора  $k$  в пределах первой зоны Бриллюэна (4) гл. III или

$$-\pi/a \leq k \leq +\pi/a. \quad (6)$$

Применяя к (2) граничные условия Борна — Кармана (6) гл. III и в соответствии с (7) гл. III, приходим к выводу, что для объема решетки с  $N$  ячейками проекция волнового вектора  $k$  может принимать в пределах бриллюэновской зоны  $N$  дискретных значений. Эта дискретность, или квазинепрерывность, значений волнового вектора и соответствующих частот колебаний является следствием дискретности самой кристаллической решетки.

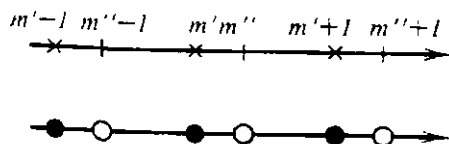


Рис. 252  
К анализу колебаний линейной цепочки атомов

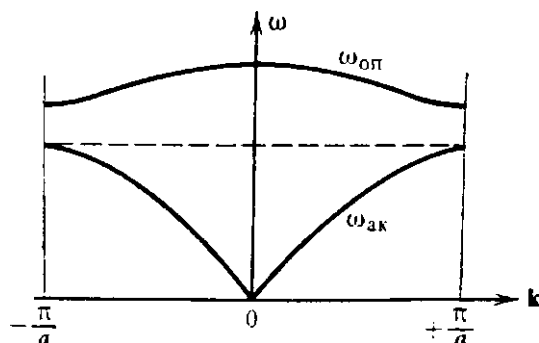


Рис. 253  
Дисперсия оптической и акустической ветвей колебаний

На рис. 253 представлена зависимость  $\omega_{\text{ак}}$  и  $\omega_{\text{оп}}$  от  $k$ , определяемая (4) в пределах первой бриллюэновской зоны, или, иными словами, дисперсия акустической и оптической ветвей колебаний (для  $\gamma^2 < 1$  и  $m_1 \neq m_2$ ). В случае малых  $k$  (длинные волны) разложение (4) в ряд по малому параметру  $ak \ll 1$  дает

$$\omega_{\text{ак}} = vk, \quad v \simeq \frac{1}{4} \omega_0 \gamma a, \quad \omega_{\text{оп}} \simeq \omega_0 \left( 1 - \frac{\gamma^2 a^2}{32} k^2 \right), \quad (7)$$

где  $v$  — скорость звука. Это соответствует, как это видно из рис. 253, разному характеру дисперсии акустической и оптической ветвей при  $k \simeq 0$ , а также основному свойству этих колебаний, а именно  $\omega_{\text{ак}}(0) = 0$ ,  $\omega_{\text{оп}}(0) \neq 0$ . Для выявления другого фундаментального свойства этих колебаний проанализируем отношение

$$\frac{u'_m}{u''_m} = \frac{A'}{A''} = \frac{\beta_1 + \beta_2 \exp(-ika)}{(\beta_1 - \beta_2) - m_1 \omega^2}.$$

Для длинных волн ( $k \rightarrow 0$ ) имеем с учетом (7)

$$\left( \frac{u'_m}{u''_m} \right)_{\text{ак}} = 1, \quad \left( \frac{u'_m}{u''_m} \right)_{\text{оп}} = - \frac{m_2}{m_1}. \quad (8)$$

Из (8) видно, что для акустической ветви характерно колебание атомов в фазе, а для оптической — в противофазе. Тот же результат может быть получен и для предельно коротких волн ( $k \rightarrow \pi/a$  или  $\lambda \rightarrow 2a$ ). Если атомы с массами  $m_1$  и  $m_2$  являются ионами противоположного знака, то оптические колебания, естественно, связаны с изменением дипольного момента элементарной ячейки, что проявляется, например, в дополнительном поглощении инфракрасного света. Из рис. 253 видно, что для всех  $k$  в бриллюэновской зоне  $\omega_{\text{ак}} < \omega_{\text{оп}}$ . Энергетически это означает, что при достаточно низких температурах в кристалле возбуждены одни только акустические колебания, а при более высоких температурах определяющими становятся оптические колебания. Если через  $\omega_{\text{ак}}^m = \omega_{\text{ак}}(\pi/a)$  обозначить предельную частоту акустических колебаний и ввести характеристическую температуру (температуру Дебая)

$$T_D = \hbar \omega_{\text{ак}}^m / k_0, \quad (9)$$

то при  $T \ll T_D$  вкладом оптических колебаний можно пренебречь ( $k_0$  — константа Больцмана).

Те же особенности характеризуют колебания атомов в трехмерной кристаллической решетке с элементарной ячейкой, содержащей  $S$  различных атомов. Анализ колебаний атомов в объеме кристалла  $N^3$  ( $a_1, a_2, a_3$ ) приводит к выводу, что в общем случае существует  $3S$  различных ветвей колебаний, для каждой из которых, в пределах бриллюэновской зоны проекции волнового вектора  $k$  могут принимать  $N$  дискретных значений. При этом три ветви колебаний являются акустическими, а  $(3S - 3)$  — оптическими, причем  $\omega_{\text{ак}}^j(0) = 0$  ( $j = 1, 2, 3$ ) и  $\omega_{\text{оп}}^j(0) \neq 0$  ( $j = 3, \dots, S$ ). Характер дисперсии акустических и оптических ветвей и в этом общем случае передается рис. 253. В случае трехмерной решетки дисперсию всех  $3S$  ветвей колебаний можно характеризовать поверхностями  $\omega = \omega(k)$  в пространстве обратной решетки. Симметрия этих поверхностей определяется симметрией прямой

решетки; кроме того, поверхности  $\omega = \omega(k)$  обладают центром симметрии.

**1.3. Фононы.** В физике твердого тела элементарные возбуждения кристаллической решетки, связанные с колебаниями атомов, называют фононами. Тем самым фононы можно рассматривать как квазичастицы с квазимпульсом  $\hbar k$  и энергией  $\hbar\omega_k$ . Такой подход удобен при рассмотрении ряда явлений, например рассеяния электронов на колебаниях решетки, теплопроводности и т. д.

Фононы при температурах ниже дебаевской ( $T < T_D$ ) подчиняются квантовой статистике Бозе — Эйнштейна, и их среднее число определяется в тепловом равновесии функцией Планка

$$n = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1}. \quad (10)$$

Здесь  $n$  — равновесное число фононов с энергией  $\hbar\omega$  в ячейке фазового пространства объемом  $(2\pi\hbar)^3$ . Число ячеек фазового пространства, приходящихся на интервал  $dk$ , равно

$$dn_q = \frac{4\pi k^2 dk}{(2\pi\hbar)^3} V, \quad (11)$$

где  $V$  — объем кристалла.

Принимая во внимание при  $T < T_D$  только акустические ветви колебаний и полагая согласно (7) дисперсию акустических частот линейной для всех  $k$ , т. е.  $k \simeq \omega/v$ , преобразуем (11) к виду

$$dn_q = \frac{3V}{2\pi^2 v^3} \omega^2 d\omega. \quad (12)$$

Здесь множитель 3 соответствует трем акустическим модам (одной продольной и двум поперечным), а  $v$  — средняя скорость звука.

Таким образом, общее число фононов в объеме  $V$  кристалла равно

$$n dn_q = \frac{3V}{2\pi^2 v^3} \frac{\omega^2 d\omega}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1}, \quad (13)$$

и соответственно полная энергия фононов в объеме  $V$

$$E = \frac{3V\hbar}{2\pi^2 v^3} \int_0^{\omega_{\text{ак}}^m} \frac{\omega^3 d\omega}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1}, \quad (14)$$

где  $\omega_{\text{ак}}^m$  — максимальная частота акустических колебаний, соответствующая границе бриллюэновской зоны. Значение  $\omega_{\text{ак}}^m$  определяется из условия равенства полного числа колебаний в трех акустических ветвях значению  $3N^3$ :

$$\frac{3V}{2\pi^2 v^3} \int_0^{\omega_{\text{ак}}^m} \omega^2 d\omega = \frac{V (\omega_{\text{ак}}^m)^3}{2\pi^2 v^3} = 3N^3, \quad (15)$$

откуда

$$\omega_{\text{ак}}^m = v \left( \frac{6\pi^2 N^3}{V} \right)^{1/3} = v \left( \frac{6\pi^2}{\Omega_0} \right)^{1/3}. \quad (16)$$

где  $\Omega_0$  — объем элементарной ячейки. Используя (16) и (9), получаем для температуры Дебая следующее выражение:

$$T_D = v \left( \frac{6\pi^2}{\Omega_0} \right)^{1/3} \frac{\hbar}{k_0}. \quad (17)$$

При высоких температурах становится существенным вклад оптических колебаний в фононную энергию  $E$ .

## 2. Теплоемкость, тепловое расширение и теплопроводность кристаллов

**2.1. Теплоемкость.** Известно, что теплоемкость кристаллов при высоких температурах постоянна ( $c_v \simeq 6$  кал/град·моль) и не зависит от типа кристалла (закон Дюлонга и Пти). При температурах ниже дебаевской теплоемкость сильно зависит от температуры, причем при  $T \rightarrow 0$   $c_v \rightarrow 0$ . Температурная зависимость теплоемкости может быть получена на основе изложенных выше представлений о колебаниях атомов кристаллической решетки. По определению, теплоемкость кристалла при постоянном объеме равна

$$c_v = \partial E / \partial T, \quad (18)$$

где  $E$  — полная внутренняя энергия кристалла. Целесообразно рассмотреть две температурные области — ниже и выше температуры Дебая  $T_D$ .

При температурах  $T < T_D$  выражение для  $E$  дается формулой (14). Разложение подынтегрального выражения по малому параметру  $\hbar\omega/k_0T$  и последующее интегрирование в (14) дают

$$E \simeq \frac{\pi^2 V (k_0 T)^4}{10 \hbar^3 c^3}, \quad (19)$$

откуда согласно (18) приходим к формуле Дебая

$$c_v = \frac{12\pi^4 k_0}{5} \left( \frac{T}{T_D} \right)^3. \quad (20)$$

Формула Дебая (20) удовлетворительно описывает температурную зависимость теплоемкости в интервале температур 10—50° К для ряда кристаллов с простой структурой, например для щелочно-галогидных кристаллов и большинства элементов. Для кристаллов со сложной структурой и соответственно сложным спектром колебаний имеем набор характеристических (дебаевских) температур, и температурная зависимость  $c_v = c_v(T)$  является более сложной, хотя в достаточно малой окрестности абсолютного нуля температур закон  $T^3$  и в этом случае выполняется.

При высоких температурах ( $T > T_D$ ) энергия оптических колебаний может быть вычислена на основе классической модели набора линейных гармонических осцилляторов. Так как средняя энергия осциллятора равна  $k_0 T$ , а общее число осцилляторов в объеме  $V$  равно  $3SN^3$ , то

$$E = 3SN^3 k_0 T, \quad (21)$$

откуда согласно (18) имеем

$$c_v = 3SN^3 k_0. \quad (22)$$

Для грамм-молекулы вещества  $SN^3 = N_0 \simeq 6 \cdot 10^{23}$  (число Авогадро), откуда и вытекает закон Дюлонга и Пти.

**2.2. Линейное тепловое расширение.** До сих пор мы рассматривали гармонические колебания атомов в кристалле. Это выразилось в том, что мы ограничились линейными членами в правой части уравнений движения (1), что соответствует квадратичным членам в выражении для потенциальной энергии. Рассмотрим теперь взаимодействие двух соседних атомов в условиях ангармонизма. В этом случае выражение для силы взаимодействия  $F$  и потенциальной энергии  $U$  как функций смещения  $x$  атомов от положения их равновесия имеет вид

$$F = -\frac{dU}{dx} = -2\beta x + 3\gamma x^2, \quad (23)$$

$$U(x) = \beta x^2 - \gamma x^3, \quad (24)$$

где коэффициент  $\gamma$  будем называть коэффициентом ангармоничности. Рассчитаем среднее смещение  $\bar{x}$  с помощью функции распределения Больцмана

$$\bar{x} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} x \exp[-U(x)/k_b T] dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-U(x)/k_b T] dx}. \quad (25)$$

Подстановка выражения для  $U(x)$  (24) в (25), разложение подынтегральных выражений в приближении малости ангармонического члена и интегрирование приводит к среднему смещению

$$\bar{x} = \frac{3k_b T \gamma}{4\beta^2} \quad (26)$$

и соответственно к коэффициенту линейного теплового расширения

$$\alpha = \frac{\bar{x}}{aT} = \frac{3k_b \gamma}{4\beta^2 a}, \quad (27)$$

где  $a$  — расстояние между атомами. Из (27) видно, что коэффициент линейного теплового расширения  $\alpha$  прямо пропорционален коэффициенту ангармонизма  $\gamma$ , и, следовательно, в отсутствие ангармонизма колебаний  $\alpha = 0$ . Это вытекает из того, что для линейного осциллятора в гармоническом приближении  $\bar{x} = 0$ . При вычислении  $\bar{x}$  для осциллятора в квантовомеханическом приближении можно получить теоретическую зависимость  $\alpha = \alpha(T)$  и обращение  $\alpha$  в нуль при  $T \rightarrow 0$ , что соответствует теореме Нернста и отвечает экспериментальным данным. Коэффициент линейного теплового расширения большинства веществ лежит в пределах  $(10 \div 100) \cdot 10^{-6} \text{град}^{-1}$  и в кристаллах обнаруживает сильную анизотропию.

**2.3. Теплопроводность.** Другим тепловым свойством кристаллов, существенно связанным с ангармонизмом колебаний атомов, является теплопроводность. По определению, коэффициент теплопроводности  $K$  связывает тепловой поток  $j$  с градиентом температуры в определенном направлении

$$j = K \text{ grad } T. \quad (28)$$

Для коэффициента теплопроводности Дебай использовал следующее выражение, заимствованное из кинетической теории газов:

$$K = \frac{1}{3} c v \lambda, \quad (29)$$

где  $c$  — теплоемкость,  $v$  — скорость звука;  $\lambda$  — средняя длина свободного пробега фононов, определяемая фонон-фононным взаимодействием. Можно

показать, что в гармоническом приближении фонон-фононное взаимодействие отсутствует. Это станет понятным, если принять во внимание, что решением линейных уравнений (1) является суперпозиция гармонических волн и, следовательно, их независимое распространение в кристалле. В этих условиях тепловое сопротивление кристалла оказывается равным нулю и соответственно  $K = \infty$ . Конечное значение коэффициента теплопроводности определяется, таким образом, ангармонизмом колебаний. Разумеется, сказанное относится к идеальному кристаллу. В реальном кристалле имеет место дополнительный механизм рассеяния фононов на дефектах решетки, дающий дополнительный вклад в тепловое сопротивление кристалла.

Как показал Дебай, при высоких температурах  $T > T_D$  справедливо соотношение  $\lambda \sim T^{-1}$ . В области низких температур  $T < T_D$  выполняется экспоненциальная зависимость  $\lambda \sim \exp(-T_D/2T)$ . Экспериментальные значения  $K$  при комнатной температуре изменяются в широких пределах — от 0,9 для металлов до  $10^{-3}$  кал·см<sup>-1</sup>·сек<sup>-1</sup>·град<sup>-1</sup> для диэлектриков. Анизотропия теплопроводности в кристаллах описывается тензором второго ранга (см. т. 4).

### 3. Фазовые переходы. Полиморфизм

В главе I п. 3.2 указывалось, что равновесная кристаллическая структура соответствует минимуму свободной энергии кристалла  $F$ . Однако в широком интервале температур и давлений таких минимумов может быть несколько. Каждому из них может отвечать своя кристаллическая структура со свойственным ей характером химической связи. Такого рода структуры называют полиморфными модификациями или формами, а сами переходы от одной модификации к другой — полиморфными превращениями или фазовыми переходами.

Выше также подчеркивалось, что при объяснении полиморфных превращений нельзя пренебречь энергией теплового движения атомов решетки, как это делалось, например, при расчете энергии кристаллической решетки. Это связано с тем, что механизм фазовых переходов связан с изменением частот колебаний атомов в решетке, а в некоторых случаях — с появлением при определенной температуре или давлении неустойчивой моды колебаний. Так, например, сегнетоэлектрические фазовые переходы (см. т. 4) обусловлены неустойчивостью одного из поперечных оптических колебаний, т. е. появлением так называемой мягкой моды.

Явление полиморфизма было открыто Митчерлихом в 1822 г. на примере кристаллов серы и углекислого калия. Это явление широко распространено. Так, ниже  $+13,3^\circ\text{C}$  устойчива кубическая модификация олова, имеющая структуру типа алмаза (серое олово). Выше  $+13,3^\circ\text{C}$  устойчива другая модификация олова — белое олово, имеющее объемноцентрированную тетрагональную решетку. Физические свойства этих двух полиморфных форм олова существенно различны, например белое олово пластично, а серое — хрупко. Несколько полиморфных форм имеет кварц. Гексагональные кристаллы полупроводника CdS при комнатной температуре и давлении  $\sim 20$  кбар претерпевают фазовый переход в кубическую модификацию. Кубическая фаза CdS в отличие от гексагональной нефоточувствительна. Другой важный пример — фазовый переход в кристалле BaTiO<sub>3</sub>, который является сегнетоэлектриком и имеет тетрагональную решетку в интервале температур  $+5^\circ < T < +120^\circ\text{C}$ , а выше  $+120^\circ\text{C}$  переходит в кубическую параэлектрическую фазу. Примерами фазовых переходов могут служить переходы ферромагнетика в парамагнетик, переход металлов в сверхпровод-



ящее состояние, переход гелия в сверхтекучее состояние, фазовые переходы в жидких кристаллах и т. д.

Равновесие фаз и фазовый состав вещества характеризуют фазовой диаграммой или диаграммой состояния. Простейший пример фазовой диаграммы — это  $p, T$ -диаграмма ( $p$  — давление,  $T$  — температура). Здесь каждая точка с координатами  $p$  и  $T$ , называемая фигуративной точкой, характеризует состояние вещества при заданных температуре и давлении. Кривые  $T = T(p)$  на этой диаграмме разделяют возможные фазы вещества, к которым, в частности, относятся газообразная, жидкая и различные кристаллические фазы. В качестве примера на рис. 254 приведена диаграмма состояния серы. Кривая  $OD$  разделяет на диаграмме области значений  $T$  и  $p$ , где устойчивы соответственно ромбическая и моноклинная фазы серы. При атмосферном давлении переход из ромбической фазы в моноклинную происходит при температуре 368,5° К. С увеличением давления температура фазового перехода, как это видно из диаграммы состояния, повышается.

**3.1. Фазовые переходы первого и второго рода.** Различают фазовые переходы первого и второго рода. Фазовые переходы первого рода сопровождаются скачком таких термодинамических функций, как энтропия, объем и т. д. и, следовательно, скрытой теплотой перехода. Соответственно кристаллическая структура изменяется скачком. Так, для фазовых переходов первого рода кривые  $T = T(p)$  на диаграмме состояния удовлетворяют уравнению Клаузиуса — Клапейрона

$$\frac{dT}{dp} = T \frac{\Delta V}{Q}, \quad (30)$$

где  $\Delta V$  — скачок объема;  $Q$  — скрытая теплота перехода. При фазовых переходах второго рода скачок испытывают производные термодинамических функций (например, скачком изменяются теплоемкость, сжимаемость и т. д.). Кристаллическая структура при фазовом переходе второго рода изменяется непрерывно. Так как фазовый переход первого рода, независимо от его структурного механизма, связан с процессом зародышеобразования, он сопровождается температурным гистерезисом. Под температурным гистерезисом понимают несовпадение температуры фазового перехода при нагревании и охлаждении. Это означает, что каждый фазовый переход первого рода связан с перегревом или переохлаждением. Типичный пример этого — процесс кристаллизации, который является частным случаем фазового перехода первого рода. При фазовых переходах второго рода температурный гистерезис отсутствует.

Как для фазовых переходов первого, так и второго рода симметрия кристалла меняется скачком в точке фазового перехода. Имеется, однако, существенное различие в изменении симметрии при фазовых переходах первого и второго рода. При фазовых переходах второго рода симметрия одной из фаз является подгруппой симметрии другой фазы (см. § 8 настоящей главы). При этом в большинстве случаев (но не обязательно) более симметричная фаза является высокотемпературной, а менее симметричная — низкотемпературной. При фазовых переходах первого рода симметрия кристалла в общем случае может изменяться произвольно и обе фазы могут не иметь общих элементов симметрии.

**3.2. Фазовые переходы и структура.** С точки зрения изменения кристаллической структуры при фазовом переходе принято различать фазовые переходы типа смещения и типа порядок—беспорядок. Типичным примером перехода типа смещения является упоминавшийся выше фазовый пере-

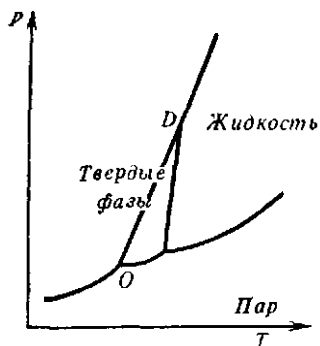


Рис. 254  
Упрощенная диаграмма состояния серы

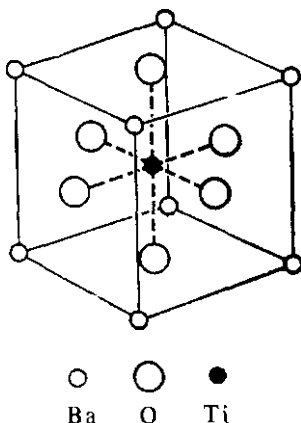


Рис. 255  
Кристаллическая структура титаната бария (тип перовскита, см. рис. 99)

ход в  $\text{BaTiO}_3$  (рис. 255). При температуре выше температуры Кюри ( $T_C \approx +120^\circ \text{C}$ ) титанат бария имеет кубическую решетку. Атомы бария находятся в вершинах куба, титана — в центре куба, кислорода — в центре граней, образуя кислородный октаэдр. При этом результирующий дипольный момент решетки равен нулю, и кристалл соответственно находится в параэлектрической области. При температуре Кюри атомы Ti и O скачком смещаются относительно атомов Ba в направлении одного из ребер куба. При этом решетка из кубической превращается в тетрагональную, причем в направлении смещения атомов возникает сегнетоэлектрическая поляризация.

Примером фазового перехода типа порядок — беспорядок может служить сегнетоэлектрический фазовый переход, обусловленный упорядочением водородных связей. При этом различие между параэлектрической и сегнетоэлектрической фазами заключается в том, что в параэлектрической фазе вероятности различных ориентаций водородных связей (т. е. положений атома H вида  $\text{AH} \dots \text{B}$  и  $\text{A} \dots \text{HB}$ ) одинаковы, а в сегнетоэлектрической — различны (см. т. 1, рис. 256).

Другим примером фазового перехода типа порядок — беспорядок может служить фазовый переход в бинарном сплаве, состоящем из атомов двух сортов — A и B. Выше температуры перехода сплав разупорядочен, что соответствует статистически случайному распределению атомов A и B в узлах решетки (гл. II, п. 2.1). Ниже температуры перехода происходит упорядочение, при котором возникают области в решетке, состоящие целиком из атомов A или B или состоящие из двух подрешеток A и B. В модели Изинга с атомами A и B связываются два противоположных направления спина. Таким образом, эта модель описывает ферромагнитные или антиферромагнитные фазовые переходы в бинарных сплавах, связанные с упорядочением их структуры.

Обозначим через  $P_A(A)$  вероятность того, что атом A займет в решетке свой узел, а через  $P_A(B)$  вероятность того, что этот узел займет атом B. Тогда для такого бинарного сплава, как  $\text{CuZn}$  ( $\beta$ -латунь) с равным количеством узлов типа a и b, можно ввести параметр упорядочения  $\eta = P_A(A) - P_A(B)$ . При переходе от упорядоченной фазы к неупорядоченной параметр  $\eta$  меняется от единицы до нуля. На рис. 256 представлены два типа температурной зависимости  $\eta$ , отвечающие соответственно фазовому переходу первого и второго рода. В  $\beta$ -латуни при  $T_C = 480^\circ \text{C}$  имеет место фазовый переход второго рода. Механизм упорядочения в  $\beta$ -латуни понятен из рис. 257. В высокотемпературной фазе каждый

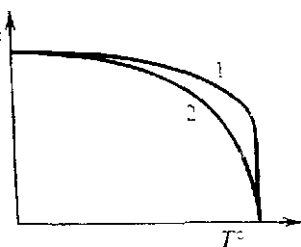
узел объемноцентрированной кубической решетки равновероятно занят атомом Zn и Cu ( $\eta = 0$ ). При  $T < T_c$  атомы меди располагаются преимущественно в центре куба, а атомы цинка — в его вершинах ( $\eta = 1$ ). В самой точке фазового перехода параметр  $\eta$  меняется с температурой непрерывно. В сплаве  $\text{Cu}_3\text{Au}$  при  $T_c = 380^\circ\text{C}$  также имеет место переход типа упорядочения, но первого рода. В этом случае при  $T = T_c$  параметр  $\eta$  меняется скачком.

При рассмотрении фазового равновесия и диаграммы состояния речь шла о термодинамически равновесных фазах, соответствующих минимуму свободной энергии  $F$ . Однако очень часто из-за низкой подвижности атомов в твердом теле та или иная кристаллическая фаза, термодинамически невыгодная в данной фигуративной точке, может существовать в этой точке неопределенно долго. Примером может служить алмаз, который образуется из графита и устойчив при давлении  $\sim 10^5$  атм и температуре  $\sim 2 \cdot 10^3$  °C. Однако алмаз при комнатной температуре и атмосферном давлении может существовать сколь угодно долго, хотя эта фаза и является метастабильной.

Часто разделяют полиморфные превращения на два вида — монотропные и энантиотропные. Монотропными называют переходы, которые идут только в одном направлении, энантиотропными — переходы, происходящие в противоположных направлениях. Примером монотропных переходов могут служить необратимые переходы в мышьяке, сурьме и других элементах V группы, а также упоминавшийся выше переход графит—алмаз. В действительности очень часто обратный переход из метастабильной фазы в равновесную происходит очень медленно по причинам, упоминавшимся выше. Одним из примеров этого может служить закалка металла.

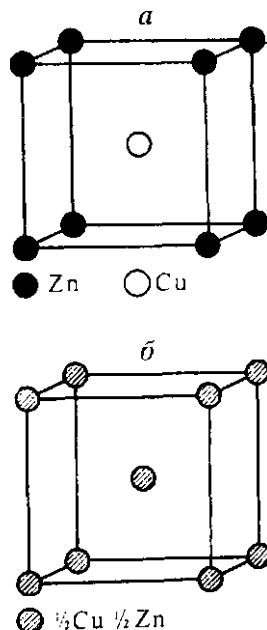
Исследование кристаллической структуры полиморфных модификаций позволяет предложить более детальную структурную классификацию полиморфизма. По этой классификации структуры полиморфных фаз могут отличаться координационным числом. Так, при полиморфном переходе в  $\text{NH}_4\text{Cl}$  шестерная координация переходит в восьмерную. В  $\gamma$ -модификации железа координационное число равно 12, в  $\beta$ -модификации — 8. В некоторых случаях полиморфный переход сопровождается изменением типа плотнейшей упаковки без изменения координационного числа; этот случай называют политипией. Известно явление политипии в сернистом цинке, рутиле,  $\text{SiC}$ ,  $\text{CdI}_2$ ,  $\text{MoS}_2$  и т. д.

В другом важном случае полиморфный переход связан с поворотом или вращением структурных



Р и с. 256

Температурная зависимость параметра упорядочивания  $\eta$  для фазового перехода первого (1) и второго (2) рода



Р и с. 257

Низкотемпературная (а) и высокотемпературная (б) фазы  $\beta$ -латуни

элементов (в частности, молекул или радикалов). Так, структуры  $\alpha$ - и  $\beta$ -кварца отличаются валентным углом Si—O—Si. В ряде кристаллических парафинов и спиртов полиморфные переходы сопровождаются вращением молекул относительно их длинной оси. В других органических соединениях полиморфный переход сопровождается одновременно вращением молекул и изменением их угла наклона к базису. В ряде случаев полиморфный переход связан не со свободным вращением молекул, а с их крутильными колебаниями. В этом случае при температурах выше точки перехода молекулы имеют меньшую степень относительной ориентации. На этот механизм впервые указал Френкель; этот механизм, по-видимому, реализуется в ряде солей аммония. В кристаллах с полярными молекулами (например, в твердых хлористом или иодистом водороде, сероводороде) изменение ориентации полярных молекул приводит к полиморфному превращению, которое в ряде случаев имеет характер сегнетоэлектрического фазового перехода. Примером может служить фазовый переход в  $\text{HCl}$  при  $98,8^\circ \text{K}$ . Выше этой температуры хлористый водород имеет кубическую структуру, причем атомы хлора образуют гранецентрированную кубическую решетку, что соответствует статистически случайной ориентации диполей. При температуре фазового перехода хлористый водород скачком переходит в тетрагональную фазу с одновременной ориентацией диполей. Фазовые переходы, связанные с вращением молекул или упорядочением диполей, в частности сегнетоэлектрические, характеризуются температурными зависимостями параметра упорядочения  $\eta = \eta(T)$  такого же типа (рис. 256).

К сравнительно редкому случаю относятся так называемые гомеоморфные переходы, при которых полиморфное превращение и соответствующее ему изменение физических свойств не сопровождаются изменением кристаллической структуры (например,  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазы железа, имеющие одинаковую объемноцентрированную кубическую решетку, но различную магнитную структуру.)

#### 4. Колебания атомов и полиморфные переходы

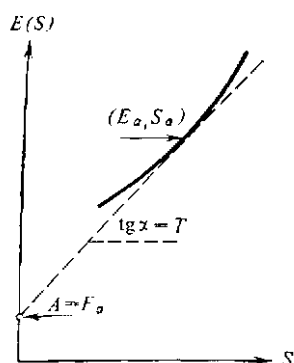
Для количественного описания полиморфных превращений естественным является термодинамический подход. Согласно теореме Больцмана вероятность того, что при температуре  $T$  кристалл находится в  $\alpha$ -фазе с энергией  $E_\alpha$  равна  $W_\alpha$ :

$$W_\alpha = \exp\left(-\frac{E_\alpha}{k_b T}\right) = \exp\left[-\frac{E_\alpha - TS(E_\alpha)}{k_b T}\right], \quad (31)$$

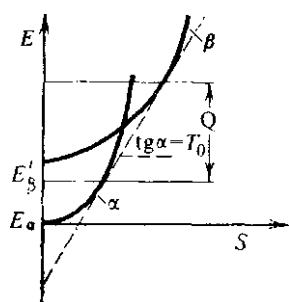
где  $F_\alpha = E_\alpha - TS_\alpha$  — свободная энергия, а  $S$  — энтропия. Вероятность  $W_\alpha$  максимальна при значениях  $E_\alpha$  и  $S_\alpha$ , удовлетворяющих условию

$$dE_\alpha/dS_\alpha = T. \quad (32)$$

На рис. 258 представлена зависимость энергии кристалла  $E$  от энтропии  $S$ . Согласно (32) при температуре  $T$  равновесное состояние кристалла соответствует точке с координатами  $E_\alpha, S_\alpha$ , где касательная к кривой  $E = E(S)$  образует с осью абсцисс угол, тангенс которого численно равен  $T$ . Отрезок, отсекаемый касательной по оси ординат, численно равен свободной энергии  $F_\alpha = E_\alpha - TS_\alpha$ . Если кристалл обнаруживает явление полиморфизма и соответственно существование двух фаз —  $\alpha$  и  $\beta$ , то температура фазового перехода  $T = T_0$  согласно (31) может быть найдена из условия  $W_\alpha = W_\beta$  или равенства свободных энергий  $F_\alpha = F_\beta$ .



Р и с. 258  
Зависимость внутренней энергии кристалла  $E$  от энтропии  $S$



Р и с. 259  
Зависимость  $E = E(S)$  для  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз

В приближении одинаковых частот колебаний атомов полная внутренняя энергия кристалла  $E$  имеет вид

$$E = E' + \hbar \omega n, \quad (33)$$

где  $E'$  — внутренняя энергия кристалла при  $T = 0$ , а  $n$  — концентрация фононов. Энтропия  $S$  может быть выражена как конфигурационная часть энергии:

$$S = k_0 \ln P, \quad (34)$$

где  $P$  — число возможных распределений  $n$  фононов по  $3N$  степеням свободы ( $N$  — число проекций волнового вектора в пределах первой бриллюэновской зоны):

$$P = \frac{(3N + n - 1)!}{(3N - 1)! n!}. \quad (35)$$

Подставляя (35), (34) и (33) в выражение для свободной энергии  $F = E - TS$ , используя условие минимума свободной энергии  $dF/dn = 0$  и формулу Стирлинга  $\ln n! \simeq n \ln n$ , приходим к следующим выражениям для концентрации фононов и свободной энергии  $F$ :

$$n = 3N \frac{1}{\exp(\hbar \omega / k_0 T) - 1}, \quad (36)$$

$$F = E - TS = E' + 3Nk_0T \ln [1 - \exp(-\hbar \omega / k_0 T)]. \quad (37)$$

Согласно (37) свободные энергии  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз кристалла при температуре  $T$  удовлетворяют следующим выражениям:

$$\begin{aligned} F_\alpha(T) &= E'_\alpha + 3Nk_0T \ln [1 - \exp(-\hbar \omega_\alpha / k_0 T)], \\ F_\beta(T) &= E'_\beta + 3Nk_0T \ln [1 - \exp(-\hbar \omega_\beta / k_0 T)]. \end{aligned} \quad (38)$$

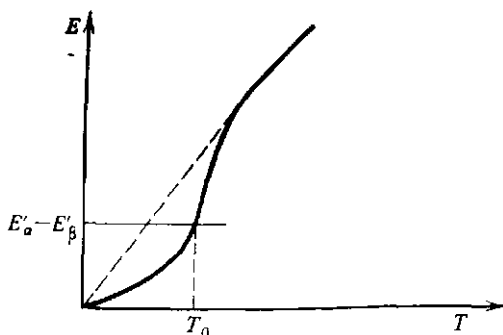
Приравняв энергии  $F_\alpha$  и  $F_\beta$  друг другу, можно определить температуру фазового перехода  $T = T_0$  из уравнения

$$\exp \left[ -\frac{E'_\alpha - E'_\beta}{3Nk_0T_0} \right] = \frac{1 - \exp(-\hbar \omega_\alpha / k_0 T_0)}{1 - \exp(-\hbar \omega_\beta / k_0 T_0)}. \quad (39)$$

Из (39) видно, что полиморфное превращение непосредственно связано со скачкообразным изменением частоты колебаний атомов. Если  $E'_\beta > E'_\alpha$ , то

Р и с. 260

К определению температуры  
фазового перехода  $T_0$



(39) имеет решение при  $\omega_\alpha > \omega_\beta$ , т. е. фазовый переход имеет место в том случае, когда  $\beta$ -фаза является более «рыхлой» (относительно колебаний атомов решетки) по сравнению с  $\alpha$ -фазой. На рис. 259 представлены кривые  $E = E(S)$  для обеих фаз. Температура превращения  $\alpha$ -фазы в  $\beta$ -фазу  $T = T_0$  численно равна наклону общей касательной к кривым, а разность энергии в точках касания численно равна скрытой теплоте перехода  $Q$ . При температурах  $T > T_0$  устойчива  $\beta$ -фаза, при температурах  $T < T_0$  устойчива  $\alpha$ -фаза.

Аналогичное описание фазового перехода можно получить с учетом дисперсии частот в обеих фазах  $\omega_\alpha = \omega_\alpha(\mathbf{k})$  и  $\omega_\beta = \omega_\beta(\mathbf{k})$ . В этом случае выражения для свободной энергии  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазы имеют вид:

$$F_\alpha(T) = E'_\alpha + k_0 T \sum_{\mathbf{k}, s} \ln [1 - \exp(-\hbar \omega_\alpha^s(\mathbf{k})/k_0 T)],$$

$$F_\beta(T) = E'_\beta + k_0 T \sum_{\mathbf{k}, s} \ln [1 - \exp(-\hbar \omega_\beta^s(\mathbf{k})/k_0 T)],$$
(40)

где  $\omega^s(\mathbf{k})$  — частота фонона с волновым вектором  $\mathbf{k}$  и поляризацией  $s = 1, 2, 3$ . Суммирование в (40) производится по всем дискретным значениям волнового вектора  $\mathbf{k}$  в первой зоне Бриллюэна и по всем ветвям колебаний  $s$ . Приравнявая значения  $F_\alpha$  и  $F_\beta$  в точке фазового перехода  $T = T_0$ , имеем

$$E'_\alpha - E'_\beta = k_0 T \sum_{\mathbf{k}, s} \ln \frac{1 - \exp(-\hbar \omega_\alpha^s(\mathbf{k})/k_0 T)}{1 - \exp(-\hbar \omega_\beta^s(\mathbf{k})/k_0 T)}.$$
(41)

Правая часть уравнения (41) представляет собой функцию температуры  $\epsilon = \epsilon(T)$ . На рис. 260 представлены функция  $\epsilon = \epsilon(T)$  и ее сечение прямой  $\epsilon = E'_\alpha - E'_\beta$ , определяющее температуру фазового перехода  $T = T_0$ . При температурах выше дебаевской ( $T > T_D$ ) правая часть уравнения (41) является линейной функцией температуры:

$$\epsilon = k_0 T \sum_{\mathbf{k}, s} \ln \frac{\omega_\alpha^s(\mathbf{k})}{\omega_\beta^s(\mathbf{k})} = k_0 T \ln \frac{\prod_{\mathbf{k}, s} \omega_\alpha^s(\mathbf{k})}{\prod_{\mathbf{k}, s} \omega_\beta^s(\mathbf{k})}.$$
(42)

Правая часть может быть грубо оценена следующим образом. Можно принять, что отношение частот  $\omega_\alpha^s/\omega_\beta^s$  равно отношению скоростей звука в волне с поляризацией  $s$ , т. е.

$$\omega_\alpha^s/\omega_\beta^s \simeq v_\alpha^s/v_\beta^s.$$
(43)

Тогда, подставляя (43) в (42), имеем

$$\begin{aligned} \varepsilon(T) &\simeq k_0 T \ln \prod_s \prod_k \left( \frac{v_{\alpha}^s}{v_{\beta}^s} \right) = k_0 T \ln \prod_s \left( \frac{v_{\alpha}^s}{v_{\beta}^s} \right)^N = \\ &= k_0 T N \ln \frac{v_{\alpha}^l v_{\alpha}^{t_1} v_{\alpha}^{t_2}}{v_{\beta}^l v_{\beta}^{t_1} v_{\beta}^{t_2}}. \end{aligned} \quad (44)$$

Здесь  $v^l$  — продольная скорость звука, а  $v^{t_1}$  и  $v^{t_2}$  — поперечные скорости звука, относящиеся соответственно к фазам  $\alpha$  или  $\beta$ . Температура фазового перехода  $T = T_0$  может быть получена графическим решением уравнения (41) с помощью построения, описанного рис. 260. Однако, как уже указывалось в § 2 настоящей главы, дебаевское приближение не всегда оказывается хорошим для кристаллических фаз со сложной структурой, что ограничивает возможности количественного описания полиморфных превращений на основе (41). Кроме того, в (41) не были учтены эффекты, связанные с ангармонизмом колебаний.

## 5. Фазовые переходы типа упорядочения

В предыдущем параграфе мы рассмотрели механизм фазовых переходов первого рода, связанных с преимущественным вкладом колебательной энергии атомов в энтропию. Теперь мы рассмотрим фазовые переходы типа упорядочения, когда при переходе порядок—беспорядок рост энтропии кристалла обусловлен главным образом конфигурационной энергией, непосредственно связанной с механизмом упорядочения. При этом будем считать, что вкладом энергии колебаний атомов можно пренебречь. Для конкретности мы рассмотрим механизм упорядочения в бинарном сплаве, хотя результаты могут быть обобщены и на другие случаи фазовых переходов типа порядок—беспорядок.

Рассмотрим наиболее простой случай, когда бинарный сплав состоит из двух сортов атомов —  $A$  и  $B$ , расположенных в упорядоченной фазе с определенной степенью вероятности в узлах  $a$  и  $b$ , причем количество узлов  $a$  и  $b$  одинаково и равно  $N$ . Тогда согласно определению, данному в § 3 настоящей главы, можно ввести параметр упорядочения

$$\eta = P_a(A) - P_a(B).$$

Исходя из определения  $P_a(A)$  и  $P_a(B)$ , находим, что  $P_a(A) + P_a(B) = 1$ , и, следовательно,

$$\eta = 2P_a(A) - 1 = 2p - 1, \quad (45)$$

где через  $p$  мы обозначили  $P_a(A)$ .

Определим энтропию упорядоченной фазы как конфигурационную энергию, связанную со смещением атомов  $A$  и  $B$ . Примем во внимание, что  $N_p$  атомов типа  $A$  могут быть распределены среди  $N$  узлов типа  $a$  следующим числом независимых способов:

$$n = \frac{N!}{(N - N_p)! (N_p)!}. \quad (46)$$

Легко видеть, что оставшиеся  $(N - N_p)$  атомов типа  $A$  могут быть распределены среди  $N$  узлов типа  $b$  (среди «чужих» узлов) таким же числом независимых способов  $n$ . Поэтому полное число независимых способов рас-

пределения атомов  $A$  равно  $n^2$  и, следовательно, согласно (34) энтропия упорядоченной фазы равна

$$S = C - 2Nk_0 [ (1-p) \ln (1-p) + p \ln p - \frac{1}{2} \ln 2 ], \quad (47)$$

где константа  $C$  от  $p$  не зависит. Энергия неупорядоченной фазы по отношению к упорядоченной соответственно равна

$$E = UN (1-p), \quad (48)$$

где  $N(1-p)$  — число атомов, проведенных из своих узлов в чужие, а через  $U$  обозначена энергия, связанная с переходом атома  $A$  в узел  $b$  или атома  $B$  в узел  $a$ . Выразив теперь с помощью (47) и (48) свободную энергию  $F = E - TS$ , из условия минимума свободной энергии получим окончательное уравнение, связывающее  $U$ ,  $p$  и  $T$ . Заменяя в нем согласно (45) параметр  $p$  на параметр упорядочения  $\eta$ , приходим к уравнению

$$\eta = \text{th} (U/k_0 T). \quad (49)$$

Теперь следует принять во внимание, что энергия  $U$  зависит от  $\eta$ . Так как в неупорядоченной фазе различие между узлами  $a$  и  $b$  утрачивается, то ясно, что  $U = 0$  при  $\eta = 0$ . В то же время  $U \neq 0$  при  $\eta \neq 0$ . В теории неупорядоченных размещений атомов полагают зависимость между  $U$  и  $\eta$  линейной:

$$U = U_0 \eta. \quad (50)$$

Это приводит к следующей температурной зависимости параметра упорядочения

$$\eta = \text{th} (U_0 \eta / k_0 T). \quad (51)$$

Из (51) следует, что  $\eta = 1$  при  $T = 0$  и  $\eta = 0$  при  $T = T_0$ , где

$$T_0 = U_0 / 2k_0. \quad (52)$$

При этом, как следует из (51), в области температуры фазового перехода  $T = T_0$  параметр  $\eta$  меняется непрерывно, и, следовательно, решение (51) описывает фазовый переход второго рода, например, переход типа упорядочения в  $\beta$ -латуни (рис. 257). При выводе (51) количество атомов типа  $A$  и  $B$  предполагалось одинаковым. Можно показать, что именно это предположение приводит к фазовому переходу второго рода и, напротив, при любом другом соотношении между количествами атомов двух типов теория упорядочения бинарных сплавов приводит к фазовым переходам первого рода. Тем самым могут быть описаны фазовые переходы типа фазового перехода в сплаве  $\text{Cu}_3\text{Au}$ .

На рис. 259 были приведены кривые зависимости энергии  $E$  кристалла от его энтропии  $S$ , иллюстрировавшие переход первого рода от одной полиморфной фазы к другой. Нетрудно представить себе, какой должна быть зависимость  $E = E(S)$  при фазовых переходах порядок—беспорядок. Если считать, что упорядоченная фаза отвечает более низким температурам и что с повышением температуры энергия системы растет, то зависимость  $E = E(S)$  является монотонно растущей функцией (рис. 261). В том случае, когда имеет место фазовый переход первого рода, кривая  $E = E(S)$  имеет точку перегиба. Это позволяет провести касательную к кривой, имеющую две точки касания. Следовательно, одной и той же температуре  $T = dE/dS$  в точках касания отвечают два разных значения энтропии. Скачок энтропии соответствует выделению скрытого тепла и, следовательно, фазовому переходу первого рода (рис. 261, а). Отсутствие точки перегиба на кривой  $E = E(S)$  отвечает



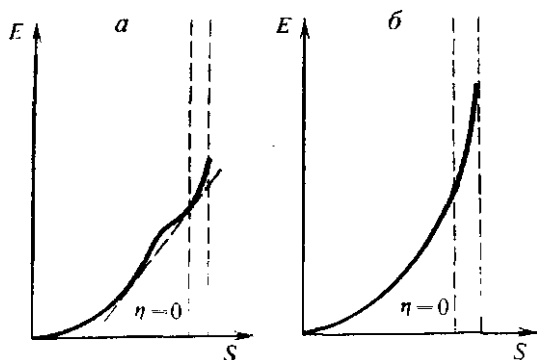


Рис. 261  
Зависимость  $E = E(S)$  для  
фазовых переходов типа по-  
рядок—беспорядок первого  
(а) и второго (б) рода

фазовому переходу второго рода (рис. 261, б). В первом случае в точке перегиба имеет место скачок параметра упорядочения  $\eta$ . Во втором случае параметр  $\eta$  в области фазового перехода изменяется непрерывно, причем температуре фазового перехода и соответственно  $\eta = 0$  на кривой  $E = E(S)$  отвечает точка, в которой кривизна изменяет знак.

Реальный механизм фазового перехода типа порядок — беспорядок включает в себя как изменение энтропии, обусловленное перемешиванием атомов, так и изменение энтропии, связанное с энергией колебаний атомов. Поэтому реальный механизм значительно сложнее рассмотренного выше. Учет колебательной энергии в механизме фазового перехода типа упорядочения может не только изменить зависимость  $\eta = \eta(T)$ , но и сам характер перехода.

В заключение отметим также, что аналогичный подход может быть сделан и в отношении фазовых переходов упорядочения, механизм которых связан с изменением, замораживанием свободного вращения молекул или упорядочением полярных молекул. Для этих случаев Поллингом и Фаулнером была развита количественная теория, которая приводит к зависимости  $\eta = \eta(T)$ , близкой к (51), и аналогичным решениям, отвечающим фазовым переходам первого рода. Заметим, что мы не рассматриваем здесь теорию фазовых переходов второго рода по Ландау, поскольку эта теория в частности описывает пьезоэлектрические или сегнетоэлектрические фазовые переходы, где параметр упорядочения  $\eta$  имеет смысл спонтанной электрической поляризации кристалла. Эта теория рассмотрена в т. 4 в главе, посвященной электрическим и, в частности, сегнетоэлектрическим свойствам кристаллов (см. также § 8).

## 6. Фазовые переходы и электрон-фононное взаимодействие

При рассмотрении механизма фазовых переходов обычно пренебрегают вкладом электронной подсистемы (или свободной энергии электронов) в общую свободную энергию кристалла и полагают, что механизм фазовых переходов не связан с электронными возбуждениями в кристалле. Это предположение основано на том, что при температурах выше дебаевской вкладом электронной теплоемкости в общую теплоемкость кристалла можно пренебречь. Рассмотрим это несколько подробнее.

**6.1. Вклад электронов в свободную энергию кристалла.** Из выражения свободной энергии (37), принимая во внимание, что  $S = -\partial F/\partial T$ , может быть получено уравнение Гиббса — Гельмгольца

$$F = E + T (\partial F/\partial T). \quad (53)$$

После интегрирования это уравнение может быть представлено в форме

$$F = -T \int_0^T (E/T^2) dT. \quad (54)$$

Внутренняя энергия  $E$  по определению (18) может быть выражена через теплоемкость  $c_v$  следующим образом:

$$E(T) = E(0) + \int_0^T c_v(T) dT. \quad (55)$$

Откуда, подставляя (55) в (54), получаем окончательное выражение для свободной энергии

$$F = E(0) + T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T c_v(\tau) d\tau. \quad (56)$$

Из формулы видно, что свободная энергия кристалла полностью определяется температурной зависимостью удельной теплоемкости. Из физики твердого тела известно, что для невырожденного полупроводника или диэлектрика при температуре выше дебаевской  $T > T_D$  отношение электронной теплоемкости  $c_v^{el}$  к теплоемкости решетки  $c_v^L$  равно:

$$c_v^{el}/c_v^L = N_c/n_0 \ll 1, \quad (57)$$

где  $N_c = (2\pi m k_0 T/h^3)^{3/2}$  — плотность состояний электрона или дырки в зоне,  $m$  — эффективная масса электрона или дырки,  $n_0$  — число атомов в 1 см<sup>3</sup>. Для металлов при  $T > T_D$

$$c_v^{el}/c_v^L \simeq k_0 T/E_f \ll 1, \quad (58)$$

где энергия Ферми  $E_f$  — порядка нескольких электронвольт, а  $k_0 T \simeq 0,025$  эв при комнатной температуре. Таким образом, как для металлов, так и для полупроводников и диэлектриков при  $T > T_D$  вклад электронов в свободную энергию кристалла следует пренебречь. Вклад электронов может стать существенным только вблизи  $T = 0$ , где согласно (20)  $c_v$  стремится к нулю по закону  $\sim T^3$ .

Тем не менее оказывается, что, помимо области абсолютного нуля, окрестность температуры фазовых переходов также является той особой температурной областью, где может быть существен вклад электронной подсистемы в свободную энергию кристалла. Физический смысл этого утверждения заключается в том, что вблизи температуры фазового перехода электроны могут давать заметный вклад не в саму теплоемкость, а в ее аномалию при фазовом переходе. Впервые этот вывод был сделан для сегнетоэлектрических фазовых переходов в рамках феноменологической теории Ландау — Гинзбурга. Влияние электронных возбуждений на фазовые переходы другой природы было исследовано в ряде независимых работ. В дальнейшем было показано, что по крайней мере для сегнетоэлектрических фазовых переходов микроскопическим механизмом, ответственным за влияние электронов на фазовые переходы, является межзонное электрон-фононное взаимодействие. Так как теория сегнетоэлектрических фазовых переходов, как на основе динамики решетки, так и на основе феноменологической теории Ландау — Гинзбурга, специально будет рассмотрена в т. 4, кратко остановимся здесь

лишь на роли межзонного электрон-фононного взаимодействия в механизме фазовых переходов. Как следствие будут рассмотрены некоторые новые эффекты, связанные с влиянием электронных возбуждений на фазовые переходы.

**6.2. Межзонное электрон-фононное взаимодействие.** В § 4 настоящей главы механизм полиморфных превращений в кристаллах связывался с изменением частот колебаний атомов. Это изменение вводилось в форме  $\omega_\alpha > \omega_\beta$ , причем вопрос о роли ангармонизма колебаний и связанного с ним механизма неустойчивости оставался открытым. Механизм сегнетоэлектрических фазовых переходов в современной динамической теории принято связывать с неустойчивостью одного из поперечных оптических колебаний в центре бриллюэновской зоны  $\mathbf{k} = 0$ , причем ответственным за неустойчивость считается ангармонизм соответствующей ветви колебаний (см. т. 4). Одним из возможных механизмов, ответственных за неустойчивость колебаний и, следовательно, фазовый переход, является межзонное электрон-фононное взаимодействие.

Этот механизм заключается во взаимодействии электронов двух соседних зон кристалла с одним из оптических колебаний, причем одна из зон пуста (или почти пуста), а другая целиком заполнена электронами. Такое взаимодействие или «перемешивание» соседних энергетических зон приводит, с одной стороны, к изменению частоты взаимодействующего оптического фона и, с другой стороны, к изменению электронного спектра (ширины запрещенной зоны). Это взаимодействие заполненной и пустой зон приводит к неустойчивости «перемешивающего» оптического колебания и соответственно к фазовому переходу из более симметричной в менее симметричную фазу. Из квантовой химии известно, что снятие орбитального электронного вырождения в молекуле приводит к переходу последней из симметричной в несимметричную конфигурацию (эффект Яна — Теллера). Отсюда ясно, почему фазовый переход, обусловленный межзонным электрон-фононным взаимодействием, получил название псевдоэффекта Яна — Теллера.

Рассмотрим две соседние энергетические зоны кристалла, обозначаемые индексами  $\sigma = 1, 2$ , с граничными энергиями  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  и соответственно шириной запрещенной зоны  $E_{g0} = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$ . Пусть с электронами в зонах взаимодействует некоторое активное оптическое колебание с координатой  $u$  и частотой  $\omega$ . В пренебрежении зависимости  $\varepsilon$  и  $u$  от  $\mathbf{k}$ , т. е. в пренебрежении дисперсией зон, гамильтониан кристалла запишется в форме

$$\mathcal{H} = \sum_{\sigma} \varepsilon_{\sigma} a_{\sigma}^{\dagger} a_{\sigma} + \frac{1}{2} \left( -\frac{\hbar^2 \partial^2}{M \partial u^2} + M \omega^2 u^2 \right) + \sum_{\sigma, \sigma'} \frac{\tilde{V}_{\sigma\sigma'}}{\sqrt{N}} a_{\sigma}^{\dagger} a_{\sigma'} u. \quad (59)$$

Здесь  $a_{\sigma}^{\dagger}$  и  $a_{\sigma}$  — операторы рождения и аннигиляции электрона,  $\tilde{V}_{\sigma\sigma'}$  — константы межзонного электрон-фононного взаимодействия,  $M$  — соответствующий масс-фактор,  $N$  — число электронов в нижней зоне (равное по порядку величины числу элементарных ячеек).

Анализ решения (59) показывает, что учет межзонного взаимодействия приводит к перенормировке электронного спектра:

$$\varepsilon_{1,2}^* = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} \mp \sqrt{E_{g0} + \frac{4\tilde{V}^2}{N} u^2}, \quad (60)$$

где  $\bar{V} = \bar{V}_{12}$ . Из (60) непосредственно следует, что межзонное электрон-фононное взаимодействие изменяет ширину запрещенной зоны:

$$E_g = 2 \sqrt{\frac{E_{g0}^2}{4} + \frac{\bar{V}^2}{N} u_0^2(T)}. \quad (61)$$

Здесь  $E_g$  — ширина запрещенной зоны при наличии псевдоэффекта Яна — Теллера,  $u_0(T)$  — координата активного колебания, соответствующая минимуму свободной энергии кристалла. Свободная энергия кристалла может быть определена в виде суммы колебательной энергии  $F_\omega$ , соответствующей активному оптическому колебанию, и энергии электронной подсистемы  $F_e$ . В приближении целиком заполненной и пустой зон получается следующее выражение для свободной энергии  $F$ :

$$F(T, u) = \frac{NE_{g0}}{2} - Nk_0T \ln \left\{ 2 \left[ 1 + \cosh \left( \frac{1}{k_0T} \sqrt{\frac{E_{g0}^2}{4} + \frac{\bar{V}^2}{N} u^2} \right) \right] \right\} + \frac{M\omega^2}{2} u^2. \quad (62)$$

Из (62) видно, что учет межзонного электрон-фононного взаимодействия приводит к аангармонизму рассматриваемой ветви колебаний, так как в (62) наряду с квадратичным членом  $u^2$  присутствуют члены с более высокими степенями  $u$  (ср., например, с (24)). Обозначим через  $u = u_0$  координату колебания, соответствующего минимуму свободной энергии  $F$ :

$$\left. \frac{\partial F}{\partial u} \right|_{u=u_0} = 0. \quad (63)$$

Тогда для  $u_0$  из (62) получают следующее выражение:

$$u_0^2 = N \left\{ \frac{[f_1(u_0) - f_2(u_0)]^2}{M^2\omega^4} \bar{V}^2 - \frac{E_{g0}^2}{4\bar{V}^2} \right\}, \quad (64)$$

где числа заполнения зон электронами  $f_1$  и  $f_2$  представляют собой функции Ферми

$$f_{1,2}(u_0) = \left\{ \exp \left[ \mp \frac{1}{k_0T} \left( \frac{E_{g0}^2}{4} + \frac{\bar{V}^2}{N} u_0^2 \right)^{1/2} \right] + 1 \right\}^{-1}. \quad (65)$$

Решения (64) и (65) определяют температурную зависимость  $u_0 = u_0(T)$  которая представлена на рис. 262. При  $T = 0$   $f_1 = 1$  и  $f_2 = 0$ , и из (64) следует, что  $u_0^2$  при  $T = 0$  равно

$$u_0^2(0) = N \left[ \frac{\bar{V}^2}{(M\omega^2)^2} - \frac{E_{g0}^2}{4\bar{V}^2} \right]. \quad (66)$$

С ростом температуры  $u_0^2$  монотонно уменьшается от  $u_0^2(0)$  до нуля. Функция  $u_0^2(T)$  обращается в нуль при температуре  $T = T_c$ , играющей роль температуры фазового перехода:

$$k_0T_c = \frac{E_{g0}}{4} [\operatorname{arctg} \tau]^{-1}, \quad (67)$$

где

$$\tau = 2\bar{V}^2/M\omega^2 E_{g0}. \quad (68)$$

Ненулевому решению (63) отвечает условие

$$\tau > 1. \quad (69)$$

Характер фазового перехода, в основе которого лежит рассмотренный механизм, определяется природой активного колебания. Если принять во внимание дисперсию, то условию (63) может отвечать решение  $u_0 = u_0(\mathbf{k})$ , отвечающее произвольной точке бриллюэновской зоны. Если  $u_0 \neq 0$  для  $\mathbf{k} = 0$ , то это соответствует изменению структуры и симметрии кристалла за счет относительного сдвига подрешеток. Если при этом кристалл ионный и сдвиг подрешеток приводит к возникновению спонтанной поляризации, то фазовый переход является сегнетоэлектрическим, а точка  $T = T_c$  — точкой Кюри. Если  $u_0 \neq 0$  на границе зоны Бриллюэна, то при  $T = T_c$  имеет место переход в антисегнетоэлектрическую фазу. Если активным является фонон внутри бриллюэновской зоны, то фазовый переход может иметь другую природу, и в частности не быть сегнетоэлектрическим.

Для сегнетоэлектрических переходов разложение свободной энергии  $F$ , определяемой (62), в ряд по четным степеням  $u$  вблизи  $u = 0$  приводит к аналогичному ряду, используемому в феноменологической теории Ландау — Гинзбурга (см. т. 4). В этом случае связь между спонтанной поляризацией  $P_s$  и  $u_0$  дается простым соотношением

$$P_s = \frac{\bar{e}}{\Omega_0} \frac{u_0}{V A}, \quad (70)$$

где  $\bar{e}$  — эффективный заряд, соответствующий активному оптическому колебанию, а  $\Omega_0$  — объем элементарной ячейки. Тем самым температурная зависимость, показанная на рис. 262, в случае сегнетоэлектрического фазового перехода представляет собой хорошо известную зависимость квадрата спонтанной поляризации от температуры (см. т. 4). Коэффициенты в разложении свободной энергии  $F$  по поляризации  $P$  (или по  $u$ ) могут быть выражены через параметры микроскопической теории, в частности через константу межзонного электрон-фононного взаимодействия  $\bar{V}$ .

Перенормировка коэффициента при  $u^2$  в выражении для свободной энергии (62) приводит к изменению частоты активной моды колебаний  $\omega$ . Для высокосимметричной фазы

$$(\omega')^2 = \omega^2 + \frac{2\bar{V}^2}{ME_{g0}} [f_2(0) - f_1(0)]. \quad (71)$$

Из (71) и (67) следует, что при температуре фазового перехода  $T = T_c$  частота  $\omega'$  обращается в нуль. Температурная зависимость  $\omega'$  представлена на рис. 263.

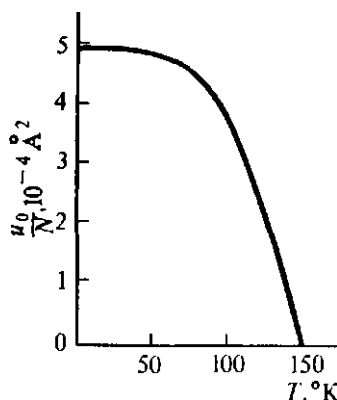
Тем самым межзонное электрон-фононное взаимодействие при выполнении условия (69) приводит к неустойчивости колебания, взаимодействующего с зонами. В случае сегнетоэлектрического фазового перехода активная оптическая мода с частотой  $\omega'$  при  $\mathbf{k} = 0$  называется «мягкой» (см. т. 4).

Таким образом, наличие «мягкой» моды колебаний обусловлено ангармонизмом вблизи фазового перехода, однако сам ангармонизм в рассматриваемой модели является следствием электрон-фононного взаимодействия.

Изложенный выше механизм позволяет на основе (62), (64) и (65) исследовать все основные свойства кристалла, в частности сегнетоэлектрические,

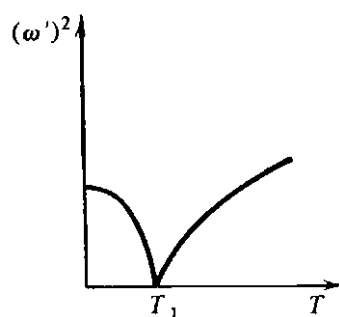
Р и с. 262

Температурная зависимость координаты активного колебания в квази-ион-теллеровской модели сегнетоэлектрического фазового перехода ( $\text{BaTiO}_3$ )



Р и с. 263

Температурная зависимость «мягкой» моды колебаний, обусловленной межзонным электрон-фононным взаимодействием



вблизи фазового перехода. Поскольку последние специально рассмотрены в т. 4, ограничимся здесь только двумя новыми эффектами, являющимися прямым следствием межзонного электрон-фононного взаимодействия.

**6.3. Фотостимулированные фазовые переходы.** Рассмотренная модель позволяет объяснить экспериментально наблюдаемое явление влияния неравновесных электронов на температуру фазового перехода. Рассмотрим фотопроводящий кристалл, испытывающий фазовый переход при  $T = T_c$ , причем температурам  $T > T_c$  соответствует высокосимметричная фаза. Из эксперимента известно, что освещение кристалла в спектральной области, где он обнаруживает фотопроводимость, понижает температуру фазового перехода. Пусть освещение кристалла переводит электроны из нижней энергетической зоны в верхнюю, причем при этом концентрация электронов в верхней зоне увеличивается на  $\Delta n$ . Тогда согласно (67) имеет место сдвиг температуры фазового перехода  $\Delta T_c$  в сторону низких температур на величину

$$\Delta T_c = \frac{E_g}{4k_0} \left[ \left( \operatorname{arctg} \frac{\tau}{1 + 2\Delta n\tau} \right)^{-1} - (\operatorname{arctg} \tau)^{-1} \right]. \quad (72)$$

Физический смысл этого эффекта заключается в том, что при фотоактивном поглощении света изменяется заполнение зон электронами и, следовательно, изменяется вклад в свободную энергию, обусловливаемый межзонным электрон-фононным взаимодействием. Заметим, что при фотоактивном освещении изменяется не только концентрация свободных электронов в зоне, но и заполнение всех уровней в запрещенной зоне, обусловленных примесями или дефектами. В ряде случаев фоточувствительный сдвиг температуры фазового перехода должен иметь «примесную» природу, так как концентрация электронов на примесных уровнях и ее изменение при освещении могут быть на несколько порядков выше, чем в зоне. Фотостимулированные фазовые переходы наблюдались в ряде независимых работ.

На рис. 264 представлены кривые, иллюстрирующие сдвиг температуры Кюри при освещении кристаллов  $\text{BaTiO}_3$  в области собственного поглощения. Эти данные указывают на то, что освещение влияет на фазовый переход  $\text{BaTiO}_3$  из тетрагональной фазы в кубическую, причем сдвиг происходит в сторону низких температур и составляет несколько градусов.

Рис. 265 иллюстрирует это же явление для фоточувствительных кристаллов  $\text{HgI}_2$ , претерпевающих несегнетоэлектрический фазовый переход из

Рис. 264

Фотостимулированный фазовый переход в титанате бария

1 и 2 — температурные зависимости диэлектрической проницаемости в темноте в режиме нагревания и охлаждения соответственно;

3, 4 — те же зависимости, но при освещении кристалла в спектральной области его фоточувствительности (Фридкин, 1976)

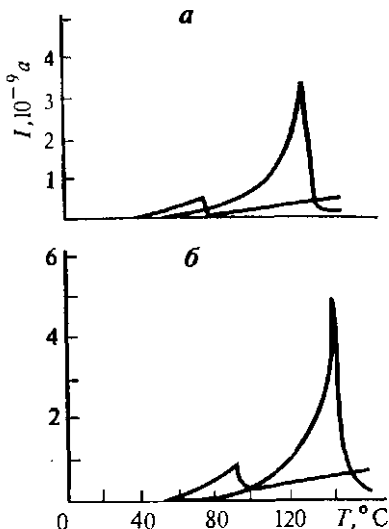
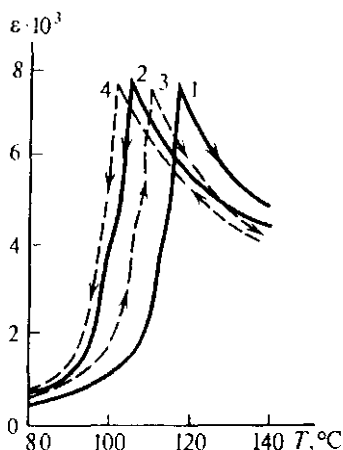


Рис. 265

Фотостимулированный характер перехода  $\text{HgI}_2$  из тетрагональной фазы  $D_{4h}^{15}$  в ромбическую  $C_{2v}^{12}$  при температуре 400° К. Псевдопроток в точке фазового перехода в темноте (а) и при освещении в максимуме спектральной фоточувствительности (б)

Большой максимум тока отвечает нагреванию, меньший — охлаждению (Фридкин, 1976)

тетрагональной фазы в ромбическую. Так как в этом случае более симметричной является низкотемпературная фаза, то в соответствии с теорией фотоактивное освещение повышает температуру фазового перехода. Накоплен значительный экспериментальный материал по фотостимулированным фазовым переходам в кристаллах ароматических углеводородов и элементарных полупроводников V группы.

**6.4. Температура Кюри и ширина запрещенной зоны.** Отметим также, что формула (67) позволяет связать температуру Кюри сегнетоэлектрика  $T_c$  с шириной запрещенной зоны  $E_{g0}$ . Качественно результаты согласуются с экспериментом. Достаточно, например, сравнить температуры Кюри узкозонного сегнетоэлектрика-полупроводника  $\text{GeTe}$  и широкозонного диэлектрика  $\text{BaTiO}_3$ .

Исходя из (61) ширина запрещенной зоны кристалла  $E_g$  может быть разложена в ряд по четным степеням  $u_0$  или  $P_s$ . Ограничиваясь квадратичным членом, имеем

$$E_g \simeq E_{g0} + \frac{a}{2} P_s^2, \quad (73)$$

где константа

$$a = 4 \frac{\Omega_0^2}{c^2} \frac{\bar{V}^2}{E_{g0}} \quad (74)$$

пропорциональна квадрату константы электрон-фононного взаимодействия  $\bar{V}$ . Формула (73) дает возможность предсказать характер температурной аномалии  $E_g$  в области сегнетоэлектрических фазовых переходов первого и второго рода. Действительно, при фазовых переходах первого рода  $P_s^2$  испыты-

вает скачок, и соответственно ширина запрещенной зоны испытывает конечный скачок  $\Delta E_g = E_g - E_{g0} \simeq a/2P_s^2$ . При фазовых переходах второго рода  $P_s \sim (T - T_c)^{1/2}$ , и поэтому конечный скачок испытывает температурный коэффициент ширины запрещенной зоны. Экспериментальная зависимость  $E_g = E_g(T)$  вблизи фазового перехода, например, для  $\text{BaTiO}_3$  (фазовый переход первого рода) и триглицинсульфата (фазовый переход второго рода) согласуется с этими выводами. Как видим, измерения  $E_g = E_g(T)$  дают непосредственную проверку существования псевдосдвига Яна — Теллера в сегнетоэлектриках. Из скачка  $\Delta E_g$  с помощью формул (73) и (74) можно оценить для  $\text{BaTiO}_3$  константу электрон-фононного взаимодействия  $V \simeq 0,6$  эв/А ( $\Delta E_g \simeq 0,02$  эв,  $P_s \simeq 18 \cdot 10^{-6}$  кул/см<sup>2</sup>,  $\Omega_0 \simeq 64$  А<sup>3</sup>,  $\tilde{e} \simeq 2,4$  е).

## 7. Уравнение состояния Дебая и формула Грюнайзена

Под уравнением состояния понимают соотношение между объемом  $V$ , давлением  $p$  и температурой  $T$  твердого тела. При этом исходят из уравнения термодинамики

$$p = -(\partial F / \partial V)_T. \quad (75)$$

В качестве свободной энергии  $F$  используем выражение (40) для суммы свободных энергий осцилляторов

$$F(T) = E' + k_0 T \sum_{\mathbf{k}, s} \ln \left[ 1 - \exp \left( - \frac{\hbar \omega^s(\mathbf{k})}{k_0 T} \right) \right].$$

С учетом дебаевского распределения по частотам заменим сумму в (40) интегралом

$$\begin{aligned} F &= E_0 + k_0 T \frac{3V}{2\pi^2 v^3} \int_0^{\omega_m} \ln \left[ 1 - \exp \left( - \frac{\hbar \omega}{k_0 T} \right) \right] \omega^2 d\omega = \\ &= E_0 + 9Nk_0 T \left( \frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \ln(1 - \exp(-x)) x^2 dx, \end{aligned} \quad (76)$$

где согласно (9) связь между предельной частотой колебаний  $\omega_m$  и дебаевской температурой  $T_D$  дается соотношением  $T_D = \hbar \omega_m / k_0$ . Беря производную (75), будем предполагать, что температура Дебая или предельная частота являются функциями объема  $V$ :

$$p = - \frac{\partial E_0}{\partial V} - 3Nk_0 T D \left( \frac{T_D}{T} \right) \frac{1}{T_D} \frac{\partial T_D}{\partial V}. \quad (77)$$

Здесь  $D = D(z)$  — функция Дебая:

$$D(z) = \frac{3}{z^3} \int_0^z \frac{x^3}{\exp x - 1} dx. \quad (78)$$

Можно показать, что в гармоническом приближении  $dT_D/dV = 0$ , а аангармонизм колебаний приводит к тому, что  $dT_D/dV < 0$ . Константой Грюнай-



зена называется не зависящее от температуры отношение

$$\gamma_G = -\frac{V}{T_D} \frac{dT_D}{dV} = -\frac{d\omega_m/\omega_m}{dV/V} = -\frac{d \ln \omega_m}{d \ln V} > 0. \quad (79)$$

Константа  $\gamma_G = 0$  в гармоническом приближении. Так как зависящая от температуры часть внутренней энергии равна  $E_T = 3Nk_0TD (T_D/T)$  (см. § 2 настоящей главы), то окончательно уравнение состояния Дебая приобретает вид

$$p = -\frac{\partial E_0}{\partial V} + \gamma_G \frac{1}{V} E_T, \quad (80)$$

где  $\partial E_0/\partial V$  от температуры не зависит.

Из (80) может быть получена формула Грюнайзена, связывающая линейный коэффициент расширения  $\alpha$  с изотермической сжимаемостью  $k$ . Из (80) путем дифференцирования по температуре и с учетом (18) имеем

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \gamma_G \left(\frac{c_v}{V}\right). \quad (81)$$

Вводя линейный коэффициент расширения

$$\alpha = \frac{1}{3V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{3V} \frac{(\partial p/\partial T)_V}{(\partial p/\partial V)_T} = -\frac{1}{3} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \frac{1}{V} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (82)$$

и изотермическую сжимаемость

$$k = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T,$$

получаем формулу Грюнайзена в окончательном виде

$$\alpha = \frac{1}{3} \frac{k\gamma_G c_v}{V}. \quad (83)$$

Исследуя сжимаемость кристаллов при высоких давлениях, можно определить константу Грюнайзена  $\gamma_G$  и сопоставить ее со значением  $\gamma_G$ , вычисленным по формуле (83). Для кубических кристаллов это соответствие оказывается особенно хорошим. Ниже приведены значения константы Грюнайзена для некоторых веществ:

| Вещество | Вычисленное значение | Эксперимент | Вещество | Вычисленное значение | Эксперимент |
|----------|----------------------|-------------|----------|----------------------|-------------|
| Na       | 1,25                 | 1,50        | Ni       | 1,88                 | 1,90        |
| K        | 1,34                 | 2,32        | NaCl     | 1,63                 | 1,52        |
| Fe       | 1,60                 | 1,40        | KCl      | 1,60                 | 1,26        |
| Co       | 1,87                 | 1,80        |          |                      |             |

## 8. Фазовые переходы и симметрия кристалла<sup>1</sup>

8.1. Фазовые переходы второго рода. Выше были рассмотрены основные особенности фазовых переходов и их связь с термодинамическими характеристиками и колебательным спектром кристаллов. Обсуждались главным образом фазовые переходы первого рода, когда при изменении термодинамических параметров происходит значительная перестройка структуры и меняются

<sup>1</sup> Этот параграф написан Е. Б. Логиновым.

свойства фаз. При этом может иметь место определенная корреляция между структурами исходной и возникшей фазы, но такой корреляции может и не быть. При таком переходе предсказаний о связи структуры и симметрии фаз, лежащих по разные стороны от линии фазового равновесия, сделать, вообще говоря, нельзя.

В настоящем параграфе пойдет речь о переходах, сопровождающихся настолько малым изменением атомного строения кристалла, что возможно единообразное описание структуры и термодинамического потенциала обеих фаз. Наиболее ярким примером этого являются фазовые переходы второго рода, когда атомная структура кристалла меняется непрерывно, но в точке перехода симметрия кристалла меняется скачком — она ведь может быть только либо одной, либо другой, непрерывное изменение симметрии невозможно. Например, при очень малых смещениях атомов в кубической структуре может происходить ее тетрагональное или ромбоэдрическое искажение, т. е. кубическая симметрия сразу теряется. Таким образом, в точке фазового перехода второго рода структуры и состояния обеих фаз совпадают. Как мы уже говорили, это не так для переходов первого рода, когда в равновесии находятся две фазы с разными структурами и свойствами.

Характерной особенностью фазового перехода второго рода является тот факт, что группа симметрии одной из фаз является подгруппой группы симметрии другой фазы, поскольку при смещениях атомов теряются лишь некоторые элементы симметрии, а другие остаются, они и образуют подгруппу. Более симметричная фаза соответствует, как правило, высокотемпературной модификации. При этом всегда имеется некоторая величина (параметр перехода или параметр порядка), которая равна нулю в высокосимметричной фазе и непрерывно возрастает от нуля до конечного значения по мере удаления в фазу более низкой симметрии, причем такого изменения параметра перехода достаточно для полного описания изменения симметрии при фазовом переходе. Учет зависимости термодинамического потенциала от параметра перехода позволяет провести единообразное описание обеих фаз. Структура и термодинамический потенциал равновесной фазы получаются в результате нахождения минимума термодинамического потенциала.

В качестве примера рассмотрим возможные сегнетоэлектрические фазовые переходы в триглидинсульфате. Параметром перехода является вектор электрической поляризации  $P$ . Симметрия кристалла накладывает определенные ограничения на характер зависимости термодинамического потенциала  $\Phi$  от компонент вектора  $P$ : поскольку  $\Phi$  не должен меняться при всех преобразованиях группы симметрии кристалла, он является функцией инвариантных комбинаций компонент  $P_i$ .

Точечная группа симметрии высокотемпературной фазы  $C_{2h} - 2/m$ . Ось  $z$  направлена вдоль оси второго порядка. Тогда имеется четыре инвариантных комбинации компонент вектора поляризации:  $P_x^2$ ,  $P_y^2$ ,  $P_x P_y$  и  $P_z^2$ . Таким образом, из симметрии кристалла следует, что зависимость термодинамического потенциала от поляризации должна иметь вид:

$$\Phi = \Phi(P_x^2, P_y^2, P_x P_y, P_z^2, T, p), \quad (84)$$

где  $T$  — температура, а  $p$  — давление (предполагается, что зависимость  $\Phi$  от остальных переменных, например деформаций, исключена путем нахождения минимума по этим переменным). В выражении (84) содержится вся информация, которую может дать симметрия. Теперь следует решить задачу о минимуме выражения (84). Для этого воспользуемся тем, что в вы-

сокоотемпературной фазе минимум приходится на значение  $P = 0$ , а также предположим, что имеет место фазовый переход первого рода и, следовательно, вблизи точки перехода все компоненты вектора  $P$  малы и можно воспользоваться разложением  $\Phi$  по степеням их инвариантных комбинаций. Для начала ограничимся рассмотрением линейных по инвариантам (квадратичных по  $P_i$ ) членов в разложении (84):

$$\Phi = \Phi_0(T, p) + A_{11}(T, p) P_x^2 + 2A_{12}(T, p) P_x P_y + A_{22}(T, p) P_y^2 + A_{33}(T, p) P_z^2. \quad (85)$$

В высокосимметричной фазе (п в точке перехода) минимум (85) приходится на значения  $P_i = 0$ , т. е. квадратичная форма от  $P_x, P_y, P_z$  должна быть положительна. Следовательно, в высокотемпературной фазе и в точке перехода выполняются неравенства

$$A_{11} \geq 0; \quad A_{11}A_{22} - A_{12}^2 \geq 0; \quad A_{33} \geq 0. \quad (86)$$

В точке перехода  $T = T_c$  одно из неравенств (86) обращается в равенство (в противном случае все три неравенства выполнялись бы и в окрестности точки перехода, т. е. переход не произошел бы). В низкосимметричной фазе это неравенство нарушается и минимум термодинамического потенциала приходится на отличные от нуля значения  $P_x, P_y$  (если нарушается второе неравенство) либо  $P_z$  (если нарушается третье неравенство).

Рассмотрим сначала случай изменения знака коэффициента  $A_{33}$ . Поскольку второе из неравенств (86) выполняется в низкосимметричной фазе минимум термодинамического потенциала приходится на значения  $P_x = P_y = 0$ . Подставив эти значения в (84) и разложив  $\Phi$  по степеням  $P_z^2$  с точностью до членов второго порядка, получим

$$\Phi = \Phi_0 + \alpha(T - T_c) P_z^2 + \frac{1}{2} \beta P_z^4, \quad (87)$$

здесь  $A_{33} = \alpha(T - T_c)$ . Величины  $\alpha, \beta$  и  $\Phi_0$  слабо зависят от температуры и этой зависимостью можно пренебречь. Для определенности будем считать  $\alpha > 0$  и предположим, что  $\beta > 0$  (случай  $\beta < 0$  соответствует фазовому переходу первого рода). Тогда при  $T > T_c$  минимум выражения (87) приходится на значение  $P_z = 0$  (высокосимметричная фаза), а при  $T < T_c$  — на значение

$$P_z = \sqrt{\frac{\alpha(T_c - T)}{\beta}}, \quad (88)$$

т. е. поляризация появляется, начиная с  $T = T_c$ , и при дальнейшем понижении температуры непрерывно возрастает. Таким образом, при  $T = T_c$  действительно имеет место фазовый переход второго рода. Точечная симметрия низкотемпературной фазы описывается группой  $C_2-2$ , а термодинамический потенциал равновесной фазы дается выражением

$$\Phi = \Phi_0 - \frac{\alpha^2(T_c - T)^2}{2\beta}. \quad (89)$$

Энтропия  $S = \partial\Phi/\partial T$  в точке перехода непрерывна (т. е. теплота перехода второго рода равна нулю), а теплоемкость претерпевает скачок  $\Delta c_p = \alpha^2 T_c / \beta$ ,

причем в низкосимметричной фазе теплоемкость выше, чем в высокосимметричной. Диэлектрическая восприимчивость (поляризуемость)  $\chi = (\partial^2 \Phi / \partial P^2)^{-1} = 2 [\alpha (T - T_c) + 3\beta P_c^2]^{-1}$ . В высокотемпературной фазе  $\chi = 2/\alpha (T - T_c)$  (закон Кюри — Вейсса), а в низкотемпературной —  $\chi = 4/\alpha (T_c - T)$ , т. е. восприимчивость обращается в бесконечность в точке  $T_c$ . Именно такой фазовый переход и реализуется в триглицинсульфате при температуре  $T_c = 49^\circ \text{C}$ .

Исследование случая нарушения второго неравенства (86) (он в триглицинсульфате не реализуется) после диагонализации квадратичной формы от  $P_x, P_y$  в (85) проводится аналогично рассмотренному выше. Симметрия низкотемпературной фазы описывалась бы в этом случае группой  $C_s - m$ .

Рассмотренный пример выявляет многие особенности фазовых переходов второго рода, хотя в случае переходов с многокомпонентными параметрами порядка могут быть и качественные отличия, которые будут указаны ниже.

**8.2. Описание переходов второго рода с учетом симметрии** (Ландау, Лифшиц, 1977). Прежде чем перейти к общему описанию фазовых переходов второго рода, необходимо более строго ввести единообразное описание термодинамического потенциала обеих фаз. Для этого рассмотрим потенциал как функцию структуры кристалла, которая может быть охарактеризована функцией плотности  $\rho(x, y, z)$ . В кристалле из атомов одного сорта в качестве  $\rho(x, y, z)$  можно взять распределение вероятностей положения центров атомов (ядер), в многоатомном кристалле за  $\rho(x, y, z)$  удобнее принять электронную плотность, а в магнитных кристаллах, кроме того, следует учитывать распределение токов  $j(x, y, z)$  или ориентацию спинов. Как мы знаем, группа симметрии кристалла (см. т. 1, гл. II) есть совокупность операций (преобразований координат), оставляющих  $\rho(x, y, z)$  неизменной.

Пусть  $G_0$  — группа, которой обладает кристалл в точке перехода, а  $\rho(x, y, z)$  — функция плотности в какой-либо фазе (вообще говоря, эта функция зависит от температуры и давления). Если произвести над  $\rho(x, y, z)$  все преобразования  $g_i \in G_0$ , то мы получим набор функций, линейно преобразующихся друг через друга под действием операций  $g_i$ , т. е. представление группы  $G_0$ . Разложив это представление на неприводимые (см. т. 1, гл. II, п. 6.6, 6.7, 8.15) получим следующее разложение функции  $\rho(x, y, z)$  по базисным функциям  $\psi_i^{(n)}(x, y, z)$  неприводимых представлений:

$$\rho = \sum_n \sum_i c_i^{(n)} \psi_i^{(n)}, \quad (90)$$

где  $n$  — номер неприводимого представления, а  $i$  — номер функции в его базисе. В дальнейшем будем считать функции  $\psi_i^{(n)}$  нормированными некоторым определенным образом.

Среди функций  $\psi_i^{(n)}$  всегда есть такая, которая сама по себе инвариантна по отношению ко всем преобразованиям группы  $G_0$  (она осуществляет единичное представление группы). Обозначив эту функцию как  $\rho_0$ , а остальную часть  $\rho$  как  $\Delta\rho$ , мы можем написать:

$$\rho = \rho_0 + \Delta\rho, \quad \Delta\rho = \sum_n' \sum_i c_i^{(n)} \psi_i^{(n)}. \quad (91)$$

Штрих у знака суммы означает, что из суммирования исключено единичное представление. Отметим, что если  $\Delta\rho = 0$ , то группа симметрии  $G_1$  кристалла не совпадает с  $G_0$ , а является ее подгруппой  $G_1 \subset G_0$ .

В силу вещественности функции  $\rho(x, y, z)$  в сумме (91) наряду с комплексным представлением должно содержаться комплексно сопряженное. Пару комплексно сопряженных неприводимых представлений можно рассматривать как одно физически неприводимое представление вдвое большей размерности. Соответственно, функции  $\psi_i^{(n)}$  можно выбирать вещественными.

Термодинамический потенциал кристалла с функцией плотности  $\rho$  (91) есть функция температуры, давления и коэффициентов  $c_i^{(n)}$  (и зависит, естественно, от конкретного вида самих функций  $\psi_i^{(n)}$ ). Реально осуществляющиеся значения  $c_i^{(n)}$  (как функция  $p$  и  $T$ ) определяются термодинамически на условий равновесия, т. е. условий минимума  $\Phi$ . Тем самым задается и симметрия кристалла  $G_0$ , так как ясно, что симметрия функции  $\rho$  (91), описываемой функциями  $\psi_i^{(n)}$ , законы преобразования которых известны, определяется значениями коэффициентов  $c_i^{(n)}$  в разложении (91).

Поскольку разложение (91) функции  $\Delta\rho$  по неприводимым представлениям не содержит единичного представления, то либо  $\Delta\rho = 0$ , т. е. все  $c_i^{(n)} = 0$ , либо  $\Delta\rho$  меняется при некоторых преобразованиях из группы  $G_0$ , а значит симметрия функции  $\Delta\rho$  (и  $\rho$ ) ниже  $G_0$ . Следовательно, в самой точке перехода все  $c_i^{(n)}$  равны нулю. Так как при фазовом переходе второго рода изменение состояния происходит непрерывно, обращение всех  $c_i^{(n)}$  в нуль также происходит непрерывным образом и вблизи точки перехода они принимают сколь угодно малые значения. Соответственно этому разложим потенциал  $\Phi(T, p, c_i^{(n)})$  вблизи точки перехода в ряд по степеням  $c_i^{(n)}$ .

Заметим, что поскольку при преобразованиях группы  $G_0$  функции  $\psi_i^{(n)}$  преобразуются друг через друга (в пределах базиса каждого неприводимого представления), то можно представлять, что преобразуются (по тому же закону) не функции  $\psi_i^{(n)}$ , а коэффициенты  $c_i^{(n)}$ . Далее, поскольку термодинамический потенциал тела, очевидно, не может зависеть от выбора системы координат, то он должен быть инвариантным по отношению к преобразованиям группы  $G_0$ . Поэтому разложение  $\Phi$  по степеням  $c_i^{(n)}$  должно содержать в каждом члене только инвариантную комбинацию величин  $c_i^{(n)}$  соответствующей степени.

Из величин, преобразующихся по (неединичному) неприводимому представлению группы, нельзя составить линейного инварианта. Инвариант второго порядка всегда существует — это сумма квадратов коэффициентов  $c_i^{(n)}$ . Таким образом, в квадратичном по  $c_i^{(n)}$  приближении разложение  $\Phi$  имеет вид

$$\Phi = \Phi_0 + \sum_n A^{(n)} \sum (c_i^{(n)})^2, \quad (92)$$

где  $A^{(n)}$  — функции от  $p, T$ .

Поскольку в самой точке перехода минимум (92) приходится на  $c_i^{(n)} = 0$ , то в этой точке все  $A^{(n)}$  неотрицательны. Если бы в точке перехода все  $A^{(n)}$  были положительны, то они были бы положительны и в некоторой окрестности этой точки, т. е. было бы  $c_i^{(n)} = 0$  по обе стороны перехода и симметрия бы не менялась. Ясно, что в точке перехода один из коэффициентов  $A^{(n)}$  должен изменить знак (обращение в нуль двух коэффициентов может произойти только в изолированной точке на  $p - T$ -диаграмме,

что соответствует пересечению нескольких линий фазового перехода второго рода).

Таким образом, с одной стороны точки перехода все  $A^{(n)} > 0$ , а с другой стороны — один из коэффициентов  $A^{(n)}$  отрицателен. Соответственно, с одной стороны от точки перехода все  $c_i^{(n)} = 0$ , а с другой стороны — появляются отличные от нуля  $c_i^{(n)}$ , соответствующие одному неприводимому представлению. При этом образуется фаза с группой симметрии  $G_1 \subset G_0$ , где  $G_0$  — симметрия исходной фазы. В дальнейшем индекс  $n$ , указывающий номер представления, мы будем опускать.

Введем обозначения  $\eta^2 = \sum_i (c_i)^2$ ,  $c_i = \eta \gamma_i$ , так что  $\sum_i \gamma_i^2 = 1$ , и запишем разложение  $\Phi$  в виде

$$\begin{aligned} \Phi = \Phi_0(p, T) + \eta^2 A(p, T) + \eta^3 \sum_{\alpha} B_{\alpha}(p, T) f_{\alpha}^{(3)}(\gamma_i) + \\ + \eta^4 \sum_{\alpha} c_{\alpha}(p, T) f_{\alpha}^{(4)}(\gamma_i) + \dots, \end{aligned} \quad (93)$$

где  $f^{(3)}$ ,  $f^{(4)}$  — инварианты третьего, четвертого и т. д. порядков, составленные из величин  $\gamma_i$ ; в суммах по  $\alpha$  столько членов, сколько независимых инвариантов соответствующего порядка можно составить из  $\gamma_i$ .

Поскольку в точке перехода  $A = 0$ , а потенциал должен иметь минимум при  $\eta = 0$ , то для осуществления фазового перехода второго рода необходимо, чтобы инварианты третьего порядка отсутствовали, а минимум инвариантов четвертого порядка по величинам  $\gamma_i$  давал положительный коэффициент при  $\eta^4$ .

Предполагая эти условия (так называемые условия Ландау) выполненными, напишем разложение термодинамического потенциала с точностью до членов четвертого порядка в виде

$$\Phi = \Phi_0 + A(p, T) \eta^2 + \eta^4 \sum_{\alpha} c_{\alpha}(p, T) f_{\alpha}^{(4)}(\gamma_i). \quad (94)$$

Член второго порядка не содержит  $\gamma_i$ , и эти величины определяются из условия минимальности коэффициента при  $\eta^4$ . Полученные значения  $\gamma_i$  определяют симметрию функции

$$\Delta\rho = \eta \sum_i \gamma_i \psi_i, \quad (95)$$

т. е. симметрию функции плотности и группу симметрии  $G_1$  фазы возникающего из фазы с симметрией  $G_0$  в результате перехода второго рода. Температурный ход параметра порядка  $\eta = \eta(p, T)$  находится путем минимизации уравнения (94) по  $\eta$  (при заданных  $\gamma_i$ ) точно так же, как это делалось при рассмотрении примера с сегнетоэлектрическим фазовым переходом в триглинсульфате.

**8.3. Фазовые переходы без изменения числа атомов в элементарной ячейке кристалла.** Известно (см. т. 1, гл. II, п. 8.15), что в базисных функциях неприводимых представлений пространственных групп можно выделить множитель  $\exp i(\mathbf{k}\mathbf{r})$ , где  $\mathbf{k}$  — волновой вектор, лежащий в первой зоне Бриллюэна. Легко видеть, что функции  $\psi$  с  $\mathbf{k} = 0$  в разложении (94) отвечают увеличению периодов решетки вдвое или вообще в кратное число раз, причем исходные элементарные ячейки превращаются в кратное число отличающихся друг от друга «подъячеек» новой большой ячейки. Иными словами, в возни-

каюшей решетке можно выделить подрешетки, соответствующие исходной решетке.

Действительно, при  $k \neq 0$  в первоначальной решетке сохраняются лишь те узлы, для которых  $kg = 2\pi n$ , где  $n$  — целое число. Рис. 266 иллюстрирует случай волнового вектора, лежащего на границе зоны Бриллюэна. Решетка расщепляется на две подрешетки. Основной период вдоль оси  $X$  удваивается, соответственно объем элементарной ячейки и число атомов в ней увеличивается вдвое.

Если  $k = 0$ , то все трансляции сохраняются. Значит, все переходы с сохранением числа атомов в элементарной ячейке должны описываться представлениями с  $k = 0$  (Инденбом, 1960). При этом может происходить как изменение параметров ячейки, так и взаимное смещение подрешеток. На рис. 267, *a* показан случай, когда решетка испытывает сдвиговую деформацию, при этом исчезают две плоскости симметрии, перпендикулярные чертежу. На рис. 267, *b* две подрешетки смещаются относительно друг друга так, что утрачивается центр симметрии и решетка становится полярной. На рис. 267, *в* три подрешетки, переходящие друг в друга при повороте на  $120^\circ$ , смещаются на равные расстояния так, что утрачивается ось шестого порядка.

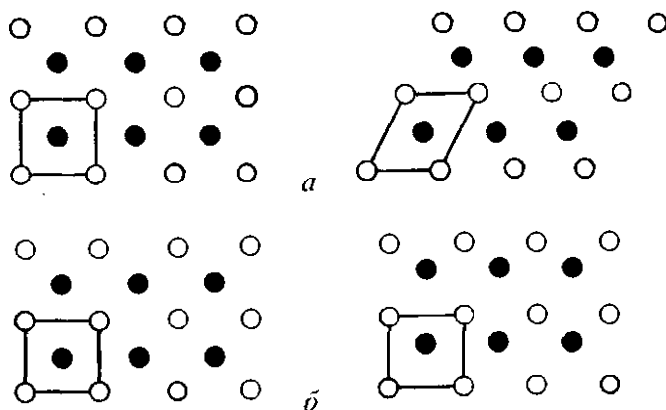
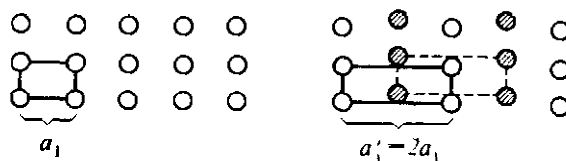
Отметим, что функции с  $k = 0$  под воздействием операций симметрии пространственной группы  $\Phi = G_3^3$  преобразуются точно так же, как базисные функции представлений соответствующей точечной группы симметрии  $K = G_6^3$ . Действительно, базисные функции представлений группы  $K$  зависят только от направлений и преобразуются под воздействием поворотных компонент операций группы  $G_3^3$  так же, как и под воздействием операций группы  $G_6^3$ . Иными словами, хотя группа  $K$  не является подгруппой группы  $\Phi = G_3^3$  (она есть ее гомоморфное отображение, см. т. 1, гл. II, п. 8.4), все представления группы  $K$  являются представлениями данной группы  $\Phi$  (и всех других  $\Phi$ , гомоморфных  $K$ , т. е. принадлежащих данному кристаллическому классу), отвечающими  $k = 0$ .

Итак, чтобы исследовать структурные изменения, не связанные с изменением числа атомов в элементарной ячейке кристалла, достаточно учесть в разложениях типа (91) только неприводимые представления точечных групп  $K$  (см. т. 1, гл. II, табл. 8). Анализ этих представлений приводит к приведенной на рис. 268 схеме всех возможных фазовых переходов второго рода между кристаллическими классами  $K$  (соответствующие переходы возможны во всех пространственных группах  $\Phi$  данного класса  $K$ ). Каждая линия отвечает некоторому представлению. Прямые линии — одномерные представления, кривые — многомерные. Разветвление линий означает, что данное представление (в зависимости от соотношения между коэффициентами при инвариантах в разложении термодинамического потенциала) может дать переход в различные кристаллические классы. Например, в группе  $O_h^1 - Pm\bar{3}m$  сегнетоэлектрический фазовый переход второго рода (представление  $F_{1u}$ ) может дать тетрагональную группу  $C_{4v}^1 - P4mm$  (поляризация вдоль ребра куба) или ромбоэдрическую группу  $C_{3v}^1 - P3m1$  (поляризация вдоль пространственной диагонали куба).

**8.4. Изменение свойств кристалла при фазовых переходах.** Предположим, что фазовое превращение связано с включением дополнительных степеней свободы  $s_i$ , отвечающих какому-либо одному неприводимому представлению  $\Gamma$ , и рассмотрим физические следствия такого изменения структуры. Для этого

Р и с. 266

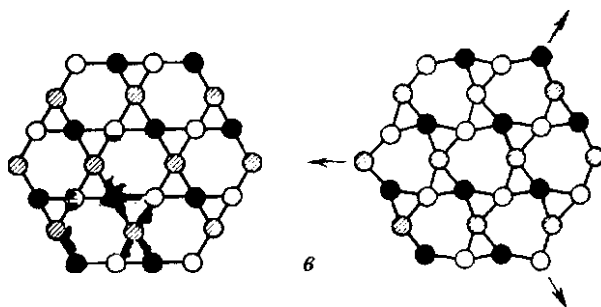
Простейшая схема фазового перехода с изменением числа атомов в элементарной ячейке кристалла  $k = b_1/2$ ,  $a'_1 = 2a_1$



Р и с. 267

Схемы фазовых переходов с сохранением числа атомов в элементарной ячейке

- $a$  — сдвиг вал деформация ячейки;  
 $b$  — взаимное смещение двух подрешеток без изменения параметров ячейки;  
 $c$  — то же, для трех подрешеток.  
 Во всех случаях  $k = 0$



нужно исследовать, какие инварианты можно составить из коэффициентов  $c_i$  и внешних параметров системы. Если ограничиться инвариантами, линейными по  $c_i$  (и, следовательно, физическими характеристиками, линейно зависящими от этих коэффициентов), достаточно отыскать все физические величины, преобразующиеся по представлению  $\Gamma$ . Для отыскания величин, зависящих от коэффициентов  $c_i$  более сложным образом, следует рассмотреть симметричные степени представления  $\Gamma$ .

Сегнетоэлектрические фазовые переходы. Пусть представление  $\Gamma$  принадлежит векторному представлению  $V$  данной группы, т. е. по представлению  $\Gamma$  преобразуется одна или несколько компонент полярного вектора. Тогда симметрия кристалла допускает составление инварианта  $\sum c_i E_i$ , где  $E_i$  — компоненты вектора напряженности электрического поля, и фазовый переход с включением степеней свободы  $c_i$  вызывает



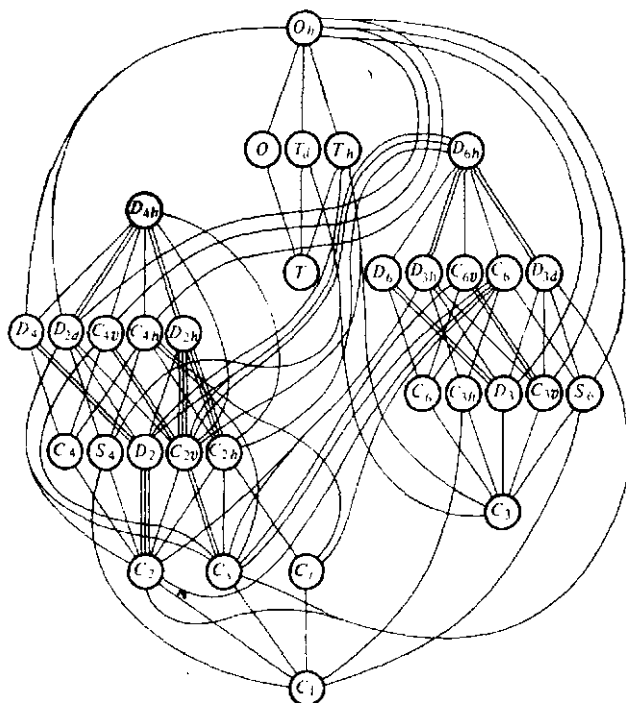
появление спонтанной поляризации

$$P_i = -\frac{1}{4\pi} \frac{\partial \Phi}{\partial E_i}, \quad (96)$$

т. е. является сегнетоэлектрическим, причем поляризация линейно зависит от коэффициентов  $c_i$ . Если же какая-либо симметричная степень (например, вторая) представления  $\Gamma$  содержит векторное представление, то имеется инвариант  $\sum_{ijk} a_{ijk} c_i c_j P_k$  и в результате перехода возникает поляризация, пропорциональная  $P_k \sim \sum_{ij} a_{ijk} c_i c_j$ . Такие сегнетоэлектрики называются не-собственными (Меванюк, Санников, 1974). В частности, все сегнетоэлектрики, образующиеся в результате переходов по представлениям с  $k \neq 0$ , являются не-собственными. В отличие от собственных сегнетоэлектриков, в не-собственных отсутствует закон Кюри — Вейсса, а диэлектрическая проницаемость испытывает скачок в точке перехода.

**Ферромагнитные фазовые переходы.** Если векторные представления индуцируют фазовые переходы с появлением полярного вектора электрической поляризации, то псевдовекторные представления  $\bar{\Gamma}$  индуцируют переходы с появлением аксиального вектора, например, вектора намагниченности, т. е. ферромагнитные фазовые переходы.

**Сегнетоэластические фазовые переходы.** Разложение по неприводимым представлениям симметричного квадрата  $[V]^2$  векторного представления дает набор всех представлений, по которым преобразуются компоненты тензора деформаций (а также тензора напряжений, тензора диэлектрических постоянных и т. д.). Соответствующие фазовые переходы будут связаны с появлением спонтанной деформации (а именно той



Р и с. 268

Общая схема всех возможных фазовых переходов второго рода с сохранением числа атомов в элементарной ячейке кристалла (Инденом, 1980)

компоненты, которая преобразуется по данному представлению) и изменением оптической индикатрисы. Такие переходы называются сегнетоэластическими, а вещества — сегнетоэластиками. Сегнетоэластические фазовые переходы сопровождаются обращением в нуль упругих модулей, соответствующих компонентам деформации, преобразующимся по данному представлению.

**Упругие постоянные.** Аналогичным образом разложение по неприводимым представлениям  $[[V]^2]^2$ , т. е. симметричного квадрата от симметричного квадрата векторного представления, дает набор всех представлений, по которым преобразуются компоненты тензора упругих постоянных. Соответствующие фазовые переходы будут связаны с изменением упругих постоянных кристалла.

Можно дополнить перечень физических свойств учетом пьезоэлектрических (представление  $V \times [V]^2$ ), пьезомагнитных (представление  $V \times [V]^2$ ), пьезооптических, электро- и магнитострикционных (представление  $([V]^2)^2$ ) характеристик и т. д.

В качестве иллюстрации укажем, что переход, изображенный на рис. 267, а, связан с представлением  $\Gamma$ , которое входит в  $[V]^2$ , т. е. является сегнетоэластическим; на рис. 267, в — с представлением  $\Gamma$ , принадлежащим  $[[V]^2]^2$ , т. е. переход связан с изменением упругих постоянных.

**8.5. Свойства двойников (доменов), образующихся при фазовых превращениях.** Значения величины  $\gamma_i$ , определяющих симметрию низкотемпературной фазы, находятся из условия минимума коэффициента при  $\eta^4$  в (94). Однако минимуму этого коэффициента соответствует несколько решений для  $\gamma_i$  (по крайней мере замена  $\gamma_i$  на  $-\gamma_i$  не меняет его значения), а поскольку фазовый переход в различных областях кристалла начинается независимо, в результате перехода образуются области с различными значениями  $\gamma_i$ . Эти области называются доменами или двойниками. Укажем, какими свойствами отличаются двойники, образующиеся в результате различных фазовых переходов. Если фазовый переход является сегнетоэлектрическим (представление  $\Gamma$  принадлежит векторному представлению  $V$ ) или ферромагнитным ( $\Gamma$  принадлежит псевдовекторному представлению  $V$ ), то образующиеся в результате перехода домены отличаются по направлению электрической поляризации или намагниченности. Если переход является сегнетоэластическим ( $\Gamma$  принадлежит  $[V]^2$ ), то образующиеся двойники испытывают разную спонтанную деформацию (отличаются те компоненты, которые преобразуются по представлению  $\Gamma$ ) и обладают различными (разориентированными) оптическими индикатрисами. Это — обычные двойники, которые можно охарактеризовать плоскостями двойникования (плоскости, по которым пересекаются эллипсоиды спонтанной деформации компонент двойника) и направлениями двойникования (направления, лежащие в плоскостях двойникования и перпендикулярные линии пересечения сопряженных плоскостей двойникования).

Если представление  $\Gamma$  не принадлежит представлению  $[V]^2$ , двойники не отличаются ни по спонтанной деформации, ни по оптическим индикатрисам. К таким двойникам не применимо понятие эллипсоида двойникования, плоскостей и направлений двойникования и т. д.

В зависимости от того, входит ли представление  $\Gamma$  в представление  $[[V]^2]^2$ , возможны два случая. Если  $\Gamma$  входит в  $[[V]^2]^2$ , то компоненты двойника отличаются по упругим постоянным. Подобные двойники под воздействием напряжений испытывают лишь эффекты 2-го порядка: например, направление вынужденного смещения двойниковой границы не меняется при изме-

нении знака напряжений. Примером могут служить дофинеиские двойники, образующиеся при  $\alpha \rightarrow \beta$ -превращении кварца (см. рис. 267, в).

Если  $\Gamma$  не входит не только в  $[\Gamma]^2$ , но и в  $[[\Gamma]^3]^2$ , компоненты двойника не отличаются ни по оптическим индикатрисам, ни по упругим постоянным. Такие «замаскированные» двойники вообще легко не заметить, если не проводится тщательное обследование структуры или физических свойств кристалла. К двойникам описанного типа относятся все двойники инверсии и некоторые типы двойников вращения и отражения. Если представление  $\Gamma$  соответствует значению волнового вектора  $\mathbf{k}$ , отличному от нуля, то в результате соответствующего фазового перехода образуются двойники трансляции.

**8.6. Устойчивость однородного состояния низкосимметричной фазы.** До сих пор мы предполагали, что в соседних точках на линии фазовых переходов второго рода переход происходит по одному и тому же представлению. Этот вопрос требует более подробного рассмотрения. Дело в том, что неприводимые представления пространственных групп классифицируются не только по дискретному признаку (номеру малого представления), но и по непрерывному значению волнового вектора  $\mathbf{k}$ . Поэтому и коэффициенты  $A^{(n)}$  в разложении (92) должны зависеть не только от дискретного номера  $n$ , но и от непрерывной переменной  $\mathbf{k}$ .

Пусть фазовый переход связан с обращением в нуль (как функции от  $p$  и  $T$ ) коэффициента  $A^{(n)}(\mathbf{k})$  с определенным номером  $n$  и определенным значением  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$ . Тогда коэффициент  $A^{(n)}(\mathbf{k})$  должен иметь минимум по  $\mathbf{k}$  при  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$ , т. е. первые производные  $A^{(n)}$  по  $\mathbf{k}$  должны равняться нулю в этой точке. Если обращение в нуль  $\partial A^{(n)}/\partial \mathbf{k}$  не обусловлено симметрией кристалла, то в близкой точке эти производные отличны от нуля (хотя и малы) и минимум  $A^{(n)}(\mathbf{k})$  приходится на значение  $\mathbf{k}$ , отличное от  $\mathbf{k}_0$ , хотя и близкое к нему. В этом случае значение  $\mathbf{k}$  непрерывно меняется вдоль линии фазовых переходов второго рода.

Если же симметрия кристалла требует того, чтобы  $\partial A^{(n)}/\partial \mathbf{k} = 0$ , то в разных точках на линии фазовых переходов переход происходит по одному и тому же представлению. Укажем теоретико-групповой критерий равенства нулю  $\partial A^{(n)}/\partial \mathbf{k}$ . Для этого примем во внимание тот факт, что значение  $\mathbf{k}$  волнового вектора определяет трансляционную симметрию (периодичность) новой фазы. Тогда структура с вектором  $\mathbf{k}$ , близким к  $\mathbf{k}_0$ , может рассматриваться как структура с волновым вектором  $\mathbf{k}_0$  и с медленно (в силу малости  $\mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ ) меняющимися в пространстве коэффициентами  $c_i(r)$ . При этом требование отсутствия линейных членов в разложении  $A^{(n)}(\mathbf{k})$  по степеням  $\mathbf{k} - \mathbf{k}_0$  приводит к отсутствию инвариантов из произведений величин  $c_i$  и их градиентов в разложении термодинамического потенциала. Поскольку члены типа  $c_i \nabla c_j + c_j \nabla c_i$  сводятся к дивергенции некоторого вектора, они не дают вклада в объемную энергию. Следовательно, для того, чтобы переход по данному представлению происходил по всей линии на фазовой диаграмме, необходимо, чтобы из комбинаций  $c_i \nabla_j - c_j \nabla_i$  нельзя было составить инвариантов (Лифшиц, 1941). На языке теории представлений это означает, что антисимметричный квадрат представления  $\Gamma$ , ответственного за фазовый переход, не должен содержать векторного представления.

Если же инварианты Лифшица имеются, то значение  $\mathbf{k}$  меняется вдоль линии фазового перехода, причем, как уже указывалось, это изменение можно представить как изменение в пространстве коэффициентов  $c_i$ , т. е. в результате соответствующего фазового перехода возникает так называемая несоразмерная, или модулированная, структура. Легче всего описать такую структуру в случае ферромагнитного или сегнетоэлектрического фазового

перехода, когда несоразмерная структура связана с изменением в пространстве вектора электрической поляризации или намагниченности, причем обычно эта структура является геликоидальной, а период геликоида не обязательно кратен (соразмерен) периоду решетки. Структуры такого типа наблюдаются в самых различных материалах — в квазиодномерных и двумерных проводниках, магнетиках, сегнетоэлектриках, сплавах, жидких кристаллах и т. д.

В заключение отметим, что предсказания феноменологической теории, касающиеся характера температурной зависимости физических величин, справедливы для областей, не очень близких к точке фазового перехода (в окрестности фазового перехода существенную роль играют флуктуации параметра перехода), но и не очень далеких от этой точки (поскольку в теории используется разложение термодинамического потенциала в степенной ряд). Флуктуационная область может оказаться как очень узкой (например, в сверхпроводниках и магнетиках), так и достаточно широкой (например, в кварце, большинстве сегнетоэлектриков). Предсказания, касающиеся изменения симметрии, по-видимому, справедливы для фазовых переходов второго рода.

# ГЛАВА ПЯТАЯ

## СТРОЕНИЕ РЕАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ

### 1. Классификация дефектов кристаллической решетки

**1.1. Равновесные и неравновесные дефекты решетки.** Регулярное строго периодическое строение кристалла, обсуждавшееся в предыдущих главах, является лишь идеализированной схемой. На самом деле даже в условиях идеального термодинамического равновесия в кристаллах обязаны существовать различного рода отклонения от этой схемы, называемые дефектами кристаллической решетки. Равновесные дефекты решетки никоим образом не могут трактоваться как дефекты кристалла. Они являются столь же равноправными элементарными возбуждениями основного состояния кристалла, как, например, фононы или электроны. Если фононы и электроны служат элементарными возбуждениями в фононной и электронной подсистемах кристалла, рассмотренных в гл. III—IV, то дефекты решетки служат элементарными возбуждениями атомной подсистемы кристалла, основное состояние которой было описано в гл. I.

В реальных кристаллах, кроме равновесных дефектов решетки, существуют неравновесные дефекты, обусловленные неидеальными условиями происхождения и жизни кристалла. При помощи одного только теплового движения эти дефекты не могут полностью покинуть кристалл даже за весьма длительное время и оказываются как бы «замороженными». Зачастую неравновесные дефекты решетки стабилизируются электрическими, магнитными или упругими полями, возникающими при росте кристалла, фазовых превращениях или внешних воздействиях. Плотность неравновесных дефектов решетки удастся существенно снизить путем совершенствования методов получения и обработки кристаллов.

Все так называемые «структурно-чувствительные» свойства кристаллических материалов определяются наличием в них равновесных и неравновесных дефектов решетки. Кристалл откликается на внешние воздействия изменением своей реальной структуры — рождением, перестройкой, движением и аннигиляцией дефектов решетки. Пластическая деформация кристаллов, например, полностью сводится к движению различных дефектов решетки. Тепловое расширение кристаллов вызывается не только агармонизмом колебаний атомов, но и возрастанием плотности дефектов решетки. Электрический ток в полных кристаллах обусловлен в основном миграцией заряженных дефектов решетки, важнейшие свойства полупроводников определяются содержанием электрически активных дефектов решетки и т. д.

**1.2. Геометрическая классификация дефектов решетки.** Благодаря малой подвижности и большому времени жизни дефекты решетки допускают наглядное геометрическое описание. Исключением являются лишь квантовые кристал-

лы, например кристаллы гелия, где нулевые квантовые колебания оказываются настолько интенсивными, что нарушается локализация дефектов решетки, и они ведут себя как квазичастицы, т. е. совершенно аналогично фононам и электронам. Будем называть «узлами решетки» те положения, которые атомы должны занимать в кристалле с идеальной атомной структурой. Строго говоря, в реальном кристалле ни один из атомов не располагается в узле решетки. Описание атомной структуры реальных кристаллов существенно облегчается, однако, тем обстоятельством, что она не очень сильно отличается от идеальной и расположение атомов может быть описано по отношению к сетке узлов решетки. Поэтому классификацию дефектов решетки удобно проводить по чисто геометрическому признаку — по числу измерений, в которых качественные нарушения идеального строения кристалла (отсутствие или неправильное расположение соседних атомов) простираются на макроскопические расстояния.

Нульмерные (точечные) дефекты — вакантные узлы решетки, атомы в междоузлиях, атомы в узлах «чужой» подрешетки, примесные атомы в различных положениях и т. д.

Одномерные (линейные) дефекты — цепочки точечных дефектов, а также дислокации — специфические дефекты, нарушающие правильное чередование атомных плоскостей.

Двухмерные (поверхностные) дефекты — поверхность кристалла, дефекты упаковки — неправильно уложенные слои атомов, границы блоков, зерен, двойников, доменов и т. д.

Трехмерные (объемные) дефекты — поры, включения, выделения и другие макроскопические образования.

Сходные с дефектами решетки локальные искажения атомной структуры кристалла иногда вызываются элементарными возбуждениями электронного типа, сильно взаимодействующими с решеткой. В полупроводниках электроны и дырки искажают (поляризуют) вокруг себя решетку, образуя *поляроны*. В ионных кристаллах локальное возбуждение электронного состояния может передаваться от иона к иону и таким образом мигрировать через кристалл в виде *экситона*. Теория предсказывает также существование *флуктуонов* — локальных флуктуаций плотности, электрической поляризации или намагниченности, стабилизированных электронами. С другой стороны, дефекты решетки искажают электронную и фононную структуру кристалла: смещаются уровни электронного и фононного спектров, возникают новые уровни, локальные колебания. Накопление дефектов решетки может приводить к их объединению с выпадением новой фазы внутри кристалла (конденсация вакансий, экситонов и т. п.) и к общей неустойчивости кристалла во всем объеме, ведущей к фазовому превращению всего кристалла (упорядочение по вакансиям, по дефектам упаковки и т. п.).

## 2. Точечные дефекты кристаллической решетки

**2.1. Вакансии и межузельные атомы.** *Вакансии*, т. е. незанятые узлы решетки, и *межузельные атомы*, т. е. атомы, внедренные в междоузлия, являются дефектами-антиподами: аннигиляция вакансии и межузельного атома восстанавливает правильность кристаллической решетки. Энергия образования вакансии определяется работой по переносу атома из узла решетки на поверхность кристалла и оказывается обычно порядка электронвольта. Энергия образования межузельного атома определяется работой по переносу атома с поверхности кристалла в междоузлие и достигает нескольких электрон-

вольт из-за большого вклада энергии локальных искажений, возникающих при внедрении атома в междоузлие<sup>1</sup>.

Возможность существования дефектов со столь высокой энергией в условиях термодинамического равновесия объясняется тем, что образование точечных дефектов неминуемо повышает энтропию кристалла. Из кристалла, содержащего  $N$  одинаковых атомов, можно удалить  $n$  атомов

$$C_N^n = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

различными способами. По формуле Больцмана соответствующее приращение конфигурационной энтропии равно

$$\Delta S = k \ln \frac{N!}{n!(N-n)!}. \quad (1)$$

Если энергия образования одного дефекта равна  $E$ , то образование  $n$  дефектов при температуре  $T$  изменяет свободную энергию кристалла на

$$\Delta F = nE - T\Delta S. \quad (2)$$

Минимизация свободной энергии (2) с учетом только конфигурационной энтропии (1) и использованием для оценки факториалов больших чисел в выражении (1) формулы Стирлинга  $\ln m! \approx m \ln m$  дает для равновесного числа точечных дефектов оценку

$$n = N \exp(-E/kT). \quad (3)$$

Для меди, например, энергия образования вакансии составляет около 1 эв, а междоузельного атома — 3,4 эв. По формуле (3) концентрация вакансий при температуре плавления ( $T = 1356^\circ \text{K}$ ) должна достигать  $2 \cdot 10^{-4}$ , а междоузельных атомов — всего  $2 \cdot 10^{-13}$ .

Следует отметить, что при выводе формулы (3) не было учтено изменение колебательной энтропии кристалла: вблизи точечных дефектов атомы колеблются с измененными частотами и амплитудами, что повышает энтропию кристалла на некоторую величину  $n\Delta S'$ , пропорциональную числу дефектов. В формулу (3) должен быть поэтому введен поправочный множитель  $\exp(\Delta S'/k)$ , который, однако, не меняет результат по порядку величины. В качестве примера приведем данные о плотности вакансий  $c = n/N$  при температуре плавления для золота, серебра и меди и соответствующие значения величин  $E$  и  $\Delta S'/k$  (табл. 16).

Таблица 16. Энергия и энтропия образования вакансий

| Вещество | $c \cdot 10^4$ | $E$ , эв | $\Delta S'/k$ |
|----------|----------------|----------|---------------|
| Au       | $7,2 \pm 0,6$  | 0,98     | 1,22          |
| Ag       | $1,7 \pm 0,5$  | 1,04     | 0,9           |
| Cu       | $2,0 \pm 0,5$  | 1,07     | 0,5           |

<sup>1</sup> При расчете энергии образования вакансий и междоузельных атомов следует исключить возможные изменения поверхностной энергии кристалла. Поэтому в обмене с объемом могут участвовать лишь те атомы поверхности, которые располагаются в изломах атомных ступеней на поверхности кристалла (см. т. 3).

Приведенные в последнем столбце значения энтропии образования вакансий показывают, что энтропийная поправка  $\exp(\Delta S'/k)$  сводится к численному множителю порядка единицы и уже простая формула (3) дает вполне надежную оценку равновесной плотности дефектов.

Аналогичные расчеты можно сделать и в более сложных случаях. Рассмотрим, например, ионный кристалл. Здесь при образовании точечных дефектов должно соблюдаться условие электрической нейтральности кристалла в целом. Поэтому дефекты рождаются парами (рис. 269): либо вакансии и соответствующий межузельный ион (*дефект Френкеля*), либо две вакансии противоположного знака (*дефект Шоттки*), либо два межузельных иона противоположного знака (антинод дефекта Шоттки). Для равновесной концентрации этих пар применима аналогичная (3) формула

$$n = \sqrt{N_1 N_2} \exp(-E/2kT).$$

Здесь  $E$  — энергия образования пары,  $N_1$  и  $N_2$  — число узлов, в которых могут находиться первый и второй партнеры пары. Поскольку энергия межузельного иона намного превышает энергию вакансии, концентрация равновесных точечных дефектов в ионных кристаллах обычно определяется концентрацией дефектов Шоттки.

При образовании точечных дефектов происходят заметные перемещения атомов, окружающих дефект. Атомы вокруг вакансии сдвигаются в основном по направлению в вакантный узел. Межузельный атом, наоборот, расталкивает окружающие атомы. В результате перенос атома на поверхность кристалла с образованием вакансии увеличивает объем кристалла менее чем на один атомный объем, а перенос атома с поверхности внутрь кристалла с образованием межузельного атома обычно даже не уменьшает, а увеличивает объем кристалла. Сравнение dilatометрической плотности кристалла, определяемой путем измерения его макроскопических размеров, с рентгеновской плотностью, соответствующей среднему межатомному расстоянию (рентгенографической постоянной решетки), позволяет в принципе определить разность числа атомов и числа узлов, равную разности числа межузельных атомов и числа вакансий. Упругое поле, возникающее вокруг точечных дефектов, оказывает определяющее влияние на взаимодействие точечных дефектов между собой и с другими дефектами решетки, особенно с дислокациями (см. т. 4).

Взаимодействие точечных дефектов между собой приводит к возникновению различного рода комплексов. Реакции образования и распада комплексов можно рассматривать по аналогии с общими правилами реакций в газовых смесях или разведенных растворах (см. т. 3). Простейшим примером может служить реакция образования двойных вакансий (бивакансий) в металлах  $V + V \rightleftharpoons V_2$ . Согласно закону действующих масс концентрации вакансий  $[V]$  и бивакансий  $[V_2]$  связаны условием

$$[V_2] = K [V]^2. \quad (4)$$

Константа реакции  $K = \alpha \exp(U/kT)$ , где  $\alpha$  — число возможных ориентаций бивакансий в кристалле, равное половине координационного числа (т. е. числа ближайших соседей для данного узла),  $U$  — энергия связи вакансий в бивакансии. Обычно эта энергия связи заметно меньше энергии образования одиночной вакансии, и концентрация бивакансий не превышает концентрацию одиночных вакансий.



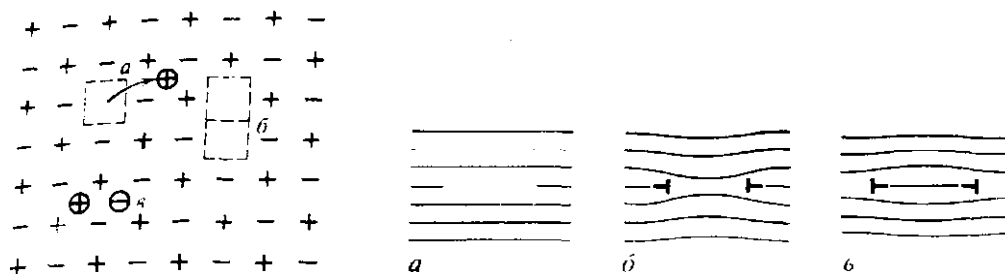


Рис. 269

Точечные дефекты в кристалле типа NaCl

$a$  — дефект Френкеля;  $b$  — дефект Шоттки;  $c$  — антипод дефекта Шоттки. Вакансии обозначены квадратами, межузельные ионы — кружками

Рис. 270

Схема образования призматических дислокационных петель

$a$  — плоский вакансионный блин;  $b$  — вакансионная петля;  $c$  — межузельная петля

Дальнейшее объединение вакансий в зависимости от типа кристалла и внешних условий может дать как трехмерное образование (каверна, пора), так и плоский (атомной толщины) «блин» (рис. 270,  $a$ ). Последний по достижении некоторого критического размера становится неустойчивым и захлопывается. Возникает дефект совершенно иного типа — *призматическая дислокационная петля* (рис. 270,  $b$ ). Этот дефект решетки будет более подробно рассмотрен в § 3. Здесь мы лишь заметим, что похожие на букву  $T$  значки на рис. 270,  $b$  означают обрыв атомной плоскости. Эти значки будут нами далее использоваться для схематического описания дислокационной структуры кристалла.

Переходя к межузельным атомам, следует оговорить, что это название само по себе не очень удачно. Межузельные атомы далеко не всегда располагаются в характерных для решетки данного кристалла междоузлиях. В гранцентрированных кубических металлах, например, межузельные атомы не внедряются ни в тетраэдрические ( $1/4, 1/4, 1/4$ ), ни в октаэдрические ( $1/2, 1/2, 1/2$ ) междоузлия, а вытесняют из узла какой-либо атом (рис. 271) и образуют с ним пару (гантель), ориентированную вдоль одного из направлений  $\langle 100 \rangle$ . В этих металлах межузельный атом может образовывать также *краудион* (сгущение): в направлении  $\langle 110 \rangle$  на длине в несколько межатомных расстояний располагается один лишний атом (рис. 272). Плоские скопления межузельных атомов (рис. 270,  $c$ ) образуют дислокационные петли, сходные

Рис. 271

Межузельный атом в гантельной конфигурации (плоскость  $\{110\}$  ГЦК-решетки)

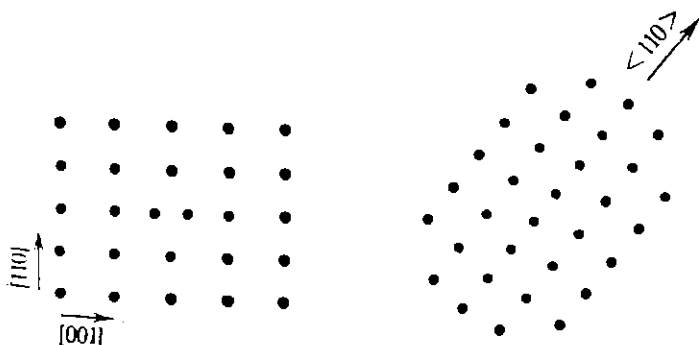


Рис. 272

Краудионная конфигурация межузельного атома вдоль оси  $\langle 110 \rangle$ . Показана плоскость  $\{001\}$  ГЦК-решетки

с петлями, образующимися при захлопывании плоских скоплений вакансий (по обратного знака).

В кристаллах, состоящих из атомов нескольких сортов, точечными дефектами могут служить атомы, оккупирующие узлы чужой подрешетки. Повышение концентрации таких дефектов соответствует начальной стадии разупорядочения.

**2.2. Роль примесей, электронов и дырок.** Примесные (чужеродные) атомы как внедренные в междоузлия, так и располагающиеся в узлах, сами являются точечными дефектами решетки и оказывают существенное влияние на концентрацию собственных дефектов решетки, повышая иногда концентрацию последних на несколько порядков. Так, например, в чистых кристаллах NaCl концентрация вакансий  $V_{Na}$  и  $V_{Cl}$  определяется из закона действующих масс для реакции образования дефектов Шоттки

$$[V_{Na}][V_{Cl}] = A \exp(-U/kT). \quad (5)$$

Из условия электронейтральности

$$[V_{Na}] = [V_{Cl}] = \sqrt{A} \exp(-U/2kT). \quad (6)$$

Сопоставляя полученное выражение с формулой (3) и учитывая, что в кристалле NaCl число узлов для Na и для Cl одинаково, т. е.  $N_1 = N_2 = N$ , убеждаемся, что в нашем случае  $A = 1$ .

В кристалле NaCl с примесью  $CaCl_2$  ионы  $Ca^{2+}$  замещают ионы  $Na^+$  и должны быть дополнительно нейтрализованы катионными вакансиями  $V_{Na}$  (образование межузельных ионов  $Cl^-$  энергетически менее выгодно). Условие электронейтральности приобретает вид

$$[V_{Na}] = [V_{Cl}] + [Ca^{2+}],$$

и из уравнения (5) для концентрации катионных вакансий следует

$$[V_{Na}] = \frac{1}{2}[Ca^{2+}] + \sqrt{\frac{1}{4}[Ca^{2+}]^2 + A \exp(-U/kT)}. \quad (7)$$

По мере понижения температуры концентрация  $[V_{Na}]$  приближается к концентрации примеси, а концентрация  $[V_{Cl}]$  становится ниже, чем в чистых кристаллах NaCl. Влияние примеси на концентрацию вакансий становится незаметным лишь в случае высоких температур и слаболегированных кристаллов, когда концентрация дефектов Шоттки превышает концентрацию примеси. Для сильнолегированных кристаллов, вплоть до температуры плавления, концентрация катионных вакансий равна концентрации двухвалентной примеси, а анионные вакансии практически отсутствуют.

Нейтрализация заряженных точечных дефектов возможна не только с помощью других дефектов решетки, но и с помощью соответствующих искажений электронной структуры кристалла — чаще всего электронов в зоне проводимости или дырок в валентной зоне. В первом случае заряженный точечный дефект служит акцептором (захват электрона освобождает в валентной зоне дырку, способную мигрировать через кристалл), во втором случае — донором (добавляется электрон в зоне проводимости). В полупроводниках подобным образом можно управлять величиной и типом проводимости.

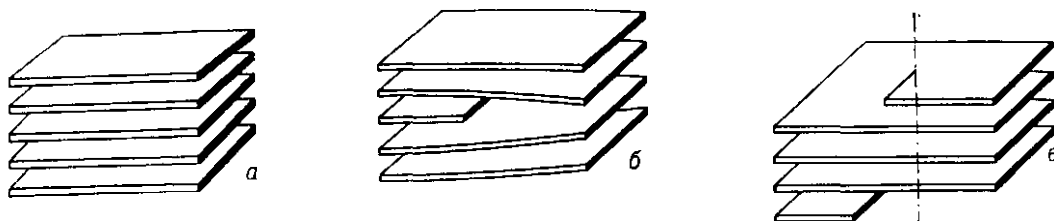
В ионных кристаллах комплексы из точечных дефектов, электронов и дырок образуют различные центры окраски. Простейшим примером является F-центр — анионная вакансия, скомпенсированная электроном, размазанным по всем окружающим катионам. Схемы строения ряда других центров окраски в ионных кристаллах будут рассмотрены в т. 4.

**2.3. Влияние внешних воздействий на конфигурацию и концентрацию точечных дефектов.** Как правило, точечные дефекты могут занимать в элементарной ячейке кристалла несколько равноценных позиций. При внешнем воздействии дефекты постепенно переходят в положения, ставшие энергетически более выгодными (например, гантели межузельных атомов поворачиваются вдоль оси растяжения). Возникает наведенная анизотропия, исчезающая сразу же после прекращения внешнего воздействия. Кристалл как бы запоминает на тот или иной срок направление внешнего воздействия, с запаздыванием реагируя на каждое воздействие соответствующим перераспределением точечных дефектов. Этот эффект называется эффектом ориентационного или направленного упорядочения. Он наблюдается в явлениях внутреннего трения (*эффект Снука*), упругого и магнитного последдействия, стабилизации магнитных и сегнетоэлектрических доменов (ориентирующие дефекты помогают домену запомнить направление поляризации), резиноподобной упругости полисинтетических двойников и мартенситных сплавов (при нагревании кристалл самопроизвольно восстанавливает форму, утраченную в результате предшествующего деформирования).

Внешние воздействия могут привести не только к перераспределению точечных дефектов, но и к рождению новых дефектов и притом в концентрациях, намного превышающих термодинамически равновесное значение. Неравновесная концентрация точечных дефектов может быть достигнута (заморожена) в процессе быстрого охлаждения (заковки) от высокой температуры. В процессе пластической деформации избыточные вакансии и межузельные атомы рождаются при пересечении дислокаций, распаде дислокационных диполей и неконсервативном перемещении дислокаций (см. т. 4). Высокая концентрация точечных дефектов различного типа может быть создана путем облучения кристалла быстрыми частицами, а также рентгеновскими и гамма-лучами. Коагулируя и оседая на дислокациях, радиационные точечные дефекты могут вызывать заметное объемное распухание кристаллов с образованием внутренних пор (иногда эти поры образуют правильные ГЦК- или ОЦК-решетки) и самопроизвольную ориентированную деформацию кристаллов (гексагональные кристаллы под действием облучения быстрыми частицами удлиняются на сотни процентов). Среди дефектов частично радиационного происхождения следует отметить *термический пик* (область локального перегрева, в которой атомы в течение некоторого времени испытывают колебания большой амплитуды) и *пик смещений* (малая область с полностью разупорядоченной кристаллической решеткой). Эти пики могут служить источником дефектов Френкеля, краудонов, пор и дислокационных петель.

### 3. Дислокации

Дислокации в кристаллах — специфические линейные дефекты, нарушающие правильное чередование атомных плоскостей. В отличие от точечных дефектов, нарушающих ближний порядок, дислокации нарушают дальний порядок в кристалле, искажая всю его структуру. Кристалл с правильной решеткой можно изобразить в виде семейства параллельных атомных плоскостей (рис. 273, а). Если одна из плоскостей обрывается внутри кристалла (рис. 273, б), ее край образует линейный дефект, называемый *краевой дислокацией*. Примеры краевых дислокаций, возникающих при захлопывании блина вакансий или внедрении слоя межузельных атомов, были приведены на рис. 270. Рис. 273, в иллюстрирует другой простейший тип дислокации —



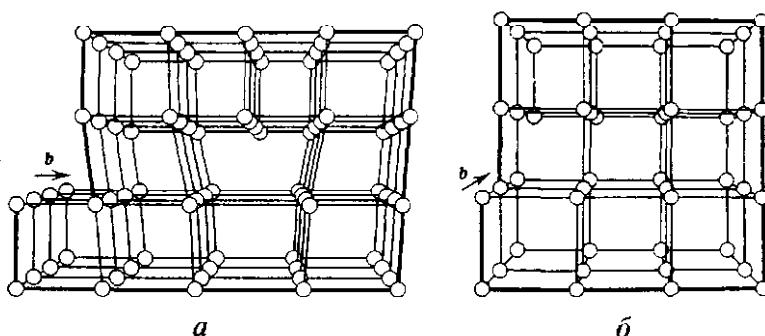
Р и с. 273

Схемы расположения атомных плоскостей в идеальном кристалле (а), в кристалле с краевой (б) и с винтовой (в) дислокациями

Р и с. 274

Схема определения вектора Бюргера дислокаций

а — краевая дислокация;  
б — винтовая дислокация

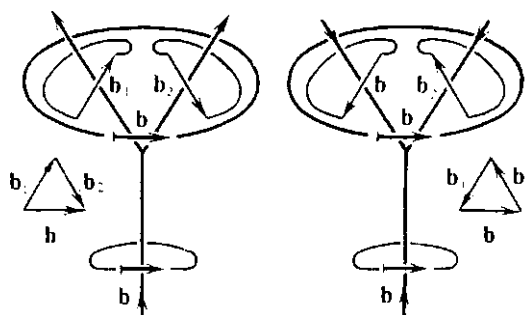
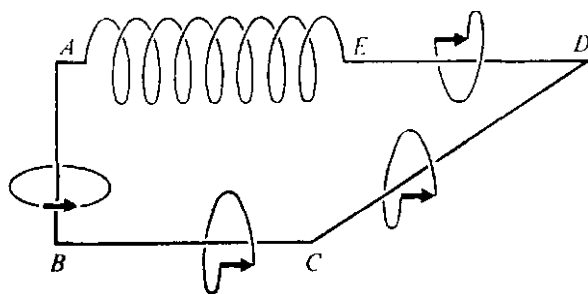


Р и с. 275

Дислокационная петля с участками различной ориентации

АВ — краевая;  
ВС — винтовая (правовинтовая);  
СД — смешанная («45-градусная»);  
ДЕ — винтовая (левовинтовая);  
ЕА — смешанная («геликоидальная») дислокация.

Для призматических участков схематически показано построение контура Бюргера



Р и с. 276

Дислокационные реакции в тройном узле

а — узел как точка разветвления;  
б — узел как точка слияния трех дислокаций

*винтовую дислокацию.* Здесь ни одна из атомных плоскостей не оканчивается внутри кристалла, но сами плоскости лишь приблизительно параллельны и смыкаются друг с другом так, что фактически кристалл состоит из единственной винтообразно изогнутой атомной плоскости. При каждом обходе вокруг оси дислокации эта «плоскость» поднимается (или опускается) на один шаг винта, равный межплоскостному расстоянию. Ось винтовой лестницы образует линию дислокации.

**3.1. Контур и вектор Бюргерса.** Основной геометрической характеристикой дислокации служит так называемый *вектор Бюргерса*. Для отыскания вектора Бюргерса нужно составить из векторов трансляции контур так, чтобы он замыкался в идеальной решетке. Тогда этот контур (контур Бюргерса), построенный вокруг линии дислокации, окажется разорванным (рис. 274). Вектор трансляции, который нужно провести для того, чтобы соединить начало и конец контура, и называется вектором Бюргерса дислокации. Можно убедиться, что вектор Бюргерса не зависит от конкретного выбора контура Бюргерса (достаточно учесть, что все контуры, не охватывающие дислокацию, остаются замкнутыми). В случае краевой дислокации (рис. 274, а) вектор Бюргерса перпендикулярен линии дислокации, а его длина равна лишнему межплоскостному расстоянию, соответствующему оборванной плоскости. В случае винтовой дислокации (рис. 274, б) вектор Бюргерса параллелен дислокации и равен по величине шагу винта. При других значениях угла между дислокацией и вектором Бюргерса получаются дислокации смешанной ориентации. Выбор направления вектора Бюргерса является условным и зависит от выбора направления дислокации и направления обхода по контуру Бюргерса. Обычно обход производится по часовой стрелке (если смотреть вдоль условного направления дислокации), так что на рис. 274 дислокации следует считать идущими на нас. Винтовые дислокации, показанные на рис. 273 и 274, можно назвать левовинтовыми: атомные плоскости вокруг них закручены по левому винту, а векторы Бюргерса антипараллельны направлению дислокаций. Вокруг правовинтовых дислокаций атомные плоскости закручены по правому винту, а векторы Бюргерса параллельны направлению дислокаций.

В общем случае дислокация представляет собой произвольную пространственную кривую, вдоль которой вектор Бюргерса остается постоянным (и равным какому-либо вектору трансляции решетки), хотя ориентация дислокации может изменяться. Так, например, дислокационная петля *ABCDEA* на рис. 275 состоит из краевой дислокации (точнее, отрезка с краевой ориентацией) *AB*, правовинтовой дислокации *BC*, смешанной («45-градусной») дислокации *CD*, левовинтовой дислокации *DE* и геликоидальной (изогнутой по винту) дислокации *EA*.

Условие сохранения вектора Бюргерса вдоль дислокации означает, что дислокация не может оканчиваться или начинаться внутри кристалла (в том числе и на включении) и должна либо замыкаться сама на себя, образуя петлю, либо выходить на свободную поверхность, либо разветвляться на другие дислокации. В последнем случае сумма векторов Бюргерса дислокаций после разветвления должна быть равна вектору Бюргерса исходной дислокации. В этом можно убедиться, построив контур Бюргерса сразу вокруг всех дислокаций после точки разветвления (рис. 276, а). По аналогии с теоремой Кирхгофа для разветвляющихся токов полученный результат можно сформулировать так: если считать все дислокации идущими в точку разветвления (узел), сумма их векторов Бюргерса должна быть равна нулю (рис. 276, б). Построение контуров Бюргерса наглядно показывает, что атомы кристалла с дислокацией нельзя поставить в однозначное соответствие с атомами идеального кристалла так, чтобы соседние атомы идеальной решетки оставались соседними в кристалле с дислокацией. Первому и последнему атомам в контуре, построенном в реальном кристалле, соответствует один и тот же узел в исходном идеальном кристалле. Если же попытаться описать структуру реального кристалла заданием векторов  $\mathbf{u}$ , определяющих смещение данного атома из узла решетки, неминуемо окажется, что при обходе

вокруг дислокации набегает ошибка на вектор Бюргерса  $\mathbf{b}$ . Полагая поле смещений  $\mathbf{u}(\mathbf{r})$  непрерывным, мы обнаружим, что дислокации являются линиями ветвления этого поля: при обходе по любому контуру вокруг дислокации вектор смещения испытывает приращение на вектор Бюргерса

$$\oint d\mathbf{u} = -\mathbf{b}. \quad (8)$$

Полагая  $du_j = u_{ij}dx_i$ , где  $u_{ij} = \partial u_j / \partial x_i$  — так называемый *тензор упругой дисторсии*, можно переписать (8) в виде

$$\oint u_{ij}dx_i = -b_j, \quad (9)$$

т. е. циркуляция тензора упругой дисторсии вокруг дислокаций дает вектор Бюргерса.

Соотношения (8) — (9) показывают, что линии дислокаций играют для упругого поля такую же роль, как вихревые линии в гидродинамике или линии тока в магнитостатике. При появлении вихря движение жидкости теряет потенциальный характер, а циркуляция скорости по замкнутому контуру оказывается отличной от нуля и пропорциональной суммарной интенсивности вихрей, охваченных контуром. Аналогичным образом при возникновении токов магнитное поле уже не может быть безвихревым, циркуляция напряженности магнитного поля по замкнутому контуру отлична от нуля и пропорциональна суммарной силе протекающих через контур токов. Потенциал скоростей при наличии вихревых линий или магнитный потенциал при наличии линий тока можно построить только с помощью неоднозначных многолистных функций, ветвящихся при обходе линий вихря или тока.

В случае дислокаций роль потенциала играет вектор смещения  $\mathbf{u}$ , который оказывается неоднозначной функцией координат и изменяется согласно (8) на величину вектора Бюргерса при каждом обходе линии дислокации. Определяя согласно (9) циркуляцию тензора  $u_{ij}$ , дислокации служат вихревыми линиями для поля упругих дисторсий. Особенностью дислокаций в кристаллах является дискретность набора возможных значений вектора Бюргерса: из самого способа построения контура Бюргерса следует, что вектор Бюргерса равен одному из векторов трансляции. В этом отношении дислокации в кристаллах сходны с квантованными вихрями в сверхтекучем гелии или квантованными токами в сверхпроводниках второго рода, для которых циркуляция соответственно скорости и напряженности магнитного поля должна быть кратна постоянной Планка.

**3 2. Упругое поле и энергия дислокации.** Из соотношения (8) следует, что поле смещений вокруг прямолинейной дислокации содержит ветвящийся член

$$u_i = (b_i/2\pi) \theta, \quad (10)$$

линейно нарастающий с азимутом  $\theta$  и не зависящий от расстояния до оси дислокации. Для винтовой дислокации в упругоизотропной среде (10) полностью описывает упругое поле дислокации.

В цилиндрической системе координат  $(r, \theta, z)$  с осью  $z$ , расположенной вдоль дислокации, в тензоре дисторсий отлична от нуля единственная компонента

$$u_{\theta z} = b/2\pi r. \quad (11)$$

Соответственно в тензоре напряжений отличны от нуля только две компоненты

$$\sigma_{z\theta} = \sigma_{\theta z} = Gb/2\pi r, \quad (12)$$

где  $G$  — модуль сдвига. Аналогичный расчет для краевой дислокации дает

$$\sigma_{rr} = \sigma_{\theta\theta} = -Gb \sin \theta / 2\pi (1 - \nu) r, \quad (13)$$

$$\sigma_{r\theta} = \sigma_{\theta r} = Gb \cos \theta / 2\pi (1 - \nu) r.$$

Здесь  $\nu$  — коэффициент Пуассона, азимут  $\theta$  для краевой дислокации отсчитывается от вектора Бюргерса в сторону лишней полуплоскости. Как следует из формул (12) — (13), напряжения нарастают по мере приближения к оси дислокации по закону  $r^{-1}$  и достигают на расстоянии порядка межатомного величин порядка  $0,1G$ . В общем случае прямолинейной дислокации в анизотропной среде поле напряжений дается формулой

$$\sigma_{ij}(\mathbf{r}) = \frac{b_i}{(2\pi)^2} \int_0^{2\pi} d\theta \frac{{}^*_{ijkl}(\mathbf{n}) m_l}{(n\mathbf{r})}. \quad (14)$$

Здесь  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{m} = \partial \mathbf{n} / \partial \theta$  — ортогональные орты вдоль осей  $r$  и  $\theta$  цилиндрической системы координат, ось которой совмещена с осью дислокации,  ${}^*_{ijkl}(\mathbf{n})$  — так называемый плоский тензор упругих модулей, обращающийся в нуль при свертке по любой компоненте с вектором  $\mathbf{n}$ :

$${}^*_{ijkl} = c_{ijkl} - c_{imnp} n_m \Lambda_{np}^{-1} n_q c_{pqkl}, \quad (15)$$

где  $c_{ijkl}$  — обычный тензор упругих модулей для данного кристалла, а  $\Lambda_{np}^{-1}$  — тензор, обратный тензору

$$\Lambda_{np} = n_i c_{inpn} n_j. \quad (16)$$

Нетрудно убедиться, что из (14) — (16) в упругоизотропном случае вытекают указанные выше формулы (12) — (13).

Поскольку напряжения спадают по мере удаления от дислокации по закону  $r^{-1}$ , энергия упругого поля дислокации, заключенная в полном цилиндре с внешним радиусом  $R$  и внутренним радиусом  $r_0$ , логарифмически зависит от величин  $R$  и  $r_0$ :

$$E = E_0 \ln (R/r_0). \quad (17)$$

Ориентационный фактор  $E_0$ , зависящий от вектора Бюргерса, ориентации дислокации и упругих свойств кристалла, может быть вычислен с помощью формулы (14). Расчет дает

$$E_0 = 1/2 b_i b_j B_{ij}, \quad (18)$$

где

$$B_{ij} = \frac{1}{(2\pi)^2} \oint d\theta m_k {}^*_{iklj} m_l. \quad (19)$$

Поле напряжений, вызванное произвольной дислокационной петлей  $\Gamma$ , может быть выражено через поле прямолинейных дислокаций, проходящих через точку наблюдения  $\mathbf{r}$  и контур  $\Gamma$ :

$$\sigma_{ij}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x_m \partial x_n} \oint_{\Gamma} \tau_m \tau_n \sigma_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \tau) ds, \quad (20)$$

где  $\tau$  — вектор касательной к контуру  $\Gamma$ , а  $\sigma_{ij}(\tau, r)$  — поле прямолинейной дислокации, проходящей через начало координат в направлении  $\tau$ .

Суммирование напряжений, вызываемых отдельными дислокациями, позволяет построить поле напряжений, порождаемое ансамблем дислокаций. Так, например, для ряда параллельных дислокаций, лежащих в общей плоскости  $P$ , компоненты тензора напряжений, действующие на эту плоскость, даются суммой

$$P_i \sigma_{ij}(x) = \sum_n \frac{b_i^{(n)} B_{ij}}{x - x_n}, \quad (21)$$

где  $P_i$  — компоненты нормали к плоскости  $P$ ;  $x$  — расстояние в этой плоскости в направлении, перпендикулярном дислокациям;  $b_i^{(n)}$  — вектор Бюргерса и  $x_n$  — координата  $n$ -й дислокации. Выражение (21) служит основой теории дислокационных скоплений, тонких двойников, плоских трещин и других источников напряжений, которые состоят из рядов параллельных дислокаций и могут быть промоделированы такими рядами (см. т. 4).

В области радиусом порядка нескольких межатомных расстояний, называемой *ядром дислокации*, искажения решетки велики и не могут быть описаны в терминах теории упругости. Плотность энергии в ядре дислокации достигает величины одного порядка со скрытой теплотой плавления кристалла, поэтому иногда образуются дислокации с полным ядром. Энергия дислокации складывается из энергии неупругих искажений в ядре дислокации и энергии упругих деформаций вокруг дислокации. Как правило, основным оказывается вклад второго слагаемого, которое можно оценить, полагая в формуле (14) величину  $R$  порядка радиуса кристалла, а величину  $r_0$  — порядка радиуса ядра дислокации (обычно полагают  $r_0 \sim b$ ). Энергия дислокации составляет величину порядка  $0,5Gb^2$  на один сантиметр длины дислокации, что соответствует одному или нескольким электрон-вольтам на одно межатомное расстояние.

**3.3. Дислокационные реакции.** Заметим, что согласно (18) энергия дислокации пропорциональна  $b^2$ . Отсюда вытекает простое правило оценки энергетической выгоды образования дислокаций различных типов. Пусть, например, дислокация обладает вектором Бюргерса  $(b_1 + b_2)$ , где  $b_1$  и  $b_2$  образуют острый угол, т. е.  $(b_1 b_2) > 0$ . Тогда  $(b_1 + b_2)^2 > b_1^2 + b_2^2$  и (без учета влияния упругой анизотропии на энергию дислокаций) суммарная энергия двух дислокаций с векторами Бюргерса  $b_1$  и  $b_2$  оказывается меньше, чем энергия исходной дислокации. В частности, дислокациям с большим вектором Бюргерса энергетически выгодно расщепляться на несколько единичных дислокаций с векторами Бюргерса, равными одному из минимальных векторов трансляции. Хотя при росте кристаллов иногда возникают гигантские дислокации с вектором Бюргерса в несколько десятков и сотен параметров решетки, основная масса дислокаций в кристаллах состоит из единичных дислокаций, и специфика дислокационной структуры данного кристалла во многом определяется набором минимальных векторов трансляции. В кристаллах типа CsI, например, минимальные векторы трансляции  $a\langle 100 \rangle$  располагаются по ребрам элементарного куба. Легко видеть, что в этих кристаллах дислокации не могут образовывать тройных узлов типа изображенных на рис. 276, и дислокационные реакции (разветвление и слияние дислокаций) могут идти лишь с участием не менее чем четырех дислокаций по схемам типа  $b_1 + b_2 \rightleftharpoons b_3 + b_4$ . В гранцентрированных кубических кристаллах и



кристаллах с алмазной решеткой минимальные векторы трансляции  $(a/2)\langle 110 \rangle$  образуют показанный на рис. 277 тетраэдр (тетраэдр Томсона). Ребра каждой грани этого тетраэдра соответствуют реакции типа

$$(a/2) [1\bar{1}0] + a/2 [011] \rightleftharpoons (a/2) [101]$$

(например,  $AB + BC = AC$  для грани  $\delta$ ), обеспечивающей возможность возникновения дислокационной сетки с тройными узлами, а также слияние двух дислокаций в одну. Энергетическая выгодность подобной реакции следует из подсчета суммы квадратов векторов Бюргерса: до реакции  $b_1^2 + b_2^2 = 1/2 a^2 + 1/2 a^2 = a^2$ , а после реакции  $b_3^2 = 1/2 a^2$ , что соответствует снижению энергии вдвое.

Учет влияния упругой анизотропии на энергию дислокаций позволяет провести более полный анализ дислокационной структуры кристалла. Подсчитав ориентационный фактор (18) для различных направлений дислокации, можно построить указательную поверхность, характеризующую энергетическую выгодность дислокаций разной ориентации. Как и при анализе анизотропии поверхностной энергии (см. т. 3), удобно строить указательную поверхность для величины  $E_0^{-1}$ . Тогда наиболее удаленные от центра точки поверхности определяют наиболее выгодные ориентации дислокации в неограниченном кристалле. Вогнутые участки поверхности соответствуют энергетически неустойчивым ориентациям. Дислокации, расположенные по этим направлениям, приобретают зигзагообразную форму, причем ориентация прямолинейных отрезков, составляющих зигзаги, соответствует концам вогнутых участков (точнее, точкам, лежащим на общей касательной к указательной поверхности  $E_0^{-1}$ ). Можно показать также, что равновесная ориентация дислокаций, пересекающих поверхность растущего кристалла, соответствует тем точкам поверхности  $E_0^{-1}$ , для которых нормаль параллельна нормали к поверхности роста, и что угловые дислокации при росте кристаллов могут возникать лишь на гранях, ориентация которых соответствует вогнутым участкам поверхности  $E_0^{-1}$ .

Построение указательных поверхностей, соответствующих различным компонентам тензора  $B_{ij}$  (19), позволяет исследовать энергетическую выгодность таких дислокационных конфигураций, в которых участвуют одновременно дислокации с различными векторами Бюргерса. Так, например, два дислокационных луча с векторами Бюргерса  $b^{(1)}$  и  $b^{(2)}$ , выходящие из общего дислокационного узла, не действуют друг на друга в том и только том случае, когда их ориентации соответствуют точкам с общей касательной на указательной поверхности  $(b_i^{(1)} B_{ij} b_j^{(2)})^{-1}$ .

#### 4. Дефекты упаковки и частичные дислокации. Структура ядра дислокации

**4.1. Частичные дислокации как границы дефектов упаковки.** Рассмотренные выше обычные (полные) дислокации с вектором Бюргерса, равным вектору трансляции решетки, являются чисто линейными дефектами. Атомная структура кристалла вокруг них в любом локальном участке соответствует упруго искаженной структуре идеального кристалла. Совершенно иной тип дислокаций образуют границы дефектов упаковки, обрывающихся внутри кристалла. Напомним, что структура одноатомного плотноупакованного кристалла представляется в виде последовательных слоев шаров (рис. 278).

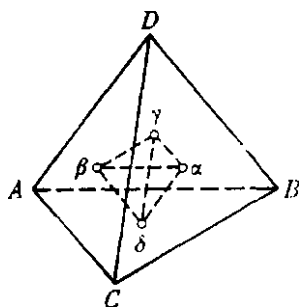


Рис. 277  
Тетраэдр Томсона

Ребра тетраэдра соответствуют минимальным векторам трансляции  $(a/2) \langle 110 \rangle$ . Точки  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  лежат в центрах граней тетраэдра

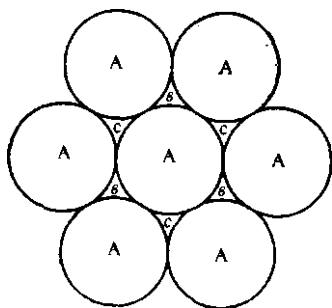
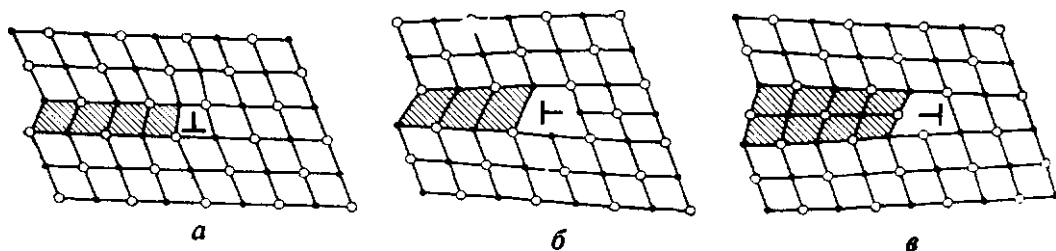


Рис. 278  
Схема одного слоя плотной упаковки атомов в кубических и гексагональных кристаллах (см. также гл. I рис. 59)

Рис. 279  
Частичные дислокации в ГЦК-кристалле  
а — дислокация Шокли;  
б — отрицательная дислокация Франка;  
в — положительная дислокация Франка. Птичковой отмечены дефекты упаковки



Каждый очередной слой можно уложить на подложку, где шары занимают позиции  $A$ , двумя способами  $B$  и  $C$ . На слой  $B$  можно уложить слой  $A$  или  $C$ , на слой  $C$  — слой  $A$  или  $B$ . Гранецентрированная кубическая структура отвечает последовательности  $\dots ABCABC \dots$ , гексагональная плотноупакованная структура — последовательности  $\dots ABABAB \dots$ .

Если нормальный порядок чередования атомных плоскостей изменить на обратный, получится зеркально симметричная конфигурация — двойник. Так, последовательность  $\dots ABC \downarrow BAC \dots$  отвечает двойниковой границе вдоль  $(111)$  в гранецентрированной кубической решетке (стрелка отмечает положение границы). В случае двойниковой прослойки последовательность укладки на второй границе прослойки вновь изменится на обратную.

В предельном случае однослойного двойника типа  $\dots ABC \downarrow B \uparrow CAB \dots$  имеется лишь один неправильно уложенный слой — дефект упаковки типа вычитания. Такой дефект получается, если из гранецентрированного кубического кристалла изъять наподобие рис. 270, а, б один слой (заменить атомы в этом слое вакансиями и затем захлопнуть образовавшуюся щель) или сдвинуть один слой вместе с лежащими на нем слоями в соседнее положение (например, слой  $A$ , лежащий на слое  $C$ , передвинуть в положение  $B$ ). Двуслойный двойник типа  $\dots ABC \downarrow BA \uparrow \cdot \uparrow BSA \dots$  образует дефект упаковки типа внедрения и получается, если в кристалл вставить лишнюю плоскость (собрать в одной плоскости межузельные атомы наподобие рис. 270, в).

Края дефектов упаковки, обрывающиеся внутри кристалла, образуют линейные дефекты, называемые *частичными* или *неполными дислокациями*. Для частичной дислокации расхождение концов контура Бюргерса соответствует смещению атомных слоев при сокращении (или увеличении) площади, занимаемой дефектом упаковки. Поэтому вектор Бюргерса частичной дислокации составляет лишь некоторую долю минимального вектора трансляции.

Рис. 279 схематически иллюстрирует строение частичных дислокаций в гранецентрированной кубической

ческой решетке. Край дефекта упаковки типа вычитания образует дислокацию либо с вектором Бюргерса  $(a/2) \langle 112 \rangle$ , лежащим в плоскости дефекта (дислокация Шокли) (рис. 279, а), либо дислокацию с вектором Бюргерса  $(a/3) \langle 111 \rangle$ , перпендикулярным плоскости дефекта (отрицательная дислокация Франка) (рис. 279, б). Край дефекта упаковки типа внедрения всегда образует положительную дислокацию Франка (рис. 279, в). На тетраэдре Томсона (рис. 277) векторы Бюргерса частичных дислокаций соответствуют отрезкам, соединяющим вершины тетраэдра с центрами прилежащих (для дислокаций Шокли) или противоположащих (для дислокаций Франка) грапей. Наглядно видно, что длина всех этих векторов меньше, чем длина минимальных векторов трансляции, соответствующих ребрам тетраэдра Томсона.

**4.2. Расщепление дислокаций.** В кристаллах, допускающих образование дефектов упаковки, полные дислокации, лежащие в плотноупакованных плоскостях, могут расщепляться на частичные с образованием промежуточных лент дефекта упаковки. Например, дислокация с вектором Бюргерса  $AB$ , лежащая в плоскости  $\delta$  тетраэдра Томсона, может расщепиться на две дислокации Шокли:

$$AB = A\delta + \delta B$$

(рис. 280). Такая же дислокация, лежащая в плоскости  $\beta$ , может расщепиться на дислокацию Шокли и дислокацию Франка:

$$AB = A\beta + \beta B.$$

В обоих случаях промежуточные дефекты упаковки, связывающие частичные дислокации, являются дефектами типа вычитания. При встрече двух дислокаций с векторами Бюргерса  $A\gamma + \gamma B$  и  $B\delta + \delta C$ , расщепленных по схеме рис. 280 соответственно в плоскостях скольжения  $\gamma$  и  $\delta$ , частичные дислокации с векторами Бюргерса  $\gamma B$  и  $B\delta$  сливаются по реакции

$$\gamma B + B\delta = \gamma\delta$$

с образованием энергетически выгодной «вершинной дислокации» типа  $(a/6) \langle 110 \rangle$ . В результате возникает схематически показанный на рис. 281 характерный двугранный дефект, называемый барьером Ломера — Коттрелла.

В гранецентрированных металлах и кристаллах с алмазной решеткой из дефектов подобного рода иногда возникают *тетраэдры дефектов упаковки*. Пусть, например, вакансии конденсируются в плоский слой, лежащий в плоскости  $\delta$  и ограниченный отрезками, параллельными  $AB$ ,  $BC$  и  $CA$ . При захлопывании слоя вакансий по схеме рис. 270, б воз-

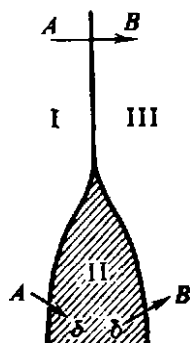
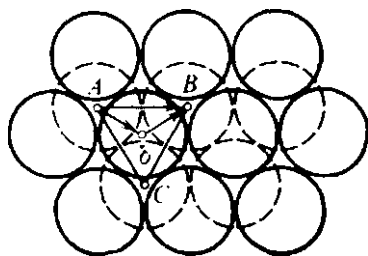


Рис. 280

Схема расщепления полной дислокации на частичные дислокации Шокли

Дефект упаковки заштрихован. Векторы Бюргерса показаны стрелками. Соответствующие векторы трансляции даны слева на атомной схеме. Буквенные обозначения соответствуют тетраэдру Томсона (рис. 277)

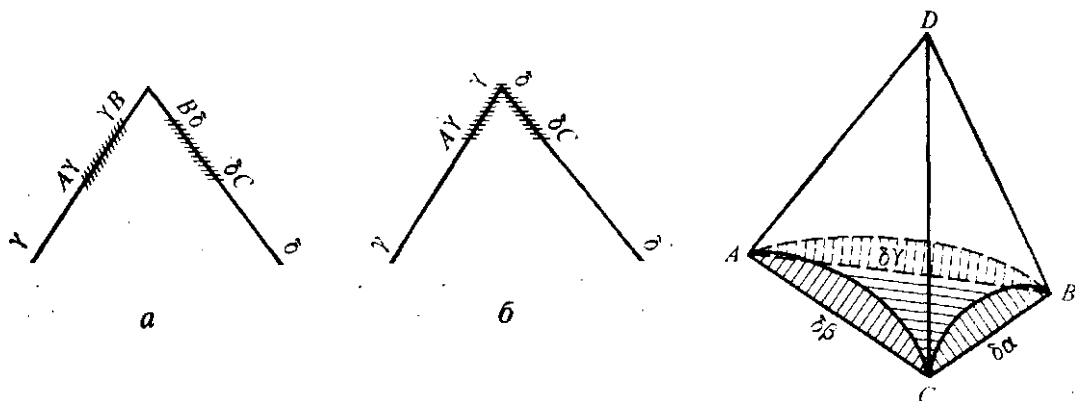


Рис. 281

Схема образования барьера Ломера—Коттрелла. (а) Расщепление дислокаций в пересекающихся плоскостях скольжения  $\gamma$  и  $\delta$ . (б) «Вершинная дислокация» (барьер Ломера—Коттрелла)

Дефекты упаковки отмечены штриховкой

Рис. 282

Схема образования тетраэдра из дефектов упаковки

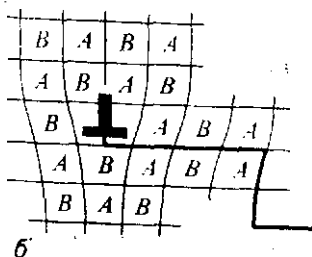
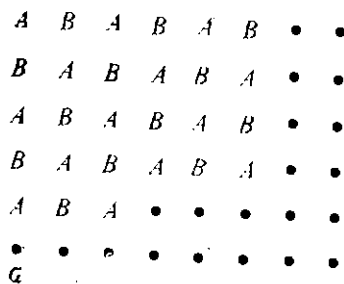


Рис. 283

Влияние дислокаций на сверхструктуру, возникающую при упорядочении

а — схема упорядочения в идеальном кристалле;  
б — обрыв антифазной границы на дислокации

никает дислокационная петля с вектором Бюргерса  $\delta D$  (дислокация Фраунка), охватывающая дефект упаковки типа вычитания. Далее дислокации могут расщепиться по реакциям

$$\text{вдоль } AB \quad \delta D \rightarrow \delta\gamma + \gamma D,$$

$$\text{вдоль } BC \quad \delta D \rightarrow \delta\alpha + \alpha D,$$

$$\text{вдоль } CA \quad \delta D \rightarrow \delta\beta + \beta D.$$

Частичные дислокации Шокли с векторами Бюргерса  $\gamma D$ ,  $\alpha D$  и  $\beta D$  могут перемещаться соответственно в плоскостях  $\gamma$ ,  $\alpha$  и  $\beta$  (рис. 282) и, встречаясь вдоль ребер тетраэдра, параллельных  $AD$ ,  $BD$  и  $CD$ , реагировать по схемам типа рис. 281. В результате возникает тетраэдр из дефектов упаковки типа вычитания с ребрами из краевых частичных дислокаций вершинного типа (дислокация вдоль  $AB$  имеет вектор Бюргерса  $\delta\gamma$ , характеристики остальных дислокаций получаются круговой перестановкой индексов).

Специфические особенности дефектов упаковки и частичных дислокаций в гексагональной плотноупакованной структуре анализируются аналогично разобранным выше случаю границентрированной кубической решетки. Конкретизация схем, приведенных на рис. 270 применительно к обоим упомянутым типам решетки, представляет собой несложную задачу.

Многослойные плотноупакованные структуры допускают весьма большое разнообразие дефектов упаковки: могут быть неправильно уложены атомы в одном слое или группе слоев, атомы одного сорта или нескольких сортов и т. д. Полные дислокации в таких структурах могут расщепиться не только на две частичных (половинных) дислокации, но и на четыре (четверть-дислокации) и даже на шесть частичных дислокаций.

Даже в сравнительно простых структурах иногда наблюдается расщепление дислокаций одновременно

в нескольких эквивалентных или неэквивалентных плоскостях. В частности, в ОЦК-металлах винтовые дислокации, расщепляясь, образуют сложные звезды из лент дефектов упаковки, перестраивающиеся при внешних воздействиях.

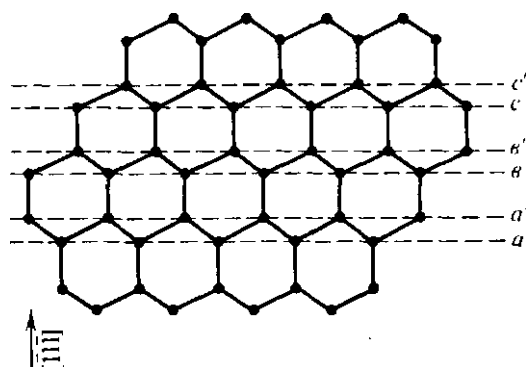
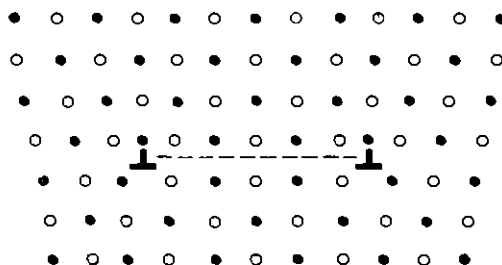
Величина расщепления дислокаций определяется энергией дефекта упаковки. Последняя колеблется обычно в пределах от нескольких эрг на см<sup>2</sup> до сотен эрг на см<sup>2</sup>. В последнем случае поверхностное натяжение дефекта упаковки настолько сильно стягивает частичные дислокации, что расстояние между ними оказывается одного порядка с размерами ядра дислокации и следует говорить скорее о расщеплении ядра дислокации, чем о расщеплении полной дислокации на частичные.

Явление, аналогичное расщеплению дислокаций, возникает в кристаллах упорядочивающихся сплавов. Рассмотрим простой случай упорядочения, иллюстрируемый рис. 283. Атомы двух сортов *A* и *B* образуют две вставленные друг в друга гранецентрированные решетки (наподобие NaCl). Если атомы *A* и *B* поменять местами, возникнет антифазный домен — структура, отличающаяся от рис. 283, а сдвигом на вектор трансляции  $a \langle 100 \rangle$  объединенной кубической решетки. На границе антифазных доменов одинаковые атомы располагаются друг против друга. В отсутствие дислокаций границы антифазных доменов образуют замкнутые поверхности. Но на каждой дислокации с вектором Бюргерса  $a \langle 100 \rangle$  антифазная граница обрывается (рис. 283, б) и, наоборот, каждая такая дислокация служит источником новой антифазной границы и нарушает сверхструктуру. Таким образом, обычная полная дислокация в результате упорядочения (или любого иного фазового превращения с изменением числа атомов в элементарной ячейке) может превратиться в частичную дислокацию, вектор Бюргерса которой уже не является вектором трансляции кристалла в новой фазе, а роль дефекта упаковки будет играть антифазная граница. Аналогом расщепленных дислокаций в этом случае являются «сверхдислокации» — пары дислокаций, соединенные антифазной границей и обладающие суммарным вектором Бюргерса, равным вектору трансляции кристалла в новой фазе. В качестве примера на рис. 284 схематически показаны дислокации в упорядоченном сплаве типа AuCu. Обычная дислокация типа  $(a/2) \langle 110 \rangle$  нарушает сверхструктуру и связана с обрывом границы антифазных доменов. Лишь сверхдислокация с вектором Бюргерса  $a \langle 110 \rangle$ , состоящая из пары обычных дислокаций, может служить полной дислокацией для сверхструктуры. Дислокации  $(a/2) \langle 110 \rangle$ , составляющие сверхдислокацию, являются для сверхструктуры частичными дислокациями и связаны «дефектом упаковки» — антифазной границей.

**4.3. Атомная структура ядра дислокации.** Учет расщепления дислокаций является лишь первым шагом в направлении детализации атомной структуры ядра дислокации, которую нельзя передать заданием вектора Бюргерса. Многие свойства дислокаций, например способность дислокации к перемещению в кристалле, к поглощению и испусканию точечных дефектов и т. д. (см. т. 4), определяются наличием на линии дислокации различного рода изломов атомарного масштаба. Даже атомарно-гладкие дислокации с одинаковым вектором Бюргерса могут обладать различной структурой ядра и соответственно различными свойствами, если обрыв лишней плоскости может быть осуществлен вдоль кристаллографически неэквивалентных сечений. Рассмотрим в качестве примера алмазную решетку. Сетки  $\{111\}$  здесь расположены парами:  $(aa')$ ,  $(bb')$ ,  $(cc')$  и т. д. (рис. 285). В каждой паре атомные плоскости расположены вдвое ближе и связаны вдвое большим числом связей. Если образовать краевую дислокацию, вдвигая лишнюю плоскость сверху, то обрыв этой плоскости по верхней или нижней сетке пары (например, на

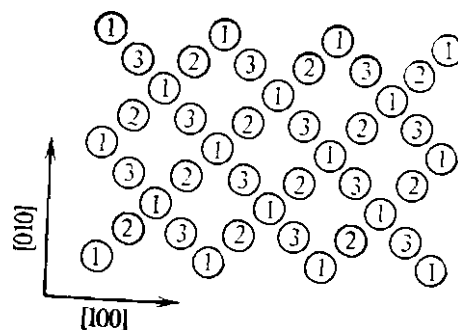
Р и с. 284

Сверхдислокация в упорядоченном сплаве типа  $AuCu_3$



Р и с. 285

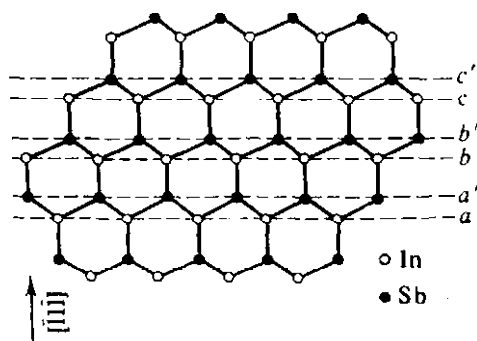
Схема строения алмазной решетки в проекции на плоскость  $(11\bar{0})$



Р и с. 286

Схема строения алмазной решетки в проекции на плоскость  $(001)$

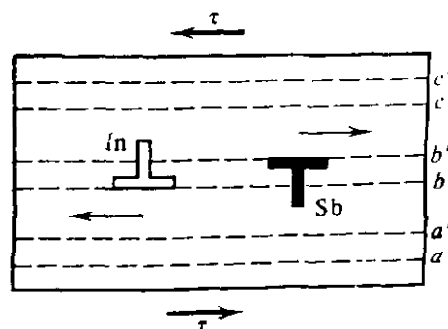
Узлы сетки, расположенных на разной высоте, отмечены цифрами 1, 2, 3



Р и с. 287

Атомная структура  $InSb$  в проекции на плоскость  $(11\bar{0})$

В отличие от рис. 285 смежные сетки  $a$  и  $a'$ ,  $b$  и  $b'$ ,  $c$  и  $c'$  заполнены атомами разного сорта



Р и с. 288

Схема движения  $In$ - и  $Sb$ -дислокаций

уровне  $b'$  или  $b$ ) даст краевые дислокации с различной структурой ядра и различными свойствами. Во втором случае, например, при движении дислокации в плоскости скольжения  $\{111\}$  требуется разрывать вдвое меньшее число связей, чем в первом случае, т. е. дислокация второго типа будет более подвижной. Число оборванных связей, определяющее эффективность влияния дислокации на электрические свойства кристалла, также будет различным.

В случае равноотстоящих атомных плоскостей также возможно образование различных дислокаций с одинаковым вектором Бюргерса. Примером могут служить краевые дислокации с вектором Бюргерса  $(a/2) \langle 110 \rangle$ , лежащие в плоскости  $\{100\}$  алмазной решетки. Рис. 286 иллюстрирует взаимное расположение последовательных сеток  $\{100\}$ . Ясно видно, что направление легкого сдвига для соседних сеток отличается на  $90^\circ$ . Это различие связано с тем, что вдоль ребра куба располагается не простая, а винтовая ось четвертого порядка. Соответственно обрыв лишней плоскости на разных этажах дает краевые дислокации с различной способностью к скольжению.

В многокомпонентных кристаллах дислокации могут отличаться по типу атомов, выполняющих край лишней полуплоскости. В кристаллах InSb, например, по этому признаку могут быть выделены In- и Sb-дислокации, резко различающиеся по своим механическим, химическим и электрическим свойствам. На рис. 287 структура InSb показана в той же проекции, что и алмазная структура на рис. 285. Если ограничиться дислокациями, способными к легкому скольжению, то у In-дислокаций лишние плоскости должны быть сдвинуты сверху, а у Sb-дислокаций — снизу. В однородном поле напряжений In- и Sb-дислокации, лежащие в параллельных плоскостях скольжения, будут двигаться в разные стороны (рис. 288). При пластическом изгибе кристаллической балки (рис. 289) в зависимости от знака изгиба кристалл InSb будет преимущественно содержать либо In-дислокации, либо Sb-дислокации (лишние плоскости при изгибе должны, разумеется, входить с выпуклой стороны балки). В результате от знака изгиба будут зависеть механические, электрические и химические свойства кристалла.

## 5. Континуальное описание дислокаций

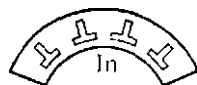
**5.1. Тензор плотности дислокаций.** При макроскопическом рассмотрении кристалла с дислокациями уравнение (8) нужно применять к контурам, охватывающим большое число дислокаций, а под  $\mathbf{b}$  понимать суммарный вектор Бюргерса всех дислокаций, пересекающих площадку, опирающуюся на данный контур. С помощью теоремы Стокса интегральное соотношение (8) перепишем в дифференциальной форме

$$\beta_{ij} = -e_{ikl} \frac{\partial}{\partial x_k} u_{lj}. \quad (22)$$

Здесь  $\beta_{ij}$  — тензор плотности дислокаций, описывающий макроскопическое распределение дислокаций. Компоненты  $i$ -й строчки этого тензора численно равны компонентам суммарного вектора Бюргерса всех дислокаций, пересекающих единичную площадку, перпендикулярную  $i$ -й оси. Тензор  $e_{ikl}$  — единичный тензор третьего ранга, антисимметричный по всем парам индексов (тензор Леви — Чивита). Компонента  $e_{ikl}$  равна  $+1$  или  $-1$  в зависимости от того, четную или нечетную перестановку цифр 1, 2, 3 осуществляют индексы  $i, k, l$ . Прочие компоненты  $e_{ikl}$  равны нулю. Операция, задаваемая формулой (22), называется отысканием ротора тензора (циркуляции тензора), в дан-

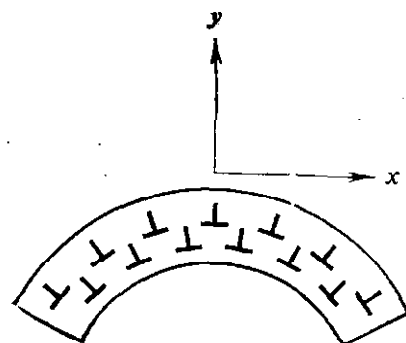
Р и с. 289

Преимущественное образование In- и Sb-дислокаций при пластическом изгибе пластины InSb



Р и с. 290

Изгиб кристаллической пластинки, содержащей параллельные краевые дислокации



ном случае — тензора упругой дисторсии. Тензор упругой дисторсии  $u_{ij}$  складывается из симметричного тензора (макроскопических) упругих деформаций  $\varepsilon_{ij}$  и антисимметричного тензора упругих поворотов  $\omega_{ij}$ , эквивалентного аксиальному вектору поворотов  $\omega$ :

$$u_{ij} = \varepsilon_{ij} + \omega_{ij} = \varepsilon_{ij} + e_{ijk}\omega_k. \quad (23)$$

Диагональные компоненты тензора  $u_{ij}$  соответствуют упругим удлинениям (сжатиям) решетки вдоль координатных осей, недиагональные компоненты описывают упругие сдвиги вдоль координатных плоскостей (первый индекс — плоскость, второй — направление сдвига). Если  $u_{ij}$  найдено из экспериментальных (например, рентгенографических) данных, макроскопическая плотность дислокаций может быть вычислена по (22).

Используя соотношение (23), можно выделить в уравнении (22) зависимость плотности дислокаций от упругих деформаций и поворотов решетки

$$\beta_{ij} = -e_{ikl} \frac{\partial}{\partial x_k} \varepsilon_{li} + \frac{\partial \omega_i}{\partial x_j} - \delta_{ij} \frac{\partial \omega_k}{\partial x_k}, \quad (24)$$

где тензор  $\delta_{ij}$  является единичным тензором ( $\delta_{ij} = 1$  при  $i = j$  и  $\delta_{ij} = 0$  при  $i \neq j$ ). Особый интерес представляет случай ненапряженного кристалла ( $\varepsilon_{ij} = 0$ ), когда (24) связывает распределение дислокаций с тензором кривизны решетки  $\kappa_{ij} = \partial \omega_i / \partial x_j$ :

$$\beta_{ij} = \kappa_{ij} - \delta_{ij} \kappa_{kk}. \quad (25)$$

В качестве примера на рис. 290 показана кристаллическая пластинка, вырезанная перпендикулярно оси  $y$  и изогнутая вокруг оси  $z$ . В тензоре кривизны отлична от нуля одна компонента  $\kappa = \kappa_{zx}$ . Согласно (25) в тензоре плотности дислокаций отлична от нуля лишь одноименная компонента  $\beta_{zx} = \kappa_{zx}$ , что можно интерпретировать как равномерное распределение в кристалле краевых дислокаций, имеющих вектор Бюргерса вдоль оси  $x$  и располагающихся параллельно оси изгиба с плотностью

$$N = \kappa/b = 1/bR, \quad (26)$$

где  $R$  — радиус кривизны изогнутой пластинки. Формулу (26) можно вывести из простых геометрических соображений, подсчитывая число линий плоскостей с межплоскостным расстоянием  $b$ , которые нужно ввести с выпуклой стороны изгибаемой пластинки, чтобы обеспечить ее изгиб с радиусом кривизны  $R$ .



В принципе интегрирование уравнения (22) позволяет решить обратную задачу и построить поле напряжений и поворотов решетки для данного распределения дислокаций. При этом уравнение (22) нужно дополнить уравнениями равновесия напряжений  $\sigma$  в объеме тела

$$\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} = 0 \quad (27)$$

и на его поверхности

$$\sigma_{ij} n_j = 0, \quad (28)$$

где  $n$  — нормаль к свободной поверхности тела.

**5.2. Пример: ряд дислокаций.** Рассмотрим одномерную задачу о дислокациях, расположенных с равномерной плотностью в некоторой плоскости с нормалью  $n$ , т. е.

$$\beta_{ij}(\mathbf{r}) = \beta_{ij}^0 \delta(r_k n_k), \quad (29)$$

где  $\beta_{ij}^0$  — постоянные, характеризующие ориентацию и векторы Бюргерса дислокаций, лежащих в плоскости  $P$ ; радиус-вектор  $\mathbf{r}$  отсчитывается от любой точки плоскости  $P$ . Напряжения в нашем случае во всем объеме кристалла удовлетворяют уравнению (28), а уравнение (22) приобретает вид

$$\beta_{ij}^0 = -e_{ilm} n_l [u_m], \quad (30)$$

где квадратными скобками обозначена разность значений данной величины по разные стороны плоскости  $P$ . Решением системы из трех уравнений (28) и трех уравнений (30) при учете обобщенного закона Гука служит

$$[\sigma_{ij}] = c_{ijkl}^* e_{kmn} n_m \beta_{nl}. \quad (31)$$

Чтобы убедиться в этом, достаточно умножить обе части формулы (30) слева векторно на нормаль и вычислить свертку полученного выражения с введенным в § 3 плоским тензором упругих модулей (15), учитывая при выкладках уравнение равновесия (28).

Формула (31) является основой указанной в § 3 общей формулы для поля напряжений прямолинейной дислокации и непосредственно приложима к расчету напряжений, вызываемых различными дислокационными конфигурациями. Рассмотрим в качестве примера горизонтальный ряд краевых дислокаций, параллельных оси  $z$  и лежащих в общей плоскости  $y = 0$  (рис. 291). В данном случае тензор плотности дислокаций имеет одну ненулевую компоненту  $\beta_{zx} = b/h$ , где  $h$  — расстояние между дислокациями. Скачки макроскопических напряжений даются формулой

$$[\sigma_{ij}] = c_{ijxx}^* (b/h). \quad (32)$$

Другие аналогичные примеры будут рассмотрены в § 6.

**5.3. Скалярная плотность дислокаций.** Макроскопическое описание дислокационной структуры кристалла с помощью тензора плотности дислокаций во многих случаях оказывается недостаточным. Так, например, в однородно-деформированных кристаллах макроскопические напряжения и макроскопическая кривизна решетки отсутствуют, благодаря чему согласно (22) обращается в нуль тензор плотности дислокаций, хотя кристалл может содержать большое число дислокаций. В подобных случаях дислокационную структуру кристалла целесообразно характеризовать скалярной величиной — суммарной

длиной дислокационных линий в единичном объеме образца. Эта величина называется скалярной плотностью дислокаций или просто плотностью дислокаций. На практике для ее измерения обычно прибегают к подсчету среднего числа дислокационных линий, пересекающих площадки единичной площади. Усреднение полученных результатов по площадкам различной ориентации дает оценку средней плотности дислокаций. Подобная оценка во многих случаях служит важной характеристикой качества кристалла (например, в полупроводниковой промышленности). Более подробный анализ дислокационной структуры кристалла требует выделения плотности дислокаций различных типов, что достигается использованием современных дифракционных методов исследования реальной структуры кристаллов (см. § 9).

## 6. Блочность (мозаичность) кристаллов

**6.1. Примеры границ блоков: граница наклона и граница кручения.** Наличие в кристаллах разориентированных областей (блоков), повернутых друг относительно друга на небольшие углы, отмечалось еще в ранних исследованиях морфологии кристаллов. Вскоре после открытия дифракции рентгеновских лучей кристаллами было установлено, что и внутри видимых блоков кристаллы не обладают идеальной структурой: дифрагированные пучки вопреки теории<sup>1</sup> распространялись в области углов порядка не нескольких секунд, а нескольких минут и обладали интенсивностью на два порядка превосходящей расчетное значение. Пришлось предположить наличие в кристалле мозаики мелких (диаметром порядка 1 мкм) слабо разориентированных блоков, не обнаруживающих себя при морфологическом исследовании. Вопрос о природе мозаичности и блочности кристаллов удалось выяснить лишь после разработки методов исследования дислокационной структуры кристаллов. Оказалось, что блоки являются областями, сравнительно свободными от дислокаций, а границы блоков состоят из дислокационных сеток. Дислокации внутри и на границах блоков оказались элементарными источниками суммарного поля поворотов кристаллической решетки, характеризующего мозаичность кристалла. Расшифровка строения дислокационных сеток по границам блоков в настоящее время служит решающим шагом в общей расшифровке дислокационной структуры кристалла и анализе механизма ее образования.

Рис. 292 демонстрирует простейшую дислокационную модель симметричной границы двух монокристалльных блоков, типичную для блоков полигонизации, границ сбросов, полос деформации и аккомодации (т. 4). Через грани  $AB$  и  $BC$  внутрь блоков входят большие атомных плоскостей, чем их выходит через грани  $DE$  и  $EF$ . Все лишние плоскости оканчиваются внутри бикристалла в единственной испорченной области, т. е. на границе блоков. Торцы каждой оборванной плоскости образует краевую дислокацию, так что вся граница блоков представляется в виде «вертикального» ряда краевых дислокаций. Как видно из рисунка, угол разориентации блоков  $\omega$  определяется отношением вектора Бюргерса  $b$  к расстоянию  $h$  между дислокациями в границе

$$\omega = b/h. \quad (33)$$

В общем случае о дислокационном строении границы блоков можно судить по соотношению (25), где нужно перейти от кривизны решетки  $\partial\omega_i/\partial x_j$

<sup>1</sup> Имеется в виду динамическая теория (см. т. 1, гл. IV, § 3).

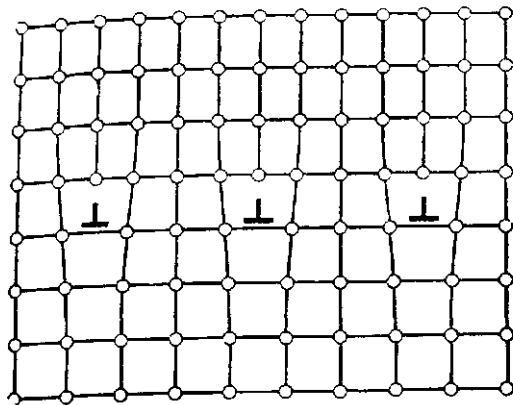


Рис. 291

Горизонтальный ряд краевых дислокаций

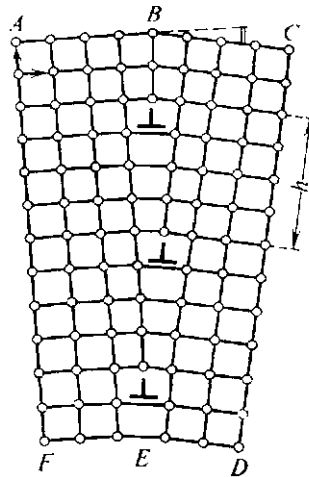


Рис. 292

Вертикальный ряд краевых дислокаций

к локальному искривлению решетки на границе блоков  $\omega_i n_j$  ( $\omega$  — разориентировка,  $n$  — нормаль к границе) и от объемного распределения дислокаций к поверхностному:

$$\beta_{ij} = \omega_i n_j - \delta_{ij} \omega_k n_k. \quad (34)$$

Если ось разориентации блоков параллельна их границе, то  $\omega_k n_k = 0$  и для плотности дислокаций следует

$$\beta_{ij} = \omega_i n_j. \quad (35)$$

Такая граница называется «границей наклона». Ее моделью может служить ряд дислокаций, параллельных оси поворота, обладающих вектором Бюргерса вдоль нормали к границе и располагающихся вдоль границы с погонной плотностью  $\beta = \omega$ , т. е. на расстояниях  $h = b/\beta = b/\omega$  друг от друга. Именно эту модель иллюстрирует рис. 292.

Пусть теперь ось разориентации блоков перпендикулярна их границе («граница кручения»). Полагая  $\omega_i = \omega n_i$ , получим из формулы (34)

$$\beta_{ij} = \omega (n_i n_j - \delta_{ij}). \quad (36)$$

Если выбрать координатные оси 1 и 2 в плоскости границы, то  $n_1 = n_2 = 0$  и в тензоре плотности дислокаций останутся лишь две диагональные компоненты

$$\beta_{11} = \beta_{22} = -\omega, \quad (37)$$

что можно интерпретировать как квадратную сетку винтовых дислокаций, располагающихся в границе на расстояниях  $h = b/\omega$  друг от друга.

**6.2. Дислокационная структура границы блоков в общем случае.** Указанные выше схемы строения границ наклона и границ кручения являются лишь простейшими примерами. В каждом конкретном случае строение дислокационных сеток, реализующих поверхностную плотность дислокаций, даваемую формулами типа (34)—(36), должно быть уточнено в зависимости от расположения границы и оси разориентации по отношению к векторам Бюргерса

дислокаций, характерных для данного кристалла. Пусть, например, нормаль к границе наклона в кубическом гранецентрированном кристалле не совпадает ни с одним из плотноупакованных направлений типа  $\langle 110 \rangle$ . Тогда эту границу нельзя выполнить единичными дислокациями одного типа, ибо эти дислокации должны обладать вектором Бюргерса, равным одному из минимальных векторов трансляции  $(a/2) \langle 110 \rangle$ , а уравнение (35) требует, чтобы средний вектор Бюргерса дислокаций был перпендикулярен границе. Если нормаль к границе лежит в плоскостях  $\{100\}$  или  $\{111\}$ , граница наклона может быть построена из двух семейств параллельных краевых дислокаций. В общем случае границы наклона необходимо использовать три семейства дислокаций с некопланарными векторами Бюргерса, по которым можно было бы разложить вектор нормали к границе.

Такие три семейства позволяют построить дислокационную модель не только произвольно ориентированной границы наклона, но и любой границы общего вида. Для доказательства построим три вектора  $\tilde{b}^{(1)}, \tilde{b}^{(2)}, \tilde{b}^{(3)}$ , взаимных к упомянутым трем некопланарным векторам Бюргерса  $b^{(1)}, b^{(2)}, b^{(3)}$ , так, чтобы выполнялось условие ортонормированности

$$b^{(i)} \tilde{b}^{(j)} = \delta_{ij}. \quad (38)$$

Векторы  $\tilde{b}^{(j)}$  являются фактически единичными векторами решетки, обратной по отношению к решетке, построенной на векторах  $b^{(i)}$ , и отыскиваются по известному правилу

$$\tilde{b}_i^{(1)} = \frac{e_{ijk} b_j^{(2)} b_k^{(3)}}{e_{lmn} b_l^{(1)} b_m^{(2)} b_n^{(3)}} \quad (39)$$

(соотношения для  $\tilde{b}^{(2)}$  и  $\tilde{b}^{(3)}$  получаются из (39) круговой перестановкой индексов 1, 2, 3). Скалярное умножение тензора плотности дислокаций справа на векторы  $\tilde{b}^{(n)}$  дает векторы  $V_i^{(n)} = \beta_{ij} \tilde{b}_j^{(n)}$ , с помощью которых тензор плотности дислокаций может быть записан в форме

$$\beta_{ij} = V_i^{(1)} \tilde{b}_j^{(1)} + V_i^{(2)} \tilde{b}_j^{(2)} + V_i^{(3)} \tilde{b}_j^{(3)}, \quad (40)$$

что эквивалентно выделению трех пучков дислокаций с векторами Бюргерса  $b^{(1)}, b^{(2)}$  и  $b^{(3)}$ , причем плотность и направление этих пучков даются соответственно векторами  $V^{(1)}, V^{(2)}$  и  $V^{(3)}$ . Для границы наклона (35) следует

$$V_i^{(n)} = \omega_i (n_j \tilde{b}_j^{(n)}), \quad (41)$$

т. е. все дислокации располагаются вдоль оси поворота с плотностями, пропорциональными углу разориентации  $\omega$  и проекции векторов  $\tilde{b}^{(n)}$  на нормаль к границе. Для границы кручения (36)

$$V_i^{(n)} = -\omega (\tilde{b}_i^{(n)} - n_i (\tilde{b}_j^{(n)} n_j)), \quad (42)$$

т. е. дислокации располагаются вдоль проекций векторов  $\tilde{b}^{(n)}$  на границу раздела с плотностью, пропорциональной этой проекции и углу разориентации.

Согласно (40) для трех семейств дислокаций с некопланарными векторами Бюргерса дислокационное строение произвольной границы расчленяется однозначно. Как правило, однако, структура кристаллов допускает более богатый набор возможных векторов Бюргерса. В этом случае анализ строения

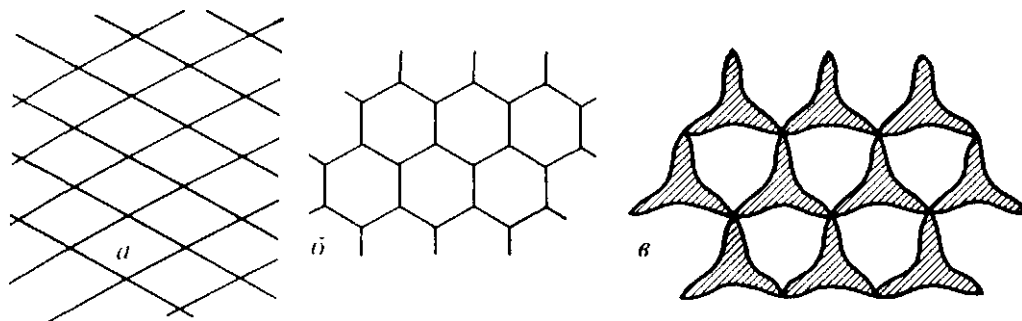


Рис. 293

Схема образования гексагональной сетки дислокаций

*a* — исходная ромбическая сетка из двух семейств выпуклых дислокаций; *b* — расщепление четверных узлов на тройные; *в* — расщепление тройных узлов (дефекты упаковки заштрихованы)

границ блоков требует привлечения дополнительных соображений. Если, например, известно, что границы блоков образовались в результате пластической деформации скольжением (см. т. 4), возникают дополнительные условия, ограничивающие ориентацию дислокаций в границах блоков (дислокации должны лежать в плоскостях скольжения). Мы отметим также ограничения, связанные с условием минимума энергии дислокаций, составляющих границу. В первом (и довольно грубом) приближении это условие можно заменить условием минимума суммарной длины дислокационных линий, выполняющих границу блоков. В результате четверные узлы в дислокационных сетках, как правило, оказываются энергетически невыгодными и расщепляются на пары

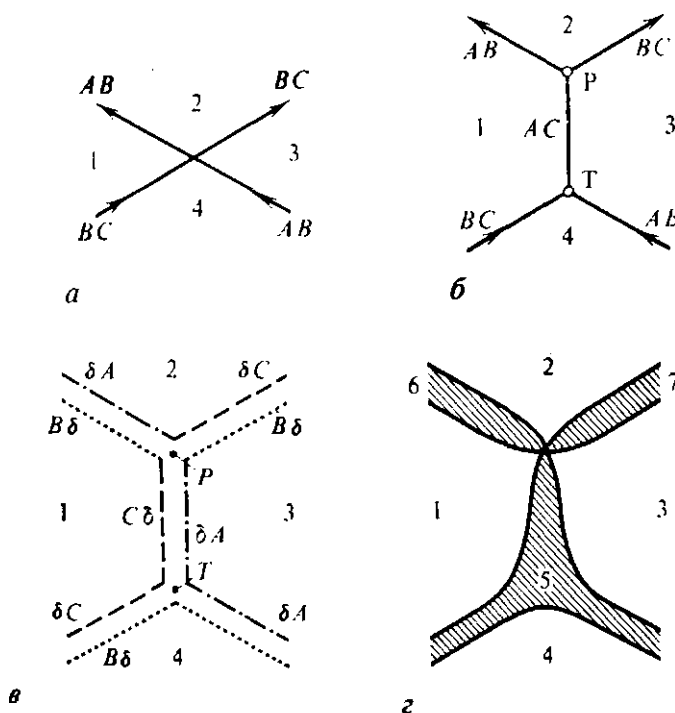
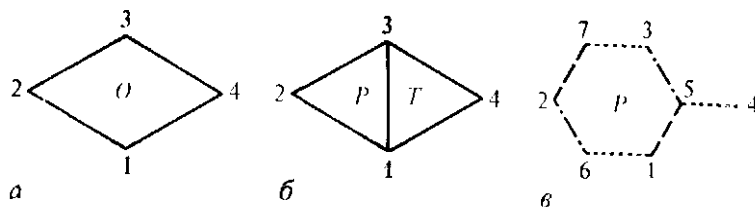


Рис. 294

Схема расщепления узлов на рис. 293

*a* — четверной узел;  
*b* — расщепление четверного узла на два тройных;  
*в* — расщепление полных дислокаций на частичные;  
*г* — результат реакции между частичными дислокациями;  
*1—4* — нумерация лучей границы, примыкающих к четверному узлу (*a*) или к тройным узлам (*b*). Относительные сдвиги частей кристалла, разделенных плоскостью рисунка, в соседних областях *1* и *2*, *2* и *3*, *3* и *4*, *4* и *1* (*a*); *1* и *2*, *2* и *3*, *3* и *4*, *4* и *1*, *4* и *1* (*b*) отличаются на вектор Бюргерса разделяющей их полной дислокации. Соответствующие относительные сдвиги в областях *5*, *6* и *7* (ленты дефектов упаковки) (*г*) отличаются от сдвигов в соседних областях *1—4* на векторы Бюргерса разделяющих их частичных дислокаций



Р и с. 295

 Реакции между векторами  
Бюргерса для схемы рис. 294

 а — четверной узел О; б — расщепление узла О на два тройных узла Р и Т; в — перестройка тройных  
узлов при расщеплении дислокаций на частичные

тройных узлов, соединенных дислокациями с вектором Бюргерса, определяемым по общему правилу рис. 276.

Рассмотрим, например, границу кручения в плоскости (111) границен-трированного кубического или гексагонального плотноупакованного кристалла. Согласно (36) такую границу можно составить из двух семейств винтовых дислокаций, образующих ромбическую сетку типа рис. 293, а. Векторов Бюргерса типа  $(a/2) \langle 110 \rangle$ , лежащих в плоскости границы, всего три:  $(a/2) \langle 1\bar{1}0 \rangle$ ,  $(a/2) \langle 10\bar{1} \rangle$  и  $(a/2) \langle 0\bar{1}1 \rangle$ , т. е. АВ, ВС и СА в обозначениях рис. 277. Соответственно возможны три различных варианта ромбической сетки из двух семейств дислокаций. Однако энергетически более выгодно использовать сразу все три семейства дислокаций, расщепить четверные узлы типа рис. 294, а на тройные по схеме рис. 294, б и образовать гексагональную сетку винтовых дислокаций рис. 293, б с узлами, отвечающими дислокационной реакции типа  $AB + BC = AC$ .

Если полные дислокации, образующие границу блоков, расщепляются на частичные с образованием промежуточных лент дефектов упаковки (рис. 294, в), вблизи узлов сетки возможны дополнительные реакции между частичными дислокациями. В результате ленты дефектов упаковки или расширяются и сливаются (растянутые узлы) или сжимаются (сжатые узлы). Рис. 294, г иллюстрирует подобные реакции между частичными дислокациями Шокли в схеме рис. 294, б и показывает, что растянутые и сжатые узлы в гексагональной схеме рис. 293, б должны возникать попеременно (рис. 293, в).

Любой неправильной и неоднородной дислокационной сетке на границе блоков можно поставить в соответствие двумерную сетку в правильной решетке, построенной из векторов Бюргерса дислокаций, образующих сетку. Каждому полигону в дислокационной сетке сопоставляется узел решетки, каждому узлу — полигон из векторов Бюргерса дислокаций, образующих данный узел, каждой дислокации, образующей сегмент дислокационной сетки, — вектор Бюргерса этой дислокации. На рис. 295 подобное построение проведено для дислокационных узлов и ячеек дислокационной сетки 1, 2, 3, 4 (5, 6, 7), показанных на рис. 294. При анализе различных нерегулярностей в строении дислокационных сеток методика восстановления сетки векторов Бюргерса, иллюстрируемая рис. 295, служит зачастую эффективным средством исследования механизма образования блоков.

Двухмерные дислокационные сетки могут образовывать границы блоков с различной степенью разориентации в пределах от нескольких секунд до нескольких градусов. В очень слабо разориентированных блоках (фрагментах) расстояния между дислокациями становятся одного порядка с размерами блока, дислокационная сетка из плоской превращается в объемную и необходимо учитывать индивидуальный вклад каждой дислокации в поле иска

жений решетки. Для сильно разориентированных блоков (субзерен) приведенные выше формулы необходимо уточнить с учетом конечности угла разориентации. Вместо (33), например, получаем

$$\omega = 2 \arcsin (b/2h). \quad (43)$$

При очень больших (несколько десятков градусов) углах разориентации субзерен дислокации в границах настолько сближаются, что анализ структуры границ требует учета атомной структуры ядра дислокации. Использование некоторой аналогии границ зерен и границ двойников (см. § 7) оказывается здесь более эффективным.

**6.3. Энергия границ блоков.** Энергия границ блоков складывается из упругой энергии напряжений вокруг дислокаций, составляющих границу. При этом напряжения, вызываемые отдельными дислокациями, накладываются друг на друга таким образом, что суммарные напряжения быстро затухают на расстояниях порядка расстояний  $h$  между дислокациями в границе. В результате в формулу для энергии дислокации (17) вместо размера кристалла следует подставить величину  $h$ , что снижает энергию дислокации до величины

$$E = E_0 \ln (h/r_0) \quad (44)$$

и объясняет энергетическую выгодность полигонизации — объединения дислокаций, первоначально разбросанных по объему кристалла, в плоские стенки и сетки, разбивающие кристалл на ненапряженные блоки. Поверхностная энергия границ блоков  $\gamma$  находится суммированием энергии дислокаций, образующих границу. Суммарная длина дислокационных линий составляет величину порядка  $h^{-1}$  см на каждом  $\text{см}^2$  границы и поверхностная энергия границы блоков

$$\gamma = E_0 h^{-1} \ln (h/r_0) = E_0 \omega b^{-1} (b/\omega r_0), \quad (45)$$

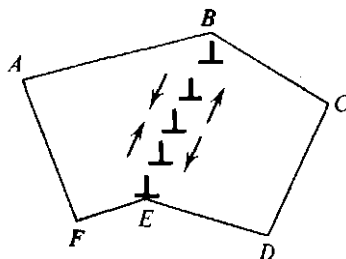
где  $E_0 b^{-1}$  достигает обычно значений порядка  $10^3$  эрг/ $\text{см}^2$ .

Расчетные значения абсолютной величины энергии границ блоков и ее функциональная зависимость от угла разориентации находятся в хорошем согласии с экспериментом. Более полная теория, учитывающая специфику вклада различных семейств дислокаций, составляющих границу, позволяет объяснить анизотропию поверхностной энергии (зависимость величины  $\gamma$  от ориентации границы). Учет дислокационного строения границы блоков позволяет также объяснить ускоренную миграцию точечных дефектов вдоль границ, сегрегацию примесей на границах, влияние границ на электрические свойства полупроводников и ионных кристаллов, подвижность границ при внешних воздействиях на кристалл, а также различные эффекты взаимодействия отдельных дислокаций с границами блоков.

**6.4. Несогласованные границы.** До сих пор мы рассматривали согласованные границы блоков, которые были построены из дислокаций таким образом, что (в соответствии с (34)) суперпозиция полей отдельных дислокаций не давала макроскопических напряжений. Если требуемое уравнением (34) соотношение между ориентациями дислокационных линий и векторов Бюргерса не выполняется, возникает несогласованная граница, вызывающая макроскопические напряжения — напряжения взаимодействия блоков, разделяемых этой границей. Пусть, например, граница, показанная на рис. 292, отклонится от симметричного положения, повернувшись на небольшой угол  $\varphi$  по часовой стрелке (рис. 296). Из обрывающихся на единичном отрезке границы  $\omega/b$  плоскостей  $b^{-1} (\omega/2 \pm \varphi)$  плоскостей будут подходить через отрезок  $AB$  и  $b^{-1} (\omega/2 -$

Рис. 296

Схема образования напряжений при отклонении вертикальной стенки краевых дислокаций



—φ) — через отрезок  $BC$ . В результате левый блок будет сжат, а правый — растянут, причем разность деформаций вдоль границы составит величину  $[\epsilon] = \omega\phi$ . (46)

Общий случай несогласованной границы блоков можно получить из уравнения (24) переходом от объемного распределения дислокаций к поверхностному и заменой градиентов деформаций и поворотов решетки разностями этих величин по обе стороны границы блоков:

$$\beta_{ij}^0 = -e_{ikl}n_k[\epsilon_{lj}] + \omega_i n_j - \delta_{ij}\omega_k n_k. \quad (47)$$

От формулы (30) полученное выражение отличается лишь разделением скачка дилатации на симметричную часть — скачок деформаций  $[\epsilon_{ij}]$  — и антисимметричную часть, связанную с разориентацией блоков  $\omega$ . Скачок напряжений на поверхности раздела снова определяется формулой (31), что позволяет исключить скачок деформаций из выражения (47), выразив этот скачок через скачок напряжений с помощью обобщенного закона Гука. Однако некоторые простые соотношения для несогласованных границ блоков следуют непосредственно из соотношения (47). Подсчитывая след (сумму диагональных элементов) тензорного равенства (47), получим

$$\omega_i n_i = -1/2 \beta_{ii}, \quad (48)$$

т. е. поворот вокруг оси, перпендикулярной границе, как и в случае согласованной границы (36), определяется средней плотностью винтовых дислокаций. Умножая (47) справа скалярно на вектор нормали к границе, получим для поворотов вокруг осей, лежащих в плоскости границы:

$$\omega_i - n_i(\omega_k n_k) = \beta_{ij}n_j + e_{ikl}n_k[\epsilon_{lj}]n_j, \quad (49)$$

т. е. вклад в этот поворот дают краевые компоненты векторов Бюргерса, перпендикулярные границе, и скачки касательных деформаций. Последние для границ, параллельных плоскости симметрии или перпендикулярных оси второго (четвертого или шестого) порядка, отсутствуют ввиду непрерывности касательных напряжений, действующих на границу блоков. В этом частном случае формула (49) согласуется с найденным ранее соотношением (35).

Типичным примером могут служить так называемые «иррациональные двойники» (полосы Бриллиантова — Обренмова), внешне сходные с полосами скольжения и потому долго служившие загадкой для исследователей, пытавшихся выяснить механизм пластической деформации в полных кристаллах (см. т. 4). В кристаллах типа NaCl эти «двойники» и полосы скольжения действительно легко спутать: границы в обоих случаях располагаются по плоскостям  $\{110\}$ , скачок деформаций и соответственно внутренние напряжения оказываются сходными. Однако полосы скольжения характеризуются условием  $\beta_{ij}n_j = 0$  (векторы Бюргерса всех дислокаций лежат в полосе сколь-



жения), и по (49) отсутствуют повороты решетки вокруг осей, параллельных полосе скольжения (плоскости  $\{110\}$  в NaCl являются плоскостями симметрии, для них из непрерывности касательных напряжений следует непрерывность касательных деформаций, и второй член в правой части формулы (49) равен нулю). «Иррациональные двойники», наоборот, образуют несогласованные границы наклона (суммарный вектор Бюргерса дислокаций почти перпендикулярен границе) и аналогично схеме рис. 296 вызывают напряжения из-за отклонения границы от правильного положения. Загадка «иррациональных двойников» разрешилась, когда у краевых компонент дислокаций, образующих границу, были выделены слагающие, параллельные и перпендикулярные границе. Первые согласно (31) вызывали полосы напряжений, окаймляющие границу, вторые согласно (49) — поворот решетки вокруг оси, лежащей в плоскости границы. Отношение скачка деформаций к углу разориентации, как и в случае (46), определялось углом отклонения границы от симметричной ориентации, соответствующей плоскости  $\{110\}$ .

При анализе напряжений, связанных с границами блоков, следует особо выделить случай границ, состоящих не из плоских, а из объемных дислокационных сеток. В структуре таких сеток можно выделить дислокационные диноли и петли, определяющие разницу в степени деформации пограничной области по отношению к смежным блокам и соответствующие локализованным в области границы напряжениям взаимодействия границы с блоками. Эти напряжения иногда называются ориентированными микронапряжениями. Если напряжения взаимодействия блоков (так называемые напряжения II рода) вызывают уширение линий рентгеновского спектра, то ориентированные микронапряжения вызывают общее смещение линий в сторону, соответствующую напряжениям в объеме блоков.

## 7. Двойники

Двойником называется кристалл с закономерно разориентированными по отношению друг к другу областями (компонентами двойника), атомная структура которых геометрически связана какой-либо операцией симметрии (операцией двойникового). Операциями двойникового могут служить отражение в плоскости (двойники отражения), поворот вокруг определенной кристаллографической оси (аксиальные двойники), отражение в точке (двойники инверсии), трансляция на часть периода решетки (двойники трансляции) и комбинации перечисленных операций. Каждая компонента двойника может занимать в кристалле одну связную область или сразу несколько разрозненных областей, образуя так называемый полисинтетический двойник. В узком смысле слова двойник должен обладать двумя компонентами, связанными одной операцией второго порядка (отражение в плоскости, поворот на  $180^\circ$ , инверсия, трансляция на половину периода решетки), так чтобы повторение операции восстанавливало структуру исходной компоненты. Однако встречаются и многокомпонентные двойники («тройники», «четверники», «шестерники» и т. д.), операциями двойникового для которых служат повороты вокруг осей третьего, четвертого и шестого порядка, трансляции на дробную часть параметра решетки, а также комбинации нескольких кристаллографических операций.

Двойники могут возникать при росте кристаллов и их срастании, при рекристаллизации, фазовых превращениях, а также при механических, тепловых, электрических, магнитных и других воздействиях на моно- и поликристаллы. Двойниковые компоненты могут отличаться по оптическим, механическим,

электрическим, магнитным и другим свойствам, если анизотропия соответствующих характеристик не инвариантна по отношению к операциям двойникования.

**7.1. Операции двойникования.** Полный набор всех операций, связывающих компоненты данного двойника, зависит не только от взаимной ориентации компонент, но и от их собственной симметрии. Две операции симметрии двойника эквивалентны, если они отличаются на операцию, присущую данному кристаллу. Поэтому двойник отражения может быть одновременно аксиальным двойником и т. д.

Пусть компонент  $I$  преобразуется в компоненту  $II$  операцией двойникования  $f$ , тогда произведение

$$f_i = fg_i, \quad (50)$$

где  $g_i$  — операция, принадлежащая группе симметрии  $G_I$  компоненты  $I$ , снова дает операцию двойникования, переводящую структуру  $I$  в структуру  $II$ . При этом различным операциям  $g_i$  и  $g_j$  соответствуют различные операции  $f_i$  и  $f_j$  и для конечных групп число операций двойникования равно порядку группы  $G_I^1$ . Операции  $g_j$ , составляющие группу симметрии  $G_{II}$  второй компоненты двойника, находятся по правилу

$$g_j' = fg_if^{-1}, \quad (51)$$

где в качестве операции двойникования  $f$  может быть использована любая из операций (50). Если операция двойникования коммутирует со всеми операциями группы  $G_I$ , т. е.  $fg_i = g_if$ , из (51) следует, что группы симметрии  $G_I$  и  $G_{II}$  совпадают:  $g_j' = g_j$ . Если к тому же повторение операции двойникования восстанавливает структуру исходной компоненты, т. е.  $f = f^{-1}$ , добавление к группе  $G_I$  операций двойникования (50) образует надгруппу

$$G = G_I + fG_I, \quad (52)$$

для которой  $G_I$  служит подгруппой индекса 2, а совокупность операций двойникования — смежным классом. Добавление к группе  $G_I$  операций  $Rf_i$ , где  $R$  — оператор изменения знака, образует группу антисимметрии

$$G' = G_I + RfG_I, \quad (53)$$

описывающую изменение структуры компонент при применении операции двойникования. Под операцией  $R$  можно понимать, в частности, операцию изменения знака отклонения координат атомов от координат, средних для компонент  $I$  и  $II$ .

В качестве примера рассмотрим дофинеиские двойники в  $\beta$ -кварце (см. рис. 297, а). Группа симметрии  $\beta$ -кварца  $D_3^4 — P3_121$  (или  $D_3^6 — P3_221$ ) включает операции  $g_i$ : повороты вокруг впитовой оси 3-го порядка  $C_3$  и трех перпендикулярных к ней осей 2-го порядка  $u_2$ . Операциями двойникования ( $f_i$ ) для дофинеиских двойников служат повороты вокруг оси шестого порядка  $C_6$  и оси второго порядка  $C_2$ , параллельных оси  $C_3$ , а также повороты вокруг каждой из трех перпендикулярных к ней осей второго порядка  $u_2'$ , расположенных между осями  $u_2$ . Суперпозиция всех операций  $g_i$  и  $f_i$  образует надгруппу  $D_6^1 — P6_222$  (или  $D_6^6 — P6_122$ ) — группу симметрии  $\alpha$ -кварца.

<sup>1</sup> Если не принимать во внимание размножение операций двойникования трансляциями, число операций двойникования будет равно порядку точечной группы симметрии компонента.

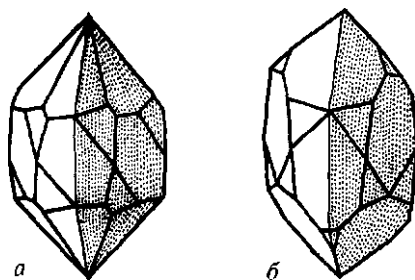


Рис. 297

Двойники в  $\beta$ -кварце

а — дофинейские двойники;

б — бразильские двойники.

Один из компонентов двойника затенен

Операции  $g_i$  и  $Rf_i$  составляют группу антисимметрии  $P6_322'$  (или  $P6_322''$ ).

Рис. 297, б иллюстрирует случай другого типа двойников в  $\beta$ -кварце — так называемых бразильских двойников, возникающих при срастании левого и правого кварца по плоскости призмы  $(11\bar{2}0)$ , служащей плоскостью двойникования. Кроме отражения в этой плоскости операциями двойникования служат отражения в плоскостях призм  $(\bar{1}210)$  и  $(2\bar{1}10)$ , инверсия и поворот вокруг зеркально-поворотной оси 6-го порядка  $S_6$ . Группы пространственной симметрии компонент ( $D_3^4$  и  $D_3^6$ ) в данном случае не одинаковы, но совпадают группы точечной симметрии (классы) компонент, что позволяет описать точечную симметрию бразильских двойников в терминах классов антисимметрии. Дополняя точечную группу симметрии  $\beta$ -кварца операциями двойникования по (52), получаем надгруппу  $D_{3d} - \bar{6} : 2$ , а считая операции двойникования операциями антисимметрии по (53), — искомую группу антисимметрии  $\bar{6}' : 2$ .

В случае многокомпонентных двойников (тройников, четверников и т. д.), компоненты I, II, III... которых обладают общей группой симметрии  $G_1$  и связаны попарно циклическими операциями  $f_{I,II}$ ,  $f_{I,III}$  и т. д., дополнение группы всеми возможными операциями двойникования (50) даст надгруппу

$$G = G_1 + f_{I,II} G_1 + f_{I,III} G_1 + \dots, \quad (54)$$

для которой  $G_1$  является подгруппой индекса 3, 4 и т. д., а операции двойникования образуют соответственно 3, 4 и т. д. смежных классов.

В общем случае многокомпонентные двойники с одинаковой симметрией компонент могут быть рассмотрены с помощью теории представлений: отклонение структуры компонент от средней описывается представлениями надгруппы (52) или (54). Одномерные действительные представления могут быть интерпретированы на языке антисимметрии, одномерные комплексные — на языке цветной симметрии и т. д. Анализ структуры и свойств двойников на основе теории представлений особенно плодотворен в случае двойников, образующихся при фазовых превращениях, когда надгруппа  $G$  имеет простой физический смысл и описывает структуру более симметричной фазы, а операциями двойникования служат операции симметрии, исчезающие при фазовом превращении. В частности, если превращение происходит с увеличением числа атомов в элементарной ячейке кристалла (с образованием сверхструктуры), возникающие при этом двойники (антифазные домены) являются двойниками трансляции.

В качестве примера рассмотрим двойники (домены) в сегнетоэлектрике  $\text{Cd}_2(\text{MoO}_4)_3$ . В парафазе структура кристалла описывается пространственной группой  $D_{2d}^3$ . При сегнетоэлектрическом превращении удваивается объем элементарной решетки, утрачивается ось  $S_4$  и две оси второго порядка

$u_2$ , перпендикулярные оси  $S_4$ . В результате возникает «четверник», все компоненты которого имеют симметрию  $C_{2v}^8$ . Разложение (54) имеет вид

$$D_{2d}^3 = C_{2v}^8 + S_4 C_{2v}^8 + S_4^2 C_{2v}^8 + S_4^3 C_{2v}^8. \quad (55)$$

Операции двойникования  $S_4 C_{2v}^8$  и  $S_4^3 C_{2v}^8$  связывают домены противоположной полярности (положительные и отрицательные сегнетоэлектрические домены). Операции двойникования  $S_4^2 C_{2v}^8$  связывают антифазные домены одинаковой полярности. В число этих операций входят трансляции на векторы, равные исчезнувшим при превращении векторам трансляции парафазы.

**7.2. Двойникование с изменением формы кристалла.** При двойниковании часто происходит изменение формы элементарной ячейки, благодаря чему меняется и внешняя форма участка кристалла, перешедшего в двойниковую ориентацию. Рис. 298 иллюстрирует один из классических примеров двойникования с изменением формы — двойникование кальцита  $\text{CaCO}_3$ . Операцией двойникования здесь служит отражение в плоскости (110) (плоскости двойникования). Переброс решетки в симметричное положение сопровождается макроскопической сдвиговой деформацией вдоль плоскости двойникования в направлении двойникования [001], причем угол сдвига достигает  $34^\circ 22'$ . Изменение структуры кристалла при двойниковании с изменением формы схематически показано на рис. 299. Форма элементарных ячеек меняется одинаковым образом во всех подрешетках, однако движение атомов не сводится к простому сдвигу — происходит взаимное смещение подрешеток, переводящее атомы в конфигурацию, симметричную исходной (например, зеркально-симметричную в случае двойников отражения). У кальцита взаимное перемещение подрешеток приводит к повороту групп из трех атомов кислорода на  $52^\circ 30'$  вокруг осей, проходящих через атомы углерода параллельно [110].

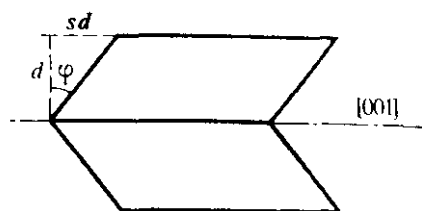
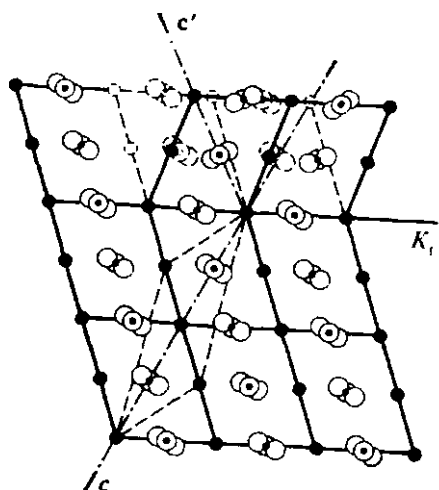
Макроскопически движение атомов при двойниковании с изменением формы может быть представлено как результат однородного сдвига, не меняющего объем кристалла:

$$u_{ij}^0 = spit_j. \quad (56)$$

Здесь  $p$  — нормаль к плоскости двойникования,  $t$  — лежащий в этой плоскости единичный вектор направления двойникования,  $s$  — величина двойникового сдвига (рис. 299). Угол  $\varphi = \arctg s$  называется углом двойникования. Каждая точка, отстоящая на расстояние  $d$  от плоскости двойникования, перемещается при двойниковом сдвиге на расстояние  $sd$  вдоль направления двойникования. Шар единичного радиуса двойниковый сдвиг превращает в эллипсоид (эллипсоид двойникования).

Даже при малом двойниковом сдвиге физические свойства компонент двойника могут резко отличаться. Двойникование с изменением формы обязательно сопровождается, в частности, поворотом оптической индикатрисы. Последний обычно оказывается более заметным, чем двойниковый сдвиг. В случае сегнетовой соли, например, поворот индикатрисы в 30 раз превышает двойниковый сдвиг, благодаря чему компоненты двойника (домены) резко различаются по положениям погасания (рис. 300).

Круговые сечения эллипсоида двойникования определяют две возможные ориентации двойниковой границы, не вызывающей макроскопических напряжений. При промежуточной ориентации границы двойников сопряжение компонент двойника эквивалентно расположению на двойниковой границе дислокаций, макроскопическая плотность которых в случае малого двой-



Р и с. 298  
Двойникование кальцита  
←

Р и с. 299  
Двойниковый сдвиг при двой-  
никовании с изменением  
формы

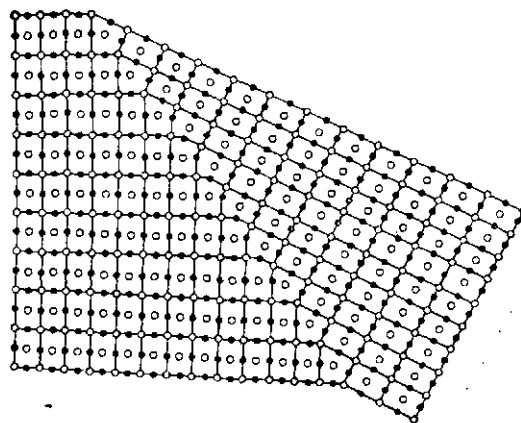
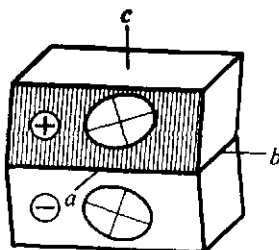
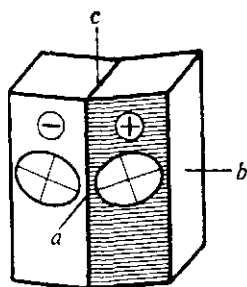
никового сдвига может быть подсчитана по формуле

$$\beta_{ij} = e_{ikl} n_k u_{lj}^0 = s [\mathbf{n} \times \mathbf{p}]_i t_j, \quad (57)$$

где  $\mathbf{n}$  — нормаль к двойниковой границе.

Этому макроскопическому соотношению соответствует модель, в которой дислокации располагаются на двойниковой границе параллельно следу  $[\mathbf{n} \times \mathbf{p}]$  плоскости двойникования и обладают векторами Бюргерса вдоль направления двойникования  $t$ . Из (57) с помощью соотношения (31) можно вычислить напряжения, вызываемые двойниковой границей:

$$[\sigma_{ij}] = -c_{ijkl}^* u_{kl}^0. \quad (58)$$



Р и с. 300

Поворот оптических индикатрис при двойниковании с изменением формы (двойники — домены в сегнетовой соли)

Р и с. 301

Атомные ступеньки (двойнивающие дислокации) на границе клиновидной двойниковой прослойки

Фактическая структура двойниковой границы зависит от конкретного типа кристалла. В случае ферромагнитных доменов — двойниковых компонент, отличающихся напряжением спонтанной намагниченности, — на границе существует широкая (несколько сот межатомных расстояний) переходная зона, на протяжении которой направление намагниченности непрерывно меняется от направления в одном домене к направлению в другом. В сегнетоэлектриках границы двойников (доменов) обладают широкой переходной зоной лишь вблизи от точки Кюри. Чаще всего силы взаимодействия атомных слоев с различной ориентацией малы по сравнению с ориентационными силами, обусловленными энергетической невыгодностью промежуточных (отличных от двойниковых) конфигураций, и переходная зона практически отсутствует, т. е. двойниковая граница даже в атомном масштабе оказывается резкой. В этом случае двойник с границей, параллельной плоскости двойникования, должен представлять равновесную конфигурацию без какой-либо концентрации напряжений. Энергия, локализованная в таком двойнике, сводится к поверхностной энергии, пропорциональной площади границы. Если двойниковая граница отклоняется от плоскости двойникования, то поверхность раздела должна иметь ступенчатый характер, т. е. микроскопически граница должна состоять из участков, параллельных кристаллографической плоскости двойникования, а отклонение границы должно происходить сразу на толщину одного атомного слоя (рис. 301). Каждой ступеньке соответствует «двойникующая дислокация» с вектором Бюргерса величиной

$$b = sa, \quad (59)$$

где  $s$  — двойниковый сдвиг;  $a$  — расстояние между атомными плоскостями, параллельными плоскости двойникования. Нетрудно убедиться, что схема рис. 301 в точности соответствует макроскопическому выражению (57).

Представление о сопряжении компонент двойника с помощью двойникующих дислокаций допускает широкие обобщения на случай границ зерен и различных фазовых границ, разделяющих кристаллы с разной ориентацией или разной структурой (разными параметрами решетки). Здесь также выявляются участки хорошего сопряжения, разделяемые переходными ступеньками, которые похожи на двойникующие дислокации и называются соответственно зернограницными и эпитаксиальными дислокациями. Плотность этих дислокаций и макроскопические напряжения определяются формулами, сходными с (57) и (58). В общем случае на границах раздела присутствуют также обычные полные дислокации. Взаимодействие их с граничными дислокациями может привести к ослаблению макроскопических напряжений, вызываемых границей, и оказать существенное влияние на ход двойникования, фазового превращения или движения межзеренных границ. Так, например, на первых стадиях роста зародышей новой фазы их границы содержат только эпитаксиальные дислокации. На более поздних стадиях к ним присоединяются полные дислокации, что приводит к заметному уменьшению напряжений и качественному изменению хода фазового превращения.

**7.3. Двойникование без изменения формы.** Когда двойниковый сдвиг отсутствует и эллипсоид двойникования вырождается в шар, макроскопическая форма кристалла при двойниковании не меняется, а двойниковая граница любой ориентации не вызывает макроскопических напряжений. Границы таких двойников обычно носят плавные округленные очертания. Кристаллографическая огранка возникает лишь в случае резкой анизотропии энергии границы. Оптические индикатрисы компонент при двойниковании без изменения формы совпадают.

Структура компонент при двойниковании без изменения формы отличается лишь взаимным смещением подрешеток при сохранении формы элементарных ячеек. Характерные примеры иллюстрирует рис. 302. На рис. 302, а небольшое смещение двух одинаковых подрешеток приводит к образованию двойника трансляции: одинаковые ячейки оказываются сдвинутыми на половину периода решетки. Компоненты двойника трансляции обладают одинаковыми физическими свойствами. Это не означает, однако, что такой двойник может возникнуть только при фазовом превращении. Из рис. 284 легко видеть, что движение обычных дислокаций в сверхрешетке упорядоченного сплава всегда образует двойник трансляции, компоненты которого (антифазные домены) связаны трансляцией на вектор Бюргерса.

Рис. 302, б иллюстрирует двойник, возникающий при взаимном смещении двух различных подрешеток. Полярное направление при двойниковании обращается, так что компоненты двойника могут являться 180-градусными сегнетоэлектрическими доменами, обладающими противоположной электрической поляризацией. Среди операций двойникования имеется инверсия. Поэтому совпадают не только оптические индикатрисы, но и все упругие постоянные компонент. Примером могут служить 180-градусные домены в триглифисульфате.

На рис. 302, в три гексагональные подрешетки, переходящие друг в друга при повороте вокруг винтовой оси 3-го порядка, перпендикулярной чертежу, смещаются на равные расстояния вдоль осей 2-го порядка так, что компонента как бы поворачивается в плоскости чертежа на 180 или 60°. Этот аксиальный двойник совершенно аналогичен дофинейским двойникам  $\beta$ -кварца (ср. рис. 297, а). Оптические индикатрисы компонент совпадают, двойниковый сдвиг отсутствует, но различаются упругие постоянные  $s_{14}$ , соответствующие сдвигам в плоскости базиса (плоскости чертежа), вызванным касательными напряжениями, действующими на эту плоскость. В результате в отличие от предыдущего случая двойник может быть получен (и уничтожен) приложением определенных механических напряжений.

Общий анализ физических свойств компонент двойника требует сопоставления операций двойникования с анизотропией соответствующих характеристик компонент двойника. Если операции двойникования совпадают с элементами симметрии оптической индикатрисы, двойниковый сдвиг отсутствует, а компоненты не отличаются по показателям преломления, но могут отличаться по знаку оптической активности (бразильские двойники в кварце, домены в три-

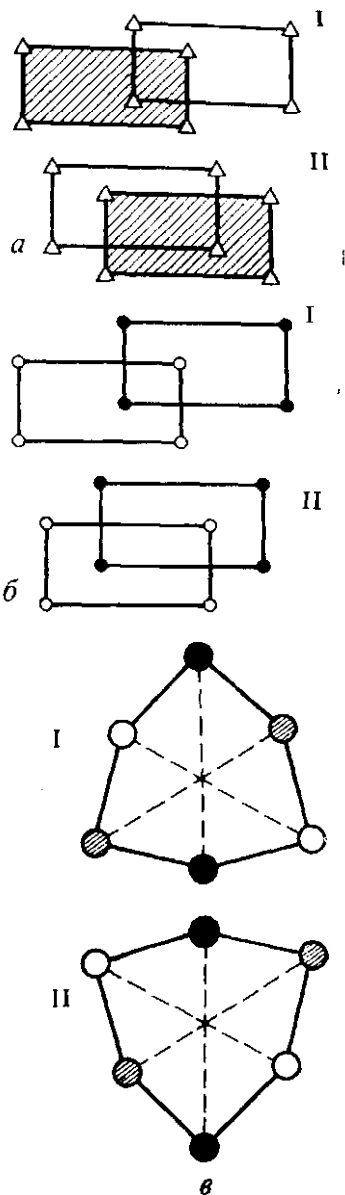


Рис. 302

Атомная структура компонент двойника при двойниковании без изменения формы

а — антифазные домены (трансляционные двойники);

б — двойники инверсии типа 180-градусных доменов в триглифисульфате;

в — аксиальные двойники типа дофинейских двойников в  $\beta$ -кварце; I и II — компоненты двойника

глицинсульфате и др.). Если операции двойникования (например, инверсия) совпадают с элементами симметрии тензора упругих постоянных, упругие свойства компонент одинаковы и т. д.

## 8. Непосредственное наблюдение дефектов решетки

Крупнейшим достижением современной кристаллографии является разработка целой серии различных методов, позволяющих изучать расположение и основные характеристики дислокаций, дефектов упаковки и даже точечных дефектов решетки. Некоторые из этих методов сразу же нашли промышленное применение при заводском контроле качества монокристаллов.

**8.1. Ионная микроскопия.** Наиболее высокое разрешение удалось достигнуть с помощью ионного проектора, дающего на флюоресцирующем экране изображение собственного анода, выполненного в виде очень тонкой иглы. Проектор заполняется водородом или гелием при низком давлении. Атомы газа ионизируются вблизи от анодного острия, где электростатическое поле достигает  $10^7$  в/см, и далее движутся в радиальном направлении, создавая на экране изображение неоднородностей электрического поля, имеющихся у поверхности анода. Если анод охлаждать до температуры жидкого азота или гелия, достигается разрешение атомной структуры острия (см. т. 1, гл. I, рис. 19). На подобных фотографиях наблюдались границы блоков, отдельные дислокации и даже отдельные точечные дефекты (вакансии, межузельные атомы и атомы примеси).

**8.2. Электронная микроскопия.** Непосредственное разрешение решетки достигается также в просвечивающих электронных микроскопах. Здесь удается наблюдать атомные ряды, расположенные вдоль направления просвечивания (см. т. 1, гл. IV, рис. 270) и выявлять участки, на которых взаимное расположение атомных плоскостей свидетельствует о присутствии дислокаций: атомные плоскости обрываются (краевые дислокации) или изгибаются, переходя на следующий этаж (винтовые дислокации). В качестве примера на рис. 303 приведена электронно-микроскопическая фотография монокристалльной пленки кремния с единичной дислокацией. Расстояние между атомными плоскостями здесь составляет 3,138 Å.

При использовании микроскопов с меньшим разрешением реальную структуру кристаллов можно исследовать по предложенному А. В. Шубниковым методу муара. При просвечивании наложенных друг на друга кристаллических пластинок с разными параметрами решетки или разной ориентацией на изображении появляются периодически расположенные полосы муара, соответствующие участкам с повышенной суммарной плотностью. Расстояние между полосами муара составляет  $a/\varepsilon$  в случае наложения пластинок с относительной разностью параметров решетки  $\varepsilon = \Delta a/a$  и  $a'/a$  в случае наложения пластинок, повернутых на угол  $\omega$  (в обоих случаях  $a$  — параметр решетки). По искажениям полос муара оказывается возможным судить об искажениях в кристаллах. В частности, дислокации при определенных условиях вызывают «дислокации» (обрывы полос) в картинах муара. Особенно удобным методом муара оказался при исследовании реальной структуры эпитаксиальных пленок.

Наибольшее распространение для исследования дефектов решетки в тонких ( $10^{-5}$ — $10^{-4}$  см) кристаллических пластинках получили методы дифракционной электронной микроскопии. Благодаря малой длине волны электронов



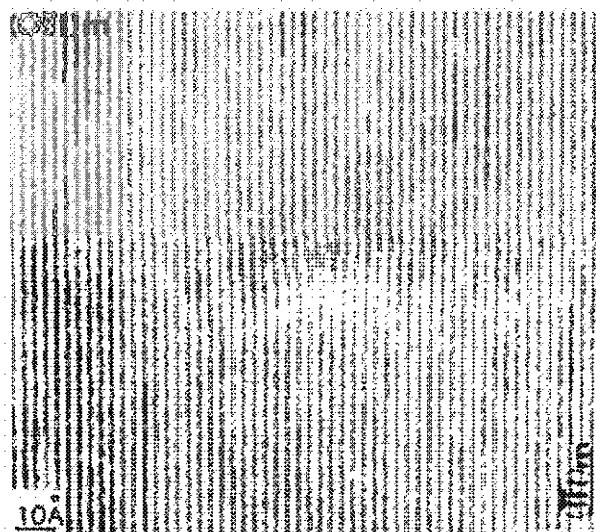


Рис. 363

Пример электронно-микроскопическое изображение ступенчатой дислокации в кремнии (Phillips, 1972)

(0,04 Å для микроскопа с рабочим напряжением 100 кВ) изображение дефектов решетки можно исследовать в колонковом (лучевом) приближении. Согласно кинематической теории дифракции амплитуда дифрагированной волны  $E$ , меняется вдоль луча по закону

$$dE/dz = F \exp(2\pi i s z), \quad (60)$$

где  $F$  — структурный фактор, а параметр  $s$  равен  $z$ -компоненте вектора  $s$ , характеризующего степень отклонения от условия правильного отражения по Вульфу — Брэггу. Амплитуда проходящей волны принята за единицу. В идеальном кристалле  $s = \text{const}$  и соотношению (60) на фазовой плоскости соответствует движение конца вектора комплексной амплитуды по окружности радиуса  $R = F/2\pi s$  (рис. 364). Интегрируя выражение (60) или непосредственно по рис. 364, убеждаемся, что на выходе из кристалла толщиной  $t$  интенсивность дифрагированной волны

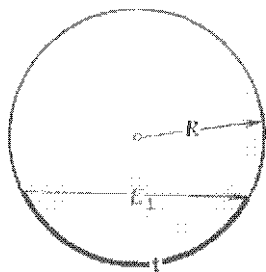


Рис. 364

Траектория конца вектора комплексной амплитуды на фазовой плоскости в случае идеального кристалла ( $s = \text{const}$ )

$$I = |E_1|^2 = F^2 \frac{\sin^2 \pi s t}{(\pi s)^2}. \quad (61)$$

По мере увеличения толщины кристалла  $I$  периодически изменяется от нуля до  $(F/\pi s)^2$  с периодом  $t_s = s^{-1}$ . Если образец изогнут или неоднороден по толщине, на его изображении появляются *экстинкционные полосы* равного наклона ( $s = \text{const}$ ) или равной толщины ( $t = \text{const}$ ). Учет взаимодействия падающей и дифрагированной волн, требуемый динамической теорией дифракции, приводит к аналогичной (61) формуле с той лишь разницей, что вместо  $s$  в этой

формуле фигурирует величина

$$s^* = \sqrt{s^2 + t_0^{-2}}, \quad (62)$$

где  $t_0$  — экстинкционная длина для данного отражения. В результате при уменьшении  $s$  период колебаний интенсивности нарастает по закону  $t_k = s^{*-1}$ .

Если рассеивающие узлы сместить на вектор  $u$ , фаза дифрагированной волны изменится на угол  $\alpha = 2\pi gu$ , где  $g$  — вектор обратной решетки, соответствующий данному рефлексу. В результате вместо (60) имеем

$$dE_1/dz = F \exp(2\pi i s z + 2\pi i g u), \quad (63)$$

и для кристаллов, искаженных дефектами решетки ( $u \neq \text{const}$ ), фазовые диаграммы искажаются. Так, например, в гранецентрированном кубическом кристалле дефект упаковки типа вычитания смещает разделяемые им части кристалла на  $u = a/6 \langle 112 \rangle$ . Для рефлекса  $(hkl)$  вектор  $g = 1/a [hkl]$ , и луч, пересекающий дефект упаковки с  $u = a/6 [112]$ , приобретает разность фаз  $\alpha = \pi/3 (h + k + 2l)$ . В рассматриваемом случае значения  $\alpha = \pi$  и  $\alpha = \pm \pi/3$  невозможны, поскольку гранецентрированная кубическая решетка не дает рефлексов с нечетной суммой  $h + k + l$ , и поэтому либо  $\alpha = 0$  и дефект упаковки не дает дифракционного контраста, либо  $\alpha = \pm 2\pi/3$  и траектория конца вектора амплитуды на фазовой диаграмме испытывает излом на угол  $120^\circ$  и переходит на другую окружность того же радиуса (рис. 305). В зависимости от длины пути луча до и после дефекта упаковки (соответственно  $t_1$  и  $t_2$  на рис. 305) амплитуда дифрагированной волны меняется в пределах от нуля до  $F(1 + \sqrt{3}/2)/\pi s$ . В результате наклонно расположенные дефекты упаковки вызывают появление серии экстинкционных полос, параллельных следу волнового фронта.

Плавные изменения вектора смещения около дислокаций вызывают плавные искажения фазовых диаграмм типа показанных на рис. 306. Как видно из рис. 273, атомные плоскости, перпендикулярные краевой дислокации или параллельные винтовой дислокации, не искривлены. При отражении от этих плоскостей  $gu = 0$ , и дислокации не дают дифракционного контраста. В общем случае можно учесть в первом приближении лишь ветвящийся член (10) поля смещений вокруг дислокации. Тогда для дислокации, перпендикулярной лучу и расположенной от него на расстоянии  $x$ ,

$$\alpha = 2\pi gu \approx gb \arctg(z/x). \quad (64)$$

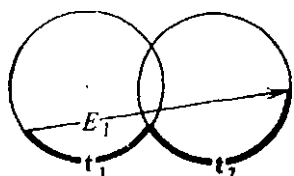


Рис. 305

Траектория конца вектора комплексной амплитуды на фазовой плоскости в случае дефекта упаковки типа вычитания в ГЦК-кристалле

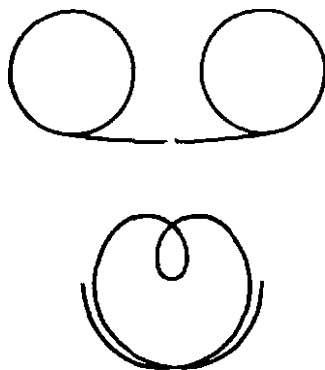


Рис. 306

Искажения фазовых диаграмм при плавном изменении вектора смещений возле дислокации

Интенсивность дифракционного контраста согласно (64) определяется скалярным произведением  $g\mathbf{b}$ . Для рефлексов с  $g\mathbf{b} = 0$  дифракционное изображение дислокаций исчезает, что позволяет определять направление вектора Бюргерса дислокации. Более тонкие детали дифракционного изображения позволяют судить о знаке и величине вектора Бюргерса, а также о наклоне дислокации к плоскости волнового фронта.

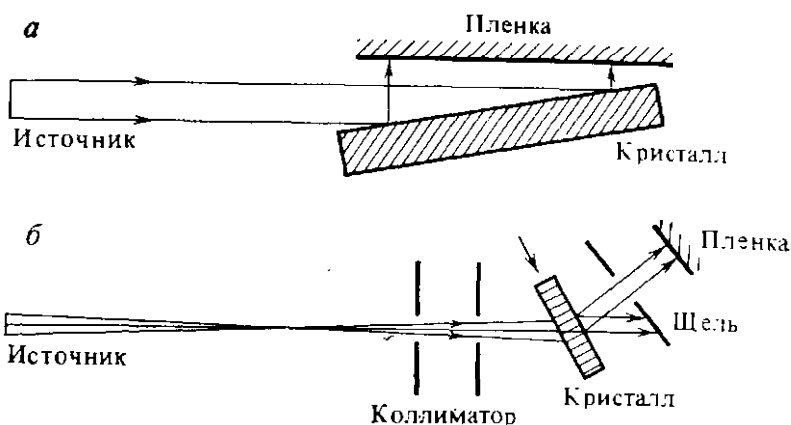
Ширина дифракционного изображения дислокации для отражений со значениями  $g\mathbf{b}$  порядка единицы составляет примерно  $t_0/\lambda$  (от 100 до 500 Å для различных кристаллов). В результате электронный микроскоп позволяет исследовать дислокационную структуру даже сильно деформированных металлов, разрешать дислокационную структуру границ блоков, разориентированных на углы порядка градуса, наблюдать расщепление дислокаций и дислокационных узлов и т. д.

Чтобы сузить изображение дислокаций и повысить разрешение в дифракционной электронной микроскопии, прибегают к различным приемам уменьшения экстинкционной длины  $t_0$ . Примером может служить так называемый метод слабых пучков, когда образец устанавливается в положение, соответствующее сильному отражению  $n(hkl)$ , но изображение дислокаций наблюдается в слабом пучке, например  $(h\bar{k}l)$ , где ширина изображения оказывается всего лишь порядка 10—20 Å. Имеются примеры наблюдения в электронном микроскопе четкого дифракционного контраста от скоплений точечных дефектов и отдельных тяжелых атомов (см. т. 1, гл. IV, § 10).

Строгий анализ дифракционного изображения реального кристалла требует использования не кинематической, а динамической теории дифракции, и притом в многоволновом приближении. При использовании высоковольтных микроскопов (1—3 Мэв) изображение, как правило, формируется целыми сериями пучков типа  $n(hkl)$  и оказывается примерно таким же узким, как в методе слабых пучков. Еще более серьезным преимуществом высоковольтных микроскопов является возможность просвечивания кристаллических пластинок сравнительно большой (до нескольких микро) толщины, что снимает ряд трудностей, возникающих из-за искажения реальной структуры кристаллов в процессе изготовления препаратов для электронно-микроскопического исследования.

**8.3. Рентгеновские методы.** Рентгеновские методы исследования реальной структуры кристаллов также основаны на использовании дифракционного контраста. В зависимости от качества кристалла, его размеров и величины коэффициента поглощения здесь применяются самые разнообразные приемы. Наилучшее разрешение дает использование монохроматического излучения от узких (точечных или линейных) источников. Рис. 307 схематически иллюстрирует основные методы рентгеновской типографии, позволяющие выявлять не только блочное строение кристалла, но и отдельные дислокации. На рис. 307, а приведена схема фотографирования поверхности кристалла в отражении под брэгговским углом монохроматизированном пучке (*метод Берга — Баррета*). Фотопластинка располагается вблизи от облучаемой поверхности. Благодаря первичной экстинкции в отражении принимает участие лишь тонкий поверхностный слой (1 мк для алюминия, 50 мк для фтористого лития). Если в этом слое есть дислокации, около них ослабляется первичная экстинкция и усиливается дифрагированная волна. Блоки выявляются по дифракционному контрасту.

Рис. 307, б иллюстрирует схему фотографирования слабо поглощающего кристалла в проходящем пучке (*метод Ланга*). Кристалл, точно выведенный в отражающее положение, сканируется падающим пучком и синхронно с ним



Р и с. 307

Основные методы рентгеновской топографии

а — метод Берга-Баррета;

б — метод Ланга

перемещается фотопластинка. Такая развертка дает картину распределения дислокаций в объеме больших кристаллов с поверхностью, достигающей нескольких квадратных сантиметров. Если сделать два снимка, используя отражения  $(hkl)$  и  $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ , получается стереопара, позволяющая судить о пространственном расположении дислокаций.

Для фотографирования в проходящем свете сильно поглощающих кристаллов используется явление аномального прохождения рентгеновских лучей (*эффект Бормана*). Согласно динамической теории рассеяния стационарное волновое поле, распространяющееся вдоль отражающих плоскостей, складывается из двух волн, в одной из которых пучности совпадают с узлами решетки, а в другой располагаются между узлами решетки. В результате первая волна испытывает большое фотоэлектрическое поглощение и быстро затухает, а вторая почти беспрепятственно проходит через кристалл и создает на фотопластинке, помещенной за образцом, теневое изображение всех встреченных по пути дефектов. Резкость изображения зависит от остроты фокуса источника.

Теория рентгеновского изображения дефектов решетки строится по аналогии с теорией электронно-микроскопического изображения. Как правило, здесь можно ограничиться двухволновым приближением, но оказывается необходимым учитывать динамическое взаимодействие проходящей и отраженной волн и различие направлений их распространения. Локальные возмущения рентгеновского волнового поля распространяются по всем направлениям между направлениями волновых векторов проходящей и отраженной волн, что приводит к размазыванию изображений дефектов решетки в направлении вектора дифракции и возникновению на этих изображениях дополнительных экстинкционных полос. По числу и форме экстинкционных полос можно судить о типе дефекта и геометрии его залегания в кристалле.

Как и в электронно-микроскопическом случае (63), дополнительная разность фаз, вносимая дефектами решетки, характеризуется углом  $\alpha = 2\pi g u$ . При однородной деформации  $u$  линейно зависит от координат и фазовый множитель  $\exp i\alpha$  испытывает периодические изменения, восстанавливая свою величину всякий раз, когда произведение  $gu$  уменьшается на единицу, т. е.  $u$  изменяется на междоузельное расстояние  $d = g^{-1}$ , соответствующее данному отражению. В результате возникают осцилляции интенсивности изображения — *рентгеновский муар*, позволяющий исследовать малые (порядка  $d/D$ , где  $D$  — расстояние между полосами муара) деформации и повороты решетки. При  $d = 3 \text{ \AA}$  и  $D = 3 \text{ мм}$  муар соответствует изменению параметра решетки  $\Delta d/d = 10^{-7}$  или разориентации  $\omega = 0,02''$ .

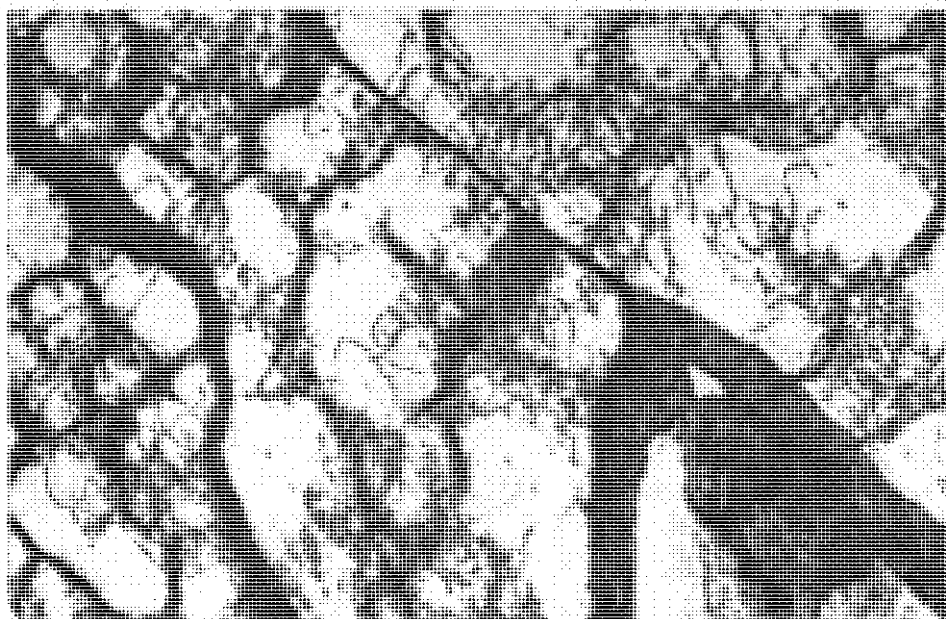
Если фазовый угол  $\alpha$  мало меняется на расстояниях порядка экстинкционной длины, которая в рентгеновском случае изменяется в пределах 20—50 мк, оказывается возможным ввести представление о траекториях рентгеновских лучей в кристалле. Двухволновое приближение соответствует двухлучевой рентгеновской оптике. Экстинкционные полосы можно рассматривать как результат интерференции лучей, принадлежащих к различным системам и проходящих в данную точку по разным путям и с разными фазами (фазовый контраст). В случае эффекта Бормана сохраняется лишь одна из систем лучей. Контраст изображения приобретает амплитудный характер.

В зависимости от геометрии дефектов решетки и условий съемки на формирование рентгеновского дифракционного изображения влияют различные эффекты: дифракционное размытие пучков локальными искажениями и дифракционная фокусировка пучков дефектами упаковки и дислокациями, геометрическое отражение рентгеновских лучей двумерными дефектами и полное внутреннее отражение с каналированием поля вдоль дефекта и т. д. Поэтому анализ изображения зачастую вызывает серьезные трудности.

Ширина рентгеновского изображения дислокации обычно составляет десятки микрон, что на три порядка превышает ширину электронно-микроскопического изображения дислокации. Разрешение дислокационной структуры кристаллов рентгеновским методом возможно поэтому лишь для сравнительно хороших кристаллов с плотностью дислокаций не выше  $10^5 \text{ см}^{-2}$ , разрешение дислокаций на границах блоков возможно лишь для очень слабо (не более чем на несколько секунд) разориентированных блоков.

В качестве примера на рис. 308, а приведена рентгенограмма мозаичной структуры  $\text{MgO}$ , полученная по методу Ланга. Разрешена дислокационная структура границ блоков мозаики, имеющих размеры 200—500 мк и разориентированных на угол в несколько секунд. Более крупные блоки, разориентированные на углы порядка минуты, четко отличаются по контрасту и имеют резкие границы. Сильно повернутые блоки вообще выпадают из отражения и кажутся белыми. Для сравнения на рис. 308, б дана электронно-микроскопическая фотография кристалла германия с полным разрешением дислокационной структуры границ блоков, разориентированных на десятки минут. На рис. 309 приведены рентгеновские фотографии одиночных дислокаций в кремнии. Контраст изображения на рис. 309, а и картина интерференционных полос на рис. 309, б хорошо передают поле искажений вокруг дислокаций.

**8.4. Метод фотоупругости.** Поле напряжений вокруг изолированных дислокаций, параллельных направлению просвечивания, еще более четко выявляется по методу фотоупругости, основанному на эффекте влияния напряжений на скорость световых волн. В первоначально изотропной среде напряжения вызывают двойное лучепреломление, интенсивность которого пропорциональна разности главных напряжений в плоскости волнового фронта. Коэффициент пропорциональности  $C$  называется фотоупругой постоянной материала. В кристаллах изменения коэффициентов оптической индикатрисы линейно выражаются через компоненты тензора напряжений с помощью фотоупругих коэффициентов, образующих тензор четвертого ранга (см. т. 4). На рис. 310 приведены фотографии напряжений вокруг краевых дислокаций в кремнии, полученные с помощью поляризационного инфракрасного микроскопа, снабженного электронно-оптическим преобразователем, позволяющим наблюдать изображение в видимом свете. Для сопоставления на том же рисунке даны расчетные розетки двупреломления. При просвечивании вдоль дислокаций



а



б

Рис. 308

Мозаичная структура

а — рентгеновское изображение кристалла  $\text{MoO}_3$ ,  $\times 1,5$  (В. Ф. Мичурин),

б — электронно-микроскопическое изображение кристалла Ge,  $\times 20\,000$  (Н. И. Захаров)

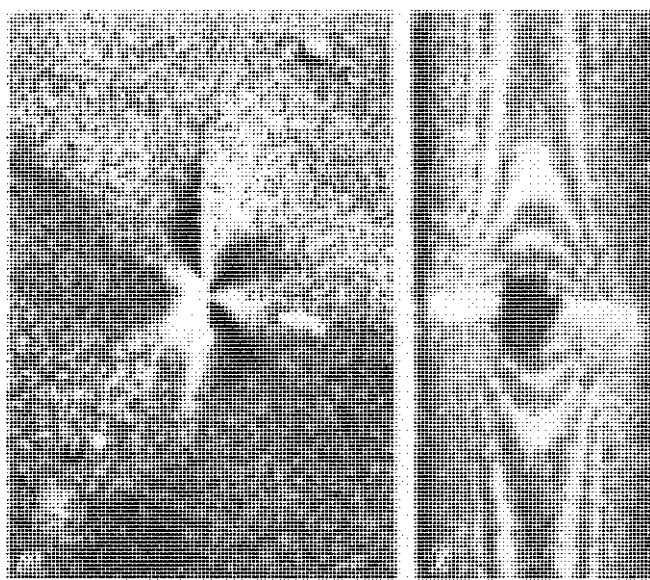


Рис. 309

Рентгеновское изображение дислокации в кристали (Ф. В. Суворов)

а - при наблюдении в торец

б - при наблюдении перпендикулярно дислокации

разность главных напряжений в плоскости волнового фронта по формуле (13) равна

$$2\sigma_{10} = \frac{Gb}{\pi(1-\nu)} \frac{\cos \theta}{r},$$

откуда двупреломление

$$\Delta n_1 - n_2 = C \frac{Gb}{\pi(1-\nu)} \frac{\cos \theta}{r}. \quad (65)$$

При наблюдении кристалла в скрещенных николях интенсивность прошедшего света определится разностью показателей преломления для колебаний вдоль плоскостей, расположенных под углом  $45^\circ$  к осям поляризатора и анализатора. Если оси скрещенных поляризатора и анализатора составляют угол  $\varphi$  с вектором Бюргерса, наблюдаемое двупреломление (65) ослабляется на фактор  $2\sin(\theta - \varphi)$ . В результате форма розеток интенсивности дается уравнением

$$r = \text{const} \cos \theta \sin 2(\theta - \varphi). \quad (66)$$

Для  $\varphi = 0$  получается розетка рис. 310, а, для  $\varphi = 45^\circ$  — розетка, показанная на рис. 310, б. Определение знака и величины двупреломления около дислокаций дает знак, направление и величину вектора Бюргерса.

**8.5. Метод избирательного травления.** При растворении кристалла зародыши растворения легче образуются в областях с повышенной энергией. Поскольку высокие внутренние напряжения вокруг дислокаций вызывают локальные повышения энергии кристалла, концы дислокационных линий на поверхности кристалла иногда удается выявить при воздействии на кристаллы различных травителей. При удачном выборе травителя и режима травления на концах дислокаций возникают четкие ямки травления, по форме которых можно судить о наклоне дислокации к поверхности кристалла. Повторное травление с перепозиционной и непрерывное травление в полирующих растворах позволяют проследить за расположением дислокаций в объеме образца. Повторное

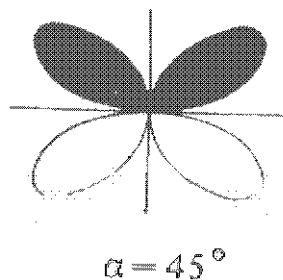
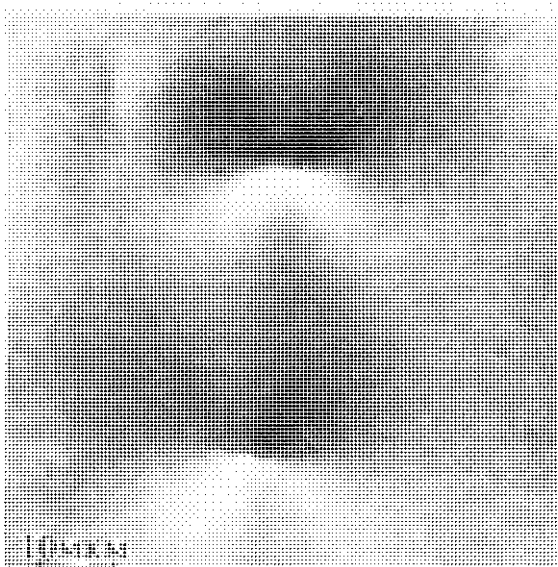
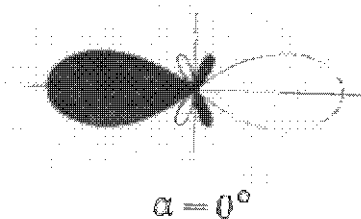
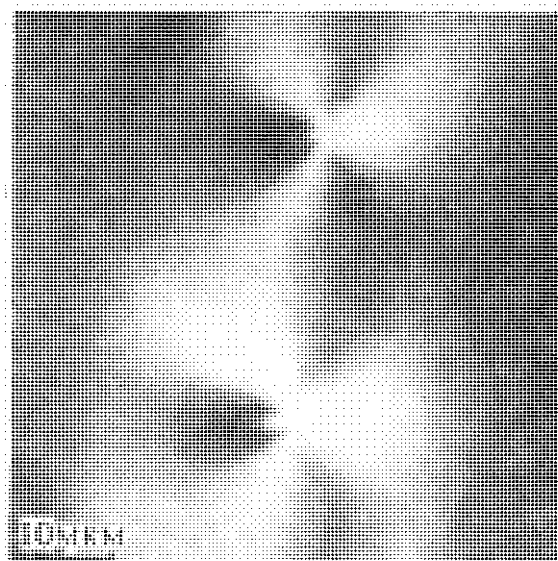


Рис. 310

Розетки напряжений вокруг  
крайних дислокаций в крем-  
нии (В. П. Навиенко)

травление без переполровки и непрерывное травление под нагрузкой позволяют изучать кинетику движения дислокаций. В качестве примера на рис. 311 приведена фотография, иллюстрирующая скачкообразное движение дислокаций в кристалле NaCl. После того как дислокация покидает ямку травления, последняя перестает углубляться и, распространяясь вширь, делается плоской. По размерам и форме ямки травления можно определить поэтому, когда дислокация пришла в данную точку и как долго в ней оставалась.

Возможность образования четких дислокационных ямок при травлении граней с низкими индексами (плотноупакованных граней) обеспечивается ави-зотронной скоростью растворения кристалла. Явление дислокаций на по-



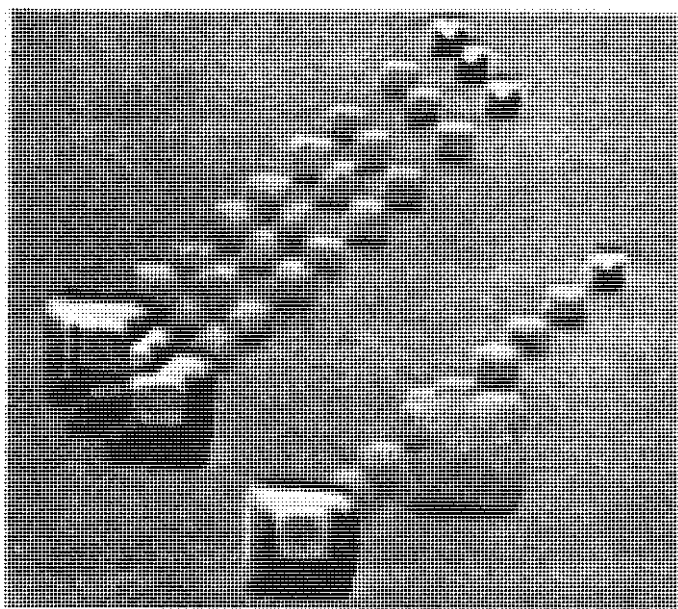


Рис. 311  
Скачкообразное движение  
дислокаций в кристалле NaCl  
(В. Н. Розанский, А. С. Сте-  
панова)

поверхности произвольной ориентации обычно требует предварительного осаждения на дислокациях какой-либо примеси, облегчающей образование зародышей травления. Подобное *декорирование* (окрашивание) дислокаций в прозрачных кристаллах позволяет непосредственно наблюдать объемное расположение дислокаций.

**8.6. Исследование поверхности кристалла.** Точки выхода дислокаций на грань кристалла могут быть обнаружены при исследовании атомной структуры этой грани. Построив по образцу рис. 273 контур Бюргерса на поверхности кристалла, легко убедиться, что конец (не обязательно винтовой) дислокации соответствует концу ступеньки, высота которой равна нормальной компоненте вектора Бюргерса. Наблюдая ступеньки на кристаллических гранях с помощью оптического, электронного или ионного микроскопа непосредственно или после декорирования чужеродными частицами, можно судить о плотности и расположении дислокаций в кристалле. Влияние дислокаций на микро-рельеф кристаллических граней и значение этого эффекта для процессов роста и растворения (испарения) кристаллов подробно исследуется дислокационной теорией роста кристаллов (см. т. 3, гл. I).

# БИБЛИОГРАФИЯ<sup>1</sup>

## Основная литература

- Ансельм А. И. Введение в теорию полупроводников. М.; Л.: Физматгиз, 1962.
- Бацанов С. С. Электроотрицательность элементов и химическая связь. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1962.
- Белов Н. В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М.: Изд-во АН СССР, 1947.
- Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. М.: Недра, 1976.
- Белов Н. В. Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. М.: Изд-во АН СССР, 1961.
- Берсукер И. Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Л.: Химия, 1976.
- Блохинцев Д. И. Основы квантовой механики. М.: Наука, 1976.
- Бокий Г. Б. Кристаллохимия. М.: Наука, 1971.
- Борн М., Хуань Кунь. Динамическая теория кристаллических решеток. М.: ИЛ, 1958.
- Брегг У. Л., Кларингбулл Г. Ф. Кристаллическая структура минералов. М.: Мир, 1967.
- Вайнштейн Б. К. Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
- Ван Бюрен. Дефекты в кристаллах. М.: ИЛ, 1962.
- Дамаск А., Динс Дж. Точечные дефекты в металлах. М.: Мир, 1966.
- Дашевский В. Г. Конформации органических молекул. М.: Химия, 1974.
- Де Вит Р. Континуальная теория дисклинаций. М.: Мир, 1977.
- Джейл Ф. Х. Полимерные монокристаллы. Л.: Химия, 1968.
- Дриц В. А., Сахаров Б. А. Рентгеноструктурный анализ смешанно-слоистых минералов. — Труды/ГИН АН СССР, 1976, вып. 295.
- Дьюар М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии. М.: Мир, 1972.
- Жданов Г. С. Физика твердого тела. М.: Изд-во МГУ, 1961.
- Займан Дж. Вычисление блоховских функций. М.: Мир, 1973.
- Займан Дж. Электроны и фононы. М.: ИЛ, 1962.
- Займан Дж. Принципы теории твердого тела. М.: Мир, 1974.
- Заягин Б. Б. Электронография и структурная кристаллография глинистых минералов. М.: Наука, 1964.
- Зейтц Ф. Современная теория твердого тела. М.; Л.: ГИТТЛ, 1949.
- Земан И. Кристаллохимия. М.: Мир, 1969.
- Ивернова В. И., Кацнельсон А. А. Ближний порядок в твердых растворах. М.: Наука, 1977.
- Инденбом В. Л., Орлов А. Н. Физическая теория пластичности и прочности. — Усп. физ. наук, 1962, 76, с. 109.
- Инденбом В. Л., Чуховский Ф. Н. Проблема изображения в рентгеновской оптике. — Усп. физ. наук, 1972, 107, с. 229.
- Итоги науки. Сер. хим. Т. 1—7. М.: ВИНТИ, 1966—1970.
- Итоги науки и техники. Сер. кристаллохимия. Т. 8—13. М.: ВИНТИ, 1972—1979.
- Келли А., Гробс Г. Кристаллография и дефекты в кристаллах. М.: Мир, 1974.
- Китайгородский А. И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971.
- Китайгородский А. И. Органическая кристаллохимия. М.: Изд-во АН СССР, 1955.

<sup>1</sup> Литература по кристаллографии огромна. В настоящем издании сначала приводится список книг и обзоров по теме тома. Далее дается список некоторых важных статей по затрагиваемым вопросам, а также работ, из которых заимствованы оригинальные рисунки или фотографии, — специальная литература по главам.]

- Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела. М.: Физматгиз, 1963.
- Киттель Ч.* Квантовая теория твердых тел. М.: Наука, 1967.
- Классен-Неклюдова М. В.* Механическое двойникование кристаллов. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
- Косвич А. М.* Основы механики кристаллической решетки. М.: Наука, 1972.
- Костов И.* Кристаллография. М.: Мир, 1965.
- Коттрел А.* Теория дислокаций. М.: Мир, 1969.
- Коулсон Ч.* Валентность. М.: Мир, 1965.
- Кребс Г.* Основы кристаллохимии неорганических соединений. М.: Мир, 1971.
- Крипьякевич П. И.* Структурные типы интерметаллических соединений. М.: Наука, 1977.
- Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Квантовая механика. М.: Наука, 1972.
- Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Статистическая физика. М.: Наука, 1977.
- Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Теория упругости. М.: Наука, 1965.
- Лебедев В. И.* Ионно-атомные радиусы и их значение для геохимии и химии. Л.: Изд-во ЛГУ, 1969.
- Левин А. А.* Введение в квантовую химию твердого тела. Химическая связь и структура энергетических зон в тетраэдрических полупроводниках. М.: Химия, 1974.
- Макаров Е. С.* Изоморфизм атомов в кристаллах. М.: Атомиздат, 1973.
- Марицин В. А., Мясникова Л. П.* Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химизд, 1977.
- Мильбурн Г.* Рентгеновская кристаллография. М.: Мир, 1975.
- Нарай-Сабо И.* Неорганическая кристаллохимия. Будапешт, Изд-во АН, 1969.
- Осечинников Ю. А., Иванов Ю. Т., Шкроб А. М.* Мембранно-активные комплексоны. М.: Наука, 1974.
- Ормонт Б. Ф.* Структуры неорганических веществ. М.; Л.: ГИТТЛ, 1950.
- Ормонт Б. Ф.* Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М.: Высшая школа, 1968.
- Пиментел Дж., Мак-Клеллан О.* Водородная связь. М.: Мир, 1964.
- Полинг Л.* Общая химия. М.: Мир, 1974.
- Проблемы кристаллологии. Сборник, посвященный 80-летию академика Н. В. Белова.* М.: Изд-во МГУ, 1971.
- Радиационные и другие дефекты в твердых телах.* Тбилиси: Ин-т физики АН ГССР, 1974.
- Рид В. Т.* Дислокации в кристаллах. М.: Металлургиздат, 1957.
- Сиротин Ю. П., Шаскольская М. П.* Основы кристаллофизики. М.: Наука, 1975.
- Томксон М.* Дефекты и радиационные повреждения в металлах. М.: Мир, 1971.
- Урусов В. С.* Теория изоморфной смесимости. М.: Наука, 1977.
- Урусов В. С.* Энергетическая кристаллохимия. М.: Наука, 1975.
- Ферми Э.* Молекулы и кристаллы. М.: ИЛ, 1947.
- Физика кристаллов с дефектами.* Тбилиси: Ин-т физики АН ГССР, 1966.
- Фридель Ж.* Дислокации. М.: Мир, 1967.
- Хачатурян А. Г.* Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974.
- Хейне В., Косен М., Уэйр Д.* Теория псевдопотенциала. М.: Мир, 1973.
- Хенней Н.* Химия твердого тела. М.: Мир, 1971.
- Хигаси К., Баба Х., Рамбаум А.* Квантованная органическая химия. М.: Мир, 1967.
- Химическая связь в кристаллах полупроводников и полуметаллов.* Под ред. Н. Н. Сироты. Минск: Наука и техника, 1969; 1973.
- Хирт Дж., Лоте И.* Теория дислокаций. М.: Атомиздат, 1972.
- Чеботкин В. Н., Перфильев М. В.* Электрохимия твердых электролитов. М.: Химия, 1978.
- Эванс Р. К.* Введение в кристаллохимию. М.; Л.: Госхимиздат, 1948.
- Blundell T. L.* Protein crystallography. London; New York: Acad. Press, 1976.
- Conformation of biopolymers/Ed G. N. Ramachandran.* London; New York: Acad. Press, 1967.
- Dickerson R. E., Geis I.* The structure and action of proteins. New York etc.: Harper and Row Publ., 1969.
- Donnay J. D. H.* Crystal data. 2nd ed. Washington, 1963.
- Donohue J.* The structures of the elements. New York etc.: John Wiley and Sons, 1974.
- Evans R. C.* An introduction to crystal chemistry. 2nd ed. Cambridge: Univ. Press, 1964.
- Kovacs J., Zsoldos L.* Dislocations and plastic deformation. Budapest: Akad. Kiadó, 1973.
- Liljas A., Rossmann M. G.* X-ray studies of protein interactions.—Annu. Rev. Biochem., 1974, 43, p. 475.

- Moffatt W. G., Pearsall G. W., Wulff J. Structure. New York: Wiley, 1964.
- Molecular structures and dimensions. Bibliography 1935—1974. Ed. O. Kennard, D. G. Watson. Utrecht: N. V. A. Oosthoek's Uitgevers Mij., 1970—1975, Vol. 1—6.
- Mott N. F., Jones H. The theory of properties of metals and alloys. London: Oxford Univ. Press, 1936.
- MTR International review of science. Chemical crystallography. Physical chemistry. Ser. 1/Ed. J. M. Robertson. London: Butterworths; Baltimore; Univ. Park, 1972, Vol. 11.
- Pauling L. The nature of the chemical bond. 3rd ed. Ithaca; New York: Cornell Univ. Press, 1960.
- Pearson W. B. The crystal chemistry and physics of metals and alloys. New York: Wiley, 1972.
- Slater J. C. Quantum theory of molecules and solids. Symmetry and energy bonds in crystals. London: McGraw-Hill Book Co, 1965. Vol. 2.
- Strukturbericht, 1913—1939. Leipzig, Akad.-Verl., 1931—1943. Bd. I—VII.
- Structure Reports for 1940—1970. Utrecht: N. V. A. Oosthoek's Uitgevers Mij., 1956—1974. Vol. 8—35.
- Tanner B. K. X-ray diffraction topography. Oxford etc.: Pergamon Press, 1976.
- Theory of crystal defects/Ed. B. Gruber. Prague: Academia, 1966.
- Weigel D. Cristallographie et structure des solides. Paris: Masson, 1972. Vol. 1.
- Wells A. F. Structural inorganic chemistry. 3rd ed. Oxford: Clarendon Press, 1962.
- Wilson H. H. The theory of metals. Cambridge, 1953.
- Wyckoff R. W. C. Crystal structures. New York: Intersci. Publ., 1963—1968. Vol. 1—4.

## Специальная литература

### Глава I

- Агеев Н. В. К вопросу об экспериментальном определении электронной плотности в кристаллах.— Изв. АН СССР. ОХН, 1954, № 1, с. 176.
- Александров В. Б., Гарашина Л. С. Новые данные о структуре твердых растворов  $\text{CaF}_2$ .— Докл. АН СССР, 1969, 189, № 2, с. 307.
- Бацапов С. С.— Усп. хим., 1968, 37, с. 778.
- Бельский Б. К., Зоркий П. М. Распределение молекулярных кристаллов по структурным классам.— Кристаллография, 1970, 15, с. 704.
- Братцев В. Ф. Таблицы атомных волновых функций. М.; Л.: Наука, 1966.
- Вайнштейн Б. К. Электронографические исследования кристаллов с водородными связями.— Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, 1954, вып. 10, с. 115.
- Зароченцев Е. В., Файн Е. Я. Распределение электронной плотности в  $\text{MgO}$ .— Физика твердого тела, 1975, 17, № 7, с. 2058.
- Книжник Е. Г., Лившиц Б. Г., Линецкий Я. Л. Дораспад (вторичная периодическая структура) в сплавах тиконал.— Физика металлов и металловедение, 1970, 29, № 2, с. 265.
- Соболева С. В., Зякин Б. Б. Кристаллическая структура диоктаэдрической  $\text{Al}$ -слюды 1М.— Кристаллография, 1968, 13, вып. 4, с. 605.
- Almlöf J., Kvick A., Thomas J. O. Electron difference density in alpha-glycine and solids. Symmetry and energy bonds in crystals. London: McGraw-Hill Book Co, 1965. Vol. 2.
- Strukturbericht, 1913—1939. Leipzig, Akad.-Verl., 1931—1943. Bd. I—VII.
- Structure Reports for 1940—1970. Utrecht: N. V. A. Oosthoek's Uitgevers Mij., 1956—1974. Vol. 8—35.
- Tanner B. K. X-ray diffraction topography. Oxford etc.: Pergamon Press, 1976.
- Theory of crystal defects/Ed. B. Gruber. Prague: Academia, 1966.
- Weigel D. Cristallographie et structure des solides. Paris: Masson, 1972. Vol. 1.
- Wells A. F. Structural inorganic chemistry. 3rd ed. Oxford: Clarendon Press, 1962.
- Wilson H. H. The theory of metals. Cambridge, 1953.
- Wyckoff R. W. C. Crystal structures. New York: Intersci. Publ., 1963—1968. Vol. 1—4.
- X-N Fourier synthesis vs. ab. initio calculations.— First Eur. Crystallogr. Meet. Groupe B<sub>3</sub>, Densites Electroniq. Precises. Bordeaux, 1973, Sept. 5—8.
- Berkovitch-Yellin Z., Leiserowitz L. Electron density distribution in cumulenes. A low temperature X-ray study of tetraphenyl butatriene.— J. Amer. Chem. Soc., 1975, 97, N 19, p. 5627.
- Brill R. Determination of electron distribution in crystals by means of X-ray.— Solid State Phys., 1967, 20, N 1, p. 1.
- Chen R., Trucano P., Stewart R. F. The valence-charge density of graphite.— Acta crystallogr., 1977, A33, p. 823.
- Coppens P., Vos A. Electron density distribution in cyanuric acid. II. Neutron diffraction study at liquid nitrogen temperature and comparison of X-ray and neutron diffraction results.— Acta crystallogr., 1971, B 27, N 1, p. 146.
- Döngels E. Zum Chalkogenehalogeniden der dreiwertigen Wismut und Antimon. 1. Zum thiohalogeniden des dreiwertigen Wismut und Antimon.— Z. Anorg. Chem., 1950, 263, S. 112.
- Griffin J. F., Coppens Ph. Valence electron distribution in perdeuterio  $\alpha$ -glycylglycine. A high-resolution study of the peptide bond.— J. Amer. Chem. Soc., 1975, 97, p. 3496.
- Iwasaki F., Saito Y. The crystal structure of the 1:1 complex of s-trinitrobenzene and s-triaminobenzene.— Acta crystallogr., 1970, B26, N 1, p. 251.

- James A. J., Hamilton W. C. Xenon tetrafluoride: Crystal structure.— *Science*, 1963, 139, p. 106.
- Klug J., Witte H., Wölfel E. Röntgenographische Bestimmung der Elektronenverteilung in Kristallen. III. Die Elektronenverteilung im Lithiumfluorid.— *Z. Phys. Chem., N. F.*, 1955, 4, N 1/2, S. 36.
- Mackay A. L. The statistics distribution of crystalline substances among the space groups.— *Acta crystallogr.*, 1967, 22, N 2, p. 329.
- Morris D. F. C. Ionic radii and enthalpies of hydration of ions.— *Struct. and Bond.*, 1968, 4, p. 63.
- Nowacki W., Matsumoto T., Edenharter A. Classification of crystalline substances by crystal systems, crystal classes, Bravais lattices and space groups.— *Acta crystallogr.*, 1967, 22, N 3, p. 935.
- Shannon R. D., Prewitt C. T. Effective ionic radii in oxides and fluorides.— *Acta crystallogr.*, 1969, B25, N 5, p. 925.
- Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides.— *Acta crystallogr.*, 1976, A32, p. 751.
- Sikka S. K., Chidambaram R. A neutron diffraction determination of the structure of beryllium sulfate tetrahydrate,  $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .— *Acta crystallogr.*, 1969, B25, N 2, p. 310.
- Waber J. T., Cromer D. T. Orbital radii of atoms and ions.— *J. Chem. Phys.*, 1965, 42, p. 4116.
- Wahl A. C. Chemistry by computers.— *Sci. Amer.*, 1970, 222, N 4, p. 54.
- Walter I. P., Cohen M. L. Pseudopotential calculations of electronic charge densities in seven semiconductors.— *Phys. Rev.*, 1971, B4, p. 1877.
- White H. E. Pictorial representations of the electron cloud for hydrogen-like atoms.— *Phys. Rev.*, 1931, 37, p. 1416.
- Witte H., Wölfel E. Röntgenographische Bestimmung der Elektronenverteilung in Kristallen. II. Die Elektronenverteilung im Steinsalz.— *Z. Phys. Chem., N. F.*, 1955, 3, N 1/2, S. 296.
- Yang Y. W., Corpen P. On the experimental electron distribution in silicon.— *Solid State Commun.*, 1974, 15, p. 1555.
- Глава II
- Аволя Р. Л., Китайгородский А. И., Стручков Ю. Т. Пространственные затруднения и конформации молекул. Сообщение 9. Структура кристалла и молекулы 5,6-дихлор-11,12-дифенилнафтацена.— *Журн. структ. хим.*, 1964, 5, № 3, с. 420.
- Андреева Н. С., Федоров А. А., Гуцина А. Е. и др. Рентгеноструктурный анализ пепсина. V. Конформация поликатионной цепи фермента.— *Молекулярная биология*, 1978, 12, с. 922.
- Арутюнян Э. Г., Куранова И. П., Вайнштейн Б. К., Штайгеманн В. Рентгеноструктурное исследование леггемоглобина. Структура ацетатферриллеггемоглобина при разрешении 2,0 Å.— *Кристаллография*, 1979, 24, № 6.
- Барынин В. В., Вайнштейн Б. К., Зограф О. Н., Карпушина С. Я. Трехмерная реконструкция трубчатых кристаллов каталазы.— *Молекулярная биология*, 1979, 13, № 5, с. 1189.
- Божий Н. Г., Стручков Ю. Т. Структурная химия органических соединений непереходных элементов IV группы (Si, Ge, Sn, Pb). *Журн. структ. хим.*, 1968, 9, № 4, с. 722.
- Вайнштейн Б. К. Трехмерная электронная микроскопия биологических макромолекул.— *Усп. физ. наук*, 1973, 109, с. 455.
- Вайнштейн Б. К., Арутюнян Э. Г., Куранова И. П., Борисов В. В., Павловский А. Г., Гребенко А. И., Конарева Н. В. Рентгенографическое определение пространственной структуры леггемоглобина с разрешением 5 Å.— *Докл. АН СССР*, 1974, 216, № 3, с. 690.
- Вайнштейн Б. К., Барынин В. В., Гурская Г. В. Гексагональная кристаллическая структура каталазы и строение ее молекул.— *Докл. АН СССР*, 1968, 182, с. 569.
- Вайнштейн Б. К., Костерин Е. А., Чистяков И. Г. Цилиндрическая функция межатомных расстояний для жидких кристаллов.— *Докл. АН СССР*, 1971, 199, № 2, с. 323.
- Вайнштейн Б. К., Лобанова Г. М., Гурская Г. В. Кристаллическая и молекулярная структура п-оксинаестофенона.— *Кристаллография*, 1974, 19, вып. 4, с. 531.
- Вайнштейн Б. К., Татарникова Л. И. β-форма поли-γ-метил L-глутамата.— *Кристаллография*, 1966, 11, вып. 4, с. 562.
- Вайнштейн Б. К., Чистяков И. Г., Костерин Е. А., Чайковский В. М. Рентгеноанализ структуры нематических жидких кристаллов при помощи функций распределения.— *Докл. АН СССР*, 1967, 174, № 2, с. 341.
- Волькенштейн М. В. Молекулярная биофизика. М.: Наука, 1975.
- Гуаль-Ясиль, Симонов В. И., Белов Н. В. Кристаллическая структура бафертисита  $\text{BaF}_2 \cdot \text{TiO} [\text{Si}_2\text{O}_7] (\text{OH})_2$ .— *Докл. АН СССР*, 1963, 149, № 6, с. 1416.

- Гурская Г. В. Структуры аминокислот. М.: Наука, 1966.
- Гусев А. И., Стручков Ю. Т. Структура п-олефиновых и п-ацетиленовых комплексов переходных металлов.— Журн. структ. хим., 1970, 11, вып. 2, с. 368.
- Головастиков Н. И., Матвеева Р. Г., Белов Н. В. Кристаллическая структура трехкальциевого силиката  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 = \text{C}_3\text{S}$ .— Кристаллография, 1975, 20, № 4, с. 721.
- Дубчак И. Л., Шкловер В. Е., Левицкий М. М. и др. Кристаллическая и молекулярная структура мононатриевой соли фенилсалапрпиола.— Журн. структ. хим., 1979, 20, с. 832.
- Имамов Р. М., Семилетов С. А., Пинскер З. Г. Некоторые вопросы кристаллохимии полупроводников с октаэдрической и смешанной координацией атомов.— Кристаллография, 1970, 15, № 2, с. 287.
- Киселев Н. А. Электронная микроскопия биологических макромолекул. М.: Наука, 1965.
- Кузнецов В. Г., Козьмин Н. А. Исследование структуры  $(\text{RuH})\text{HReCl}_4$ .— Журн. структ. хим., 1963, 4, с. 55.
- Михайлов А. М., Вайнштейн Б. К. Электронно-микроскопическое определение трехмерной структуры растянутого отростка бактериофага Т6.— Кристаллография, 1971, 16, вып. 3, с. 505.
- Расцетасева Р. К., Симонов В. П., Белов Н. В. Кристаллическая структура виноградовита  $\text{Na}_2\text{Ti}_4[\text{Si}_2\text{O}_6]_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .— Докл. АН СССР, 1967, 177, № 4, с. 832.
- Семилетов С. А. Тетраэдрические и октаэдрические ковалентные радиусы.— Кристаллография, 1976, 21, вып. 4, с. 752.
- Смирнова В. И., Зейбот Л. И., Жузлостова Н. Е., Тищенко Г. И., Андрианов В. И. Структурное исследование циклических дипептидов и дидеипептидов. 1. Кристаллическая и молекулярная структура циклодипептида—дикетопиперазина [L-Val-Sar].— Кристаллография, 1976, 21, № 3, с. 525.
- Стишов С. М., Белов Н. В. О кристаллической структуре новой плотной модификации кремнезема  $\text{SiO}_2$ .— Докл. АН СССР, 1962, 143, № 4, с. 951.
- Франклин Р., Клуз А., Холмс К. Изучение структуры и морфологии вируса табачной мозаики методом рентгеноструктурного анализа. М.: ИЛ, 1958, с. 47—63.
- Цупрун В. Л., Киселев Н. А., Вайнштейн Б. К. Трехмерная реконструкция лейкоцимацинотриазы.— Кристаллография, 1978, 23, № 4, с. 743.
- Abrahamsson S., Hodgkin D. C., Maslen E. N. The crystalline structure of phenoxymethylpenicillin.— Biochem. J., 1963, 86, p. 514.
- Adams M. J., Buchner M., Chandrasekhar K., Ford G. C., Hackert M. L., Liljas A., Lentz P. Jr., Rao S. T., Rossmann M. G., Smiley I. E., White J. L. Subunit interactions in lactate dehydrogenase.— In: 23rd Colloq. Ges. Biol. Chem. Mosbach/Baden. 1972, Apr. 13—15. Berlin; Heidelberg: Springer-Verl., 1972, p. 139.
- Barret A. N., Barrington J., Leigh, Holmes K. C., Leberman R., Mandelkow E., Sengbusch O. von. An electron-density map of tobacco mosaic virus at 10 Å resolution.— Cold Spring Harbour Symp. Quant. Biol., 1972, 36, p. 433.
- Blake C. C. F. X-ray studies of crystalline proteins.— Progr. Biophys. and Mol. Biol., 1972, 25, p. 83.
- Blake C. C. F. Chemical aspects of protein crystallography.— Biochemie, 1975, 57, p. 515.
- Blake C. C. F., Koenig D. F., Mair G. A., North A. C. T., Phillips D. C., Sarma V. R. Structure of hen egg-white lysozyme.— Nature, 1965, 206, p. 757.
- Bloomer A. C., Champness J. N., Bricogne G., Staden R., Klug A. Protein disk of tobacco mosaic virus at 2.8 Å resolution showing the interactions within and between subunits.— Nature, 1978, 276, № 5686, p. 362.
- Blow D. W., Steitz T. A. X-ray diffraction studies of enzymes.— Annu. Rev. Biochem., 1970, 39, p. 63.
- Borisov V. V., Borisova C. N., Kachalova G. S. et al. Three-dimensional structure at 5 Å resolution of cytosolic aspartate transaminase from chicken heart.— J. Mol. Biol., 1978, 125, p. 275.
- Brink-Shoemaker C., Cruickshank D. W. J., Hodgkin D. C., Kamper M. J., Pilling D. The structure of vitamin B<sub>12</sub>. The structure of crystals of vitamin B<sub>12</sub> grown from and immersed in water.— Proc. Roy. Soc., 1964, A 278, p. 1.
- Bunn C. W. Molecular structure and rubber-like elasticity. The crystal structure of β-gutta-percha, rubber and polychloroprene.— Proc. Roy. Soc., 1942, 180, p. 40.
- Caspar D. L. D., Klug A. Physical principles in the construction of regular viruses.— Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol., 1962, 27, p. 1.
- Champness J. N., Bloomer A. C., Bricogne G., Butler P. J. G., Klug A. The structure of the protein disk of tobacco mosaic virus to 5 Å resolution.— Nature, 1976, 259, N 5538, p. 20.

- Chistyakov I. G. Ordering and structure of liquid crystals. *Advances in liquid crystals*. New York: Acad. Press, 1975, p. 143.
- Crick F. H. C., Watson J. D. The complementary structure of deoxyribonucleic acid.—*Proc. Roy. Soc. London*, 1954, A223, p. 80.
- Crowther R. A., Amos Linda A., Finch J. T., De Rosier D. J., Klug A. Three dimensional reconstructions of spherical viruses by Fourier synthesis from electron micrographs.—*Nature*, 1970, 226, p. 421.
- Cruickshank D. W. J. Theory and systematics of bond length in oxide structures.—*Second Eur. Crystallogr. Meet., Collect. Abstrs.* Keszthely, Hungary, 1974, Aug. 26—29.
- Daubeny R. P., Bunn C. W., Brown L. The crystal structure of polyethylene terephthalate.—*Proc. Roy. Soc.*, 1954, A 226, p. 531.
- De Rosier D. J., Oliver R. M. A low resolution electron-density map of lipoyl transsuccinylase, the core of the  $\alpha$ -ketoglutarate dehydrogenase complex.—*Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.*, 1971, 36, p. 199.
- Dickerson R. E. The structure and history of an ancient protein. *Sci. Amer.*, 1972, 226, 58.
- Danitz J. D., Orgel L. E., Rich A. The crystal structure of ferrocene.—*Acta crystallogr.*, 1956, 9, № 4, 373.
- Durham A. G. H., Finch J. T., Klug A. States of aggregation of tobacco mosaic virus protein.—*Nature. New Biol.*, 1972, 229, p. 37.
- Fawcett D. W. The Cell, Its Organelles and Inclusions; An Atlas of Fine Structure. Philadelphia: Saunders, 1966.
- Finch J. T., Klug A. Structure of poliomyelitis virus.—*Nature*, 1959, 183, p. 1709.
- Finch J. T., Klug A. Arrangement of protein subunits and the distribution of nucleic acid in turnip yellow mosaic virus. II. Electron microscopic studies.—*J. Mol. Biol.*, 1966, 15, p. 344.
- Finch J. T., Lutter L. C., Rhodes D., Brown R. S., Rushton B., Levitt M., Klug A.—Structure of nucleosome core particles of chromatin.—*Nature*, 1977, 269, N 5623, p. 29.
- Franklin R. E., Gosling R. G. The structure of sodium thymonucleate fibres. III. The three-dimensional Patterson function.—*Acta crystallogr.*, 1955, 8, p. 151.
- Gilbert R. F. C., Klug A. X-ray analysis of the disk of tobacco mosaic virus protein. III. A low resolution electron density map.—*J. Mol. Biol.*, 1974, 86, p. 193.
- Harrison S. C., Olson A. J., Schutt C. E., Winkler F. K., Bricogne G. Tomato bushy stunt virus at 2.9 Å resolution.—*Nature*, 1978, 276, N 5686, p. 362.
- Henderson R., Unwin P. N. T. Three-dimensional model of purple membrane obtained by electron microscopy.—*Nature*, 1975, 257, N 5504, p. 28.
- Hirshfeld F. L., Sandler S., Schmidt G. M. The structure of overcrowded aromatic compound. Pt. VI. The crystal structure of benzo [c] phenanthrene and of 1, 12-dimethylbenzo c phenanthrene.—*J. Chem. Soc.*, 1963, p. 2108.
- Holmes K. C., Stubbs G. J., Mandelkow E., Gallwitz U. Structure of tobacco mosaic virus at 6.7 Å resolution.—*Nature*, 1975, 254, N 5497, p. 162.
- Karle J. L., Karle J. An application of a new phase determination procedure to the structure of cyclo (hexaglycyl) hemihydrate.—*Acta crystallogr.*, 1963, 16, N 4, p. 969.
- Kendrew J. C. Myoglobin and the structure of proteins.—*Science*, 1963, 139, p. 1259.
- Keller A. The morphology of crystalline polymers.—In: *Chimica delle macromolecole, corso Estivo tenuto a Varrena. Villa Monastero*, 1961, 18—30 sept.
- Keller A. Organization of macromolecules in the solid state.—*J. Polym. Sci.; Polym. Symp.*, 1975, N 51, p. 7.
- Kim S. H., Suddath F. L., Quigley G. J. et al. Three-dimensional tertiary structure of yeast phenylalanine transfer RNA.—*Science*, 1974, 185, p. 435.
- Kiselev N. A., Klug A. The structure of viruses of papillomavirus type. Y Tubular variants built of pentamers.—*J. Mol. Biol.*, 1969, 40, p. 155.
- Kiselev N. A., Stel'maschuk V. Ya., Lerman M. J., Abakumova O. Yu. On the structure of liver ribosomes.—*J. Mol. Biol.*, 1974, 86, p. 577.
- Klug A., Finch J. T. Structure of viruses of the papilloma-polyoma type. I. Human wart virus.—*J. Mol. Biol.*, 1965, 11, p. 403.
- Klug A., Finch J. T. Structure of viruses of the papilloma-polyoma type. IV. Analysis of tilting experiments in the electron microscope.—*J. Mol. Biol.*, 1968, 31, p. 1.
- Klug A., Longely W., Leberman R. Arrangement of protein subunits and the distribution of nucleic acid in turnip yellow mosaic virus.—*J. Mol. Biol.*, 1966, 15, p. 315.
- Krigbaum W. R., Chatani Y., Barber P. The crystal structure of p-azoxyanisole.—*Acta crystallogr.*, 1970, B26, p. 97.

- Langridge R., Seeds W. E., Wilson H. R. et al. Molecular structure of deoxyribonucleic acid (DNA).— *J. Biophys., Biochem and Cytol.*, 1957, 3, p. 767.
- Leberman R. The structure of the TYM virus.— *New Scientist*, 1966, 17, p. 688.
- Lelliott C., Atkins E. D. T., Juritz J. W. F., Stephen A. M. Conformation of the gummy polysaccharide from corm sacs of *Watsonia pyramidata*.— *Polymer*, 1978, 19, N 4, p. 363.
- Levitt M., Chothia C. Structural patterns in globular proteins.— *Nature*, 1976, 261, N 5561, p. 552.
- Liljas A., Rossmann M. G. X-ray studies of protein interaction.— *Annu. Rev. Biochem.*, 1974, 43, p. 474.
- Lipscomb W. N. Structure and mechanism in the enzymatic activity of carboxypeptidase A and relations to chemical sequence.— *Accounts Chem. Res.*, 1970, 3, p. 81.
- Mattheus B. W., Sigler P. B., Henderson R., Blow D. M. Three-dimensional structure of tosyl- $\alpha$ -chymotrypsin.— *Nature*, 1967, 214, p. 652.
- O'Brien E. J. Crystal structures of two complexes containing guanine and cytosine derivatives.— *Acta crystallogr.*, 1967, 23, p. 92.
- Perutz M. F. Structure and funktion of haemoglobin. I. A tentative atomic model of horse oxyhaemoglobin.— *J. Mol. Biol.*, 1965, 13, p. 646.
- Perutz M. F. The haemoglobin molecule.— *Proc. Roy. Soc., London*, 1969, B 173, p. 113.
- Perutz M. F. Structure and mechanism of haemoglobin.— *British Med. Bull.*, 1976, 32, № 3, p. 195.
- Preuss J., Gieren A. Die Kristallstruktur des S-Methyl-Dithizons  $C_{11}H_{11}N_3S$ , eine Röntgenstrukturanalyse.— *Acta crystallogr.*, 1975, B 31, N 5, p. 1276.
- Piltsyn O. B., Finkelstein A. V. Prediction of protein three-dimensional structure by its amino acid sequence.— *Proc. FEBS Congress*, 1978.
- Ramachandran G. N., Sasisekharan V.— *Advances in Protein Chem.*, 1968, 23, s. 283.
- Rich A., RajBhandary U. L. Transfer RNA: Molecular structure, sequence, and properties.— *Annu. Rev. Biochem.*, 1976, 45, p. 805.
- Richardson J. S.  $\beta$ -Sheet topology and the relatedness of proteins.— *Nature*, 1977, 268, № 5620, p. 495.
- Roth W. L., Reidinger F., La Placa S. Studies of stabilization and transport mechanisms in beta and beta alumina by neutron diffraction. Superionic conductors, 1976. Plenum Corp., p. 223.
- Tishchenko G. N., Karimov Z., Vainshtein B. K. et al. Crystalline conformation of enniatin B.— *FEBS Lett*, 1976, 65, N 3, p. 315.
- Unwin P. N. T., Henderson R. Molecular structure determination by electron microscopy of unstained crystalline specimens.— *J. Mol. Biol.*, 1975, 94, p. 425.
- Vainshtein B. K., Chistyakov I. G. The structure of liquid crystals.— *Pramana*, 1975, suppl. 1, p. 79.
- Vainshtein B. K., Harutyunyan E. H., Kuranova I. P. et al. Structure of leghaemoglobin from lupin root nodules at 5 Å resolution.— *Nature*, 1975, 254, p. 163.
- Wellauer P. K., David I. B. et al. Secondary structure maps of ribosomal RNA. II. Processing of mouse L-cell ribosomal RNA and variations in the processing pathway.— *J. Mol. Biol.*, 1974, 89, N 2, p. 397.
- Wilkins M. H. F., Stokes A. R., Wilson H. R. Molecular structure of deoxyribose nucleic acids.— *Nature*, 1953, 171, p. 739.

#### Глава IV

- Берсукер Н. Б., Везмер Б. Г. Межзонное взаимодействие и спонтанная поляризация кристаллических решеток.— *Физика твердого тела*, 1967, 9, с. 2652.
- Инденом В. М. Фазовые переходы без изменения числа атомов в элементарной ячейке кристалла.— *Кристаллография*, 1960, 5, вып. 1, с. 115.
- Леванюк А. П., Санников Д. Г. Несобственные сегнетоэлектрики.— *Усп. физ. наук*, 1974, 112, № 43, с. 561.
- Фридкин В. М. Сегнетоэлектрики — полупроводники. М.: Наука, 1976.
- Фридкин В. М. Некоторые эффекты, обусловленные электрон-фононным взаимодействием при фазовом переходе.— *Письма в ЖЭТФ*, 1966, 3, № 6, с. 252.
- Fridkin V. M., Photoferroelectrics. Heidelberg etc.: Springer, 1979.

#### Глава V

- Дислокации и физические свойства полупроводников/Ред. А. Р. Ретель. Л.: Наука, 1967.
- Инденом В. Л. Типы дефектов в решетке. Теория дислокаций. В кн.: *Физика кристаллов с дефектами*. Тбилиси. Изд-во АН ГССР, 1966, т. I, с. 3.
- Инденом В. Л.— В кн.: *Труды II Международной школы по росту кристаллов* (Варна, 1975). София: Изд-во АН, 1977.



- Иденбом В. Л., Пикитенко В. И., Струнин Б. М.* Теория дислокаций и дислокационная физика.— Природа, 1974, № 6, с. 74.
- Напряжения и дислокации в полупроводниках/Ред. М. В. Классен-Неклюдова. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
- Несовершенства кристаллического строения и мартенситные превращения/Ред. Ю. А. Осипьян, Р. И. Энтин, М.: Наука, 1972.
- Утевский Л. М.* Дифракционная электронная микроскопия в металловедении, М.: Металлургия, 1973.
- Diffusion in Solids. Recent Developments/Ed. A. S. Nowick, J. J. Burton. New York: Acad. Press, 1972.
- Idenbom V. L., Alshits V. I.* Dislocations in anisotropic media and Radon's transformation.— Phys. status solidi (b), 1974, 63, N 1, p. K 125.
- Lothe J.* Dislocations in anisotropic media.— In: Computational solid state physics/Ed. F. Herman et al. New York: Plenum Press, 1972, p. 425.
- Phillips V. A.* Lattice resolution observations on the structure of twin boundaries, faults and dislocations in epitaxial silicon.— Acta met., 1972, 20, N 10, p. 1143.
- Point Defects in Solids/Ed. J. H. Crawford, L. M. Slifkin. London; Plenum Press, 1972.
- Vacancies and Interstitials in Metals/Ed. A. Seeger et al. Amsterdam: North-Holland, 1970.

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Аддитивность кристаллохимических радиусов 68  
Азоксианизол 193  
Акустическая ветвь колебаний 263  
Алмаз 46, 68, 126, 271  
Аминокислоты 194, 196  
Арсенид никеля 94, 105  
Аспартаттрансаминаза 223  
Атом водорода 9  
Атомы многоэлектронные 13  
Аустенит 115
- Барьер вращения внутренний 158  
Бафертисит 143  
Белки волокнистые (фибриллярные) 203  
— глобулярные 205  
—, гомология структур 213  
—, домены 214  
—, структура вторичная 196  
— — первичная 196  
— — третичная 202  
— — четвертичная 202  
Берилл 138  
Берга—Баррета метод 335  
Бивакасия 300  
Ближнее расслоение 117  
Блоха теорема 247  
Бор 123  
Бормана эффект 336  
Борна—Габера цикл 61  
Борна—Кармана граничные условия 247, 263  
Бриллюэна зоны 41, 247, 252  
Бюргерса вектор 305—322, 335, 341
- Вакансия 298, 332  
Валентных связей метод 32  
Вегарда правило 111  
Взаимодействие дисперсионное 54  
— гидрофобное 195
- Виноградовит 140  
Вирус табачной мозаики 234  
Вирусы, строение 234  
— сферическое 236  
Водород, атом 9  
—, молекула 36  
—, структура 121  
Волновая функция 9, 13, 31  
— — полная 13  
Вольфрам 125  
«Вращение» молекул 181
- Гемоглобин 207, 212  
Германий 42, 123, 261  
Гиббса—Гельмгольца уравнение 277  
Гибридизация 32  
Гранат 133  
Графит 47, 126, 271  
Грюнайзена константа 284  
Грюнайзена соотношение 262, 285
- Двойник 294, 298, 310, 325, 331  
Двойники иррациональные 324  
Двойникования операции 325—328  
— симметрия 327  
Дебая температура 264, 266  
Дебая уравнение состояния 285  
Декорирование 341  
Дельтоэдры 241  
Дефект линейный 298  
— объемный 298  
— поверхностный 298  
— точечный 298, 300, 303, 332  
— упаковки 298, 311, 334  
— Френеля 300  
— Шоттки 300, 302  
Джонса зоны 257  
Диаграммы состояния 112, 122  
Дислокационная петля 301, 305, 307  
— — призматическая 301  
Дислокация винтовая 304, 313, 332  
— краевая 303, 315, 332

- полная 309, 330
- частичная 310, 313
- , ядро 308, 313
- Домены антифазные 313, 327, 331
- Дюлонга и Пти закон 266
  
- Железо** 121
- Жидкие кристаллы 185
  - — домепы 185
  - — лиотропные 193, 195
  - — нематические 186
  - —, принципы строения (упорядоченности) 185
  - — смектические 187
  - — холестерические 187
  
- Заряд эффективный 133
- Зонная теория электронов в кристалле 41, 247, 261
- Зоны Бриллюэна 41, 247, 252
  - Джонса 257
  - запрещенные 261, 283
  - приведенные 261
  - энергетические 246, 251
  
- Изоморфизм** 110, 114
  - изовалентный 114
  - гетеровалентный 114
- Изоструктурность 109
- Изоэнергетические поверхности 259
- Интеграл обменный 31, 58
  - перекрывания 32, 37
- Ионность связи 25, 28
  
- Каталаза** 209
- Квантовые числа 9
- Кварц 135, 327
- Кератин 203
- Клаузуса—Клапейрона уравнение 269
- Коллаген 204
- Конформационная диаграмма 196
- Координационная сумма 258
- Координационное число 96
- Координационный полнэдр 97, 101
- Координация 88, 96
  
- Корунд 105
- Коэффициент упаковки 90
- Краудинг 301
- Кремнезем 135
- Кремний 47, 68, 126, 261
- Кюри — Вейсса закон 288
- Кюри температура 283
  
- Ламеллярная структура 180
- Ланга метод 335
- Леггемоглобин 209
- Лиганд 151, 154
- Лизоцим 220
- Липиды 194
- Лонсдейлит 125
  
- Магнитное упорядочение 58
- Магнитные структуры 59
- Маделунга константа 63
- Марганец 124
- Межузельный атом 298, 301, 332
- Мезоморфные (жидкокристаллические) фазы 185
- Метод ССП-ЛКАО-МО 40
- Миоглобин 207, 211
- Молекулярных орбиталей метод 36
- Муар рентгеновский 336
- Музер — Пирсона правило 149
- Мышца, структура 225
- Мягкая мода колебаний 281
  
- Неопределенностей соотношение 251
- Нуклеиновые кислоты, структура 223
- Нуклеосомы 230
  
- Оптическая ветвь колебаний 263
- Орбиталь антисвязывающая 37
  - атомная 9
  - , гибридизация 32
  - , симметрия 9
  - молекулярная 36
  - связывающая 37
- Органической кристаллохимия принципы 157
- Органических молекул строение 157
- Ориентационный фактор 307, 309

- Паракристаллическая упорядоченность  
   цепных молекул 183  
 Парафины 108  
 Паули принцип 251  
 Пептиды 196  
 Перовскит 134, 270  
 Пик смещений 303  
   — термический 303  
 Планка функция 265  
 Плотнейшая упаковка 91, 100  
 Поверхность узловая 10  
 Полигопизация 323  
 Полимеры аморфные 184  
   — кристаллические 178  
   —, принципы строения 173, 176  
   —, разупорядоченность 181  
   —, типы упорядоченности 184  
 Полиморфизм 121, 268  
 Полинга правила 135  
 Полипептидная цепь 196  
 Полисахариды 177  
 Политипия 271  
 Полиэтилен 179, 182  
 Полевой шпат 142  
 Поля лигандов 154  
 Полярность 298  
 Порядок ближний 117  
 Потенциал ионизации 24  
   — отталкивания 25  
 Приведенные зоны 261  
 Принцип Кюри (взаимодействия симметрии) 92  
   — максимального заполнения 90  
 Протестическая группировка 207  
 Пространственные группы, распространённость 167  
 Псевдопотенциалов метод 52
- Радиальное распределение электронной  
   плотности атома 12, 18, 27  
 Радиусы атомно-ионные 82  
   — атомные 68  
   — ионные, классические 71  
   — ионные, физические 74  
   — ковалентные 148  
   — кристаллохимические, аддитивность 68  
   — межмолекулярные 85  
   — октаэдрические 149  
   — орбитальные 14, 18, 28  
   — сильной связи 85  
   — слабой связи 85  
   — среднеквадратичные атома 16  
   — тетраэдрические 148  
 Расстояния межатомные 67, 71  
   — в тетраэдрических структурах 148  
 Растворы твердые внедрения 115  
   — — вычитания 114, 129  
   — — замещения 110, 128  
   — —, упорядочение 128  
 Реконструкция трехмерная 241  
 Репликация 227  
 Решеточные суммы 62  
 Рибосомы 230  
 Родонит 221
- Самоорганизация 209  
 Самосогласованное поле 15  
 Самосогласованного поля метод 13  
 Связь ван-дер-Ваальсова 21, 53  
   — водородная 21, 55, 169  
   — донорно-акцепторная 32  
   — ионная (гетерополярная) 8, 21  
   — ковалентная (гомополярная) 21, 29, 40  
   — кратная 34  
   — металл-металл, ковалентная 154  
   — металл-молекулярная 156  
   — металлическая 21, 50  
   — нецелочисленная (сопряженная) 35  
   — однопарная 31  
   —  $\pi$  (пи) 38  
   —  $\sigma$  (сигма) 38  
   — химическая 8, 82  
 Сдвига функция 181  
 Сегнетоэлектрики несобственные 293  
 Сейдозерит 138  
 Силикаты 135  
   — каркасные 142  
   — слоистые 140  
 Симметрия кристалла 91  
   — молекул 160  
   — некристаллографическая 169  
   — структурных единиц 91  
 Синтез разностный валентный 47  
   — — деформационный 33, 47  
 Слюда 109  
 Спунка эффект 303  
 Соединения гетеродесмические 89  
   — гомодесмические 62, 89  
   — интерметаллические 132  
   — клатратные 170

- Соединения комплексные 150  
 — электрондефицитные 36  
 — электронизбыточные 36  
 — электронные 129  
 Спин-орбиталь 13  
 Спидовая плотность 58  
 Степень поляризации 28  
 Структур классификация 119  
 Структуры геликондачные 60, 296  
 — гетеродесмические 89  
 — гомодесмические 89  
 — зонтичные 60  
 — изодесмические 98  
 — интерметаллические 128  
 — ионные 133  
 — каркасные 98  
 — ковалентные 127, 145  
 — координационно-неравные 106  
 — координационно-равные (координационные) 98  
 — магнитные 58  
 — металло-ковалентные 123  
 — модулированные 118, 295  
 — молекулярные 127  
 — островные 106  
 — простых веществ 119  
 — резонансные 35  
 — слоистые 109  
 — цепные 106  
 Структурный класс 166  
 Суперионные проводники 143
- Термический пик 303  
 Тензор Леви—Чивита 315  
 — обратной эффективной массы 248, 250  
 — плотности дислокаций 315, 320  
 — упругих модулей 307  
 — упругой дилатации 306, 316  
 Теплоемкость 266  
 Теплопроводность 267  
 Тетраэдр дефектов упаковки 311  
 — Томпсона 309, 311  
 Толан 166  
 Трансвлияния эффект 152
- Углерод 123  
 Упаковки плотнейшие 100  
 — — гексагональные 100  
 — — кубические 100
- — многослойные 102  
 — — молекул 162  
 — —, пустоты 104  
 — —, симметрия 101  
 Упорядочение магнитное 58
- Фазовые переходы 268  
 — — второго рода 269, 285  
 — — гомеоморфные 272  
 — — первого рода 269  
 — — порядок—беспорядок 269, 275  
 — — сегнетоэластические 293  
 — — сегнетоэлектрические 281, 292  
 — — смещения 269  
 — — ферромагнитные 293  
 — — фотостимулированные 282  
 Ферменты 216  
 Ферми поверхность 50, 259  
 Ферроцен 156  
 Фигуративная точка 269  
 Флуктуон 298  
 Фононы 265
- Хартри—Фока метод 12  
 Химотрипсин 213  
 Хлористый натрий 27, 30, 68, 85, 105
- Целлюлоза 205  
 Центросимметричности правило 169  
 Цилиндрическая функция межатомных расстояний 192  
 Цитохром 213
- Шпинели 134  
 Шредингера уравнение 9, 246, 252  
 — —, симметрия решения 9
- Экситон 298  
 Экстинкционная длина 334, 337  
 Экстинкционные полосы 333, 337  
 Электролиты твердые 143  
 Электроотрицательность 25  
 Электронная плотность атома 9, 16, 51  
 — — — радиальная 16  
 — — ковалентной связи 46  
 — — разностная 56, 161

- Электронная плотность атома  
валентная 45, 48  
— — — деформационная 35  
Электронные конфигурации 14  
— оболочки 15  
Элементы инертные, структура 121  
— — — соединений 153  
Энантиомеры 160, 194  
Энергетическая константа 64  
Энергетические зоны 251  
— уровни 15  
Энергетический спектр 22, 246, 251  
Энергия атомизации 60, 65  
— ионизации 24  
— конфигурационная 275  
— кристаллической решетки 61, 64, 65  
— потенциальная 22, 60  
— решетки ионная 63  
— свободная 299  
— смещения 113  
— сродства 24  
— сублимации 60  
— сцепления 60  
Энтропия конфигурационная 290  
  
Яна—Теллера эффект 154, 279

## **СПИСОК ЦВЕТНЫХ ИЛЛЮСТРАЦИЙ**

|                                                                                                     | Стр.      |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Р и с. 196</b>                                                                                   |           |
| Кристаллы белков . . . . .                                                                          | 204 — 205 |
| <b>Р и с. 205</b>                                                                                   |           |
| Структуры молекул леггемоглобина . . . . .                                                          | 204 — 205 |
| <b>Р и с. 206</b>                                                                                   |           |
| Модель молекулы цитохрома <i>C</i> , представителя семейства молекул белков—переносчиков электронов | 212 — 213 |
| <b>Р и с. 212</b>                                                                                   |           |
| Строение димера молекулы аспартаттрансаминазы                                                       | 224 — 225 |
| <b>Р и с. 241</b>                                                                                   |           |
| Трехмерная реконструкция хвостовых отростков фагов . . . . .                                        | 224 — 225 |

# ОГЛАВЛЕНИЕ

## ГЛАВА ПЕРВАЯ ПРИНЦИПЫ ОБРАЗОВАНИЯ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ (Б. К. Вайнштейн)

|                                                                                |    |
|--------------------------------------------------------------------------------|----|
| ПРЕДИСЛОВИЕ . . . . .                                                          | 5  |
| 1. <b>Строение атомов.</b> . . . . .                                           | 7  |
| 1.1. Кристаллы как коллектив атомов. . . . .                                   | 7  |
| 1.2. Электроны в атоме. Атом водорода . . . . .                                | 9  |
| 1.3. Многоэлектронные атомы и периодическая система . . . . .                  | 13 |
| 2. <b>Химическая связь между атомами</b> . . . . .                             | 20 |
| 2.1. Типы химической связи . . . . .                                           | 20 |
| 2.2. Ионная связь . . . . .                                                    | 24 |
| 2.3. Ковалентная связь. Метод валентных связей . . . . .                       | 29 |
| 2.4. Гибридизация. Сопряжение . . . . .                                        | 32 |
| 2.5. Метод молекулярных орбиталей (МО) . . . . .                               | 36 |
| 2.6. Ковалентная связь в кристаллах . . . . .                                  | 40 |
| 2.7. Электропная плотность в ковалентной связи . . . . .                       | 46 |
| 2.8. Металлическая связь . . . . .                                             | 50 |
| 2.9. Слабая (ван-дер-ваальсова) связь . . . . .                                | 53 |
| 2.10. Водородная связь . . . . .                                               | 55 |
| 2.11. Магнитное упорядочение . . . . .                                         | 58 |
| 3. <b>Энергия кристаллической решетки</b> . . . . .                            | 60 |
| 3.1. Экспериментальное определение энергии кристалла . . . . .                 | 60 |
| 3.2. Расчет потенциальной энергии . . . . .                                    | 61 |
| 3.3. Органические структуры . . . . .                                          | 66 |
| 4. <b>Системы кристаллохимических радиусов</b> . . . . .                       | 67 |
| 4.1. Межатомные расстояния . . . . .                                           | 67 |
| 4.2. Атомные радиусы . . . . .                                                 | 68 |
| 4.3. Ионные радиусы . . . . .                                                  | 71 |
| 4.4. Система атомно-ионных радиусов сильной связи . . . . .                    | 82 |
| 4.5. Система межмолекулярных радиусов . . . . .                                | 85 |
| 4.6. Радиусы слабых и сильных связей . . . . .                                 | 85 |
| 5. <b>Геометрические закономерности атомного строения кристаллов</b> . . . . . | 88 |
| 5.1. Физическая и геометрическая модель кристалла . . . . .                    | 88 |
| 5.2. Структурные единицы кристалла . . . . .                                   | 88 |
| 5.3. Принцип максимального заполнения . . . . .                                | 90 |
| 5.4. Соотношение симметрии структурных единиц и симметрии кристалла . . . . .  | 91 |
| 5.5. Статистика распространенности пространственных групп. . . . .             | 95 |
| 5.6. Координация . . . . .                                                     | 96 |
| 5.7. Классификация структур по протяженности структурных группировок . . . . . | 96 |
| 5.8. Координационные структуры . . . . .                                       | 98 |



**ГЛАВА ВТОРАЯ  
ОСНОВНЫЕ ТИПЫ  
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ  
СТРУКТУР**

(Б. К. Вайнштейн)

|                                                                                  |     |
|----------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.9. Связь координации с размерами атомов . . . . .                              | 98  |
| 5.10. Плотнейшие упаковки . . . . .                                              | 100 |
| 5.11. Сложные структуры на основе плотной упаковки шаров . . . . .               | 103 |
| 5.12. Координационно-нечетные: островные, цепные и сложные структуры . . . . .   | 106 |
| 6. Твердые растворы и изоморфизм . . . . .                                       | 109 |
| 6.1. Изоструктурность . . . . .                                                  | 109 |
| 6.2. Изоморфизм . . . . .                                                        | 110 |
| 6.3. Твердые растворы замещения . . . . .                                        | 110 |
| 6.4. Твердые растворы внедрения . . . . .                                        | 115 |
| 6.5. Модулированные структуры . . . . .                                          | 118 |
| 1. Кристаллические структуры простых веществ . . . . .                           | 119 |
| 1.1. О классификации структур . . . . .                                          | 119 |
| 1.2. Основные типы структур простых веществ . . . . .                            | 119 |
| 1.3. Кристаллохимические свойства элементов . . . . .                            | 126 |
| 2. Интерметаллические структуры . . . . .                                        | 128 |
| 2.1. Твердые растворы и их упорядочение . . . . .                                | 128 |
| 2.2. Электронные соединения . . . . .                                            | 129 |
| 2.3. Интерметаллические соединения . . . . .                                     | 132 |
| 3. Структуры с ионным характером связи . . . . .                                 | 133 |
| 3.1. Структуры галогенидов, оксидов и солей . . . . .                            | 133 |
| 3.2. Силикаты . . . . .                                                          | 135 |
| 3.3. Ионные проводники . . . . .                                                 | 141 |
| 4. Ковалентные структуры . . . . .                                               | 145 |
| 5. Структуры комплексных и элементоорганических соединений . . . . .             | 150 |
| 5.1. Комплексные соединения . . . . .                                            | 150 |
| 5.2. Ковалентные связи металл — металл . . . . .                                 | 154 |
| 5.3. Металл-молекулярные связи ( $\pi$ -комплексы переходных металлов) . . . . . | 156 |
| 5.4. Соединения инертных элементов . . . . .                                     | 157 |
| 6. Принципы органической кристаллохимии . . . . .                                | 157 |
| 6.1. Строение органических молекул . . . . .                                     | 157 |
| 6.2. Симметрия молекул . . . . .                                                 | 160 |
| 6.3. Упаковка молекул в кристалле . . . . .                                      | 162 |
| 6.4. Кристаллы с водородными связями . . . . .                                   | 169 |
| 6.5. Клатратные и молекулярные соединения . . . . .                              | 170 |
| 7. Структура высокополимерных веществ . . . . .                                  | 173 |
| 7.1. Некристаллографическая упорядоченность . . . . .                            | 173 |
| 7.2. Строение цепных молекул высокополимеров . . . . .                           | 173 |
| 7.3. Строение полимерного вещества . . . . .                                     | 177 |
| 7.4. Кристаллы полимеров . . . . .                                               | 178 |
| 7.5. Разупорядоченность в структуре полимеров . . . . .                          | 181 |
| 8. Структура жидких кристаллов . . . . .                                         | 185 |
| 8.1. Упаковка молекул в жидких кристаллах . . . . .                              | 185 |
| 8.2. Типы жидкокристаллической упорядоченности . . . . .                         | 185 |
| 9. Структуры веществ биологического происхождения . . . . .                      | 193 |
| 9.1. Основные типы биологических молекул . . . . .                               | 193 |
| 9.2. Принципы строения белков . . . . .                                          | 195 |

|                        |                                                                                            |     |
|------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
|                        | 9.3. Волокнистые белки . . . . .                                                           | 203 |
|                        | 9.4. Глобулярные белки . . . . .                                                           | 205 |
|                        | 9.5. Структура нуклеиновых кислот . . . . .                                                | 225 |
|                        | 9.6. Строение вирусов . . . . .                                                            | 233 |
| <b>ГЛАВА ТРЕТЬЯ</b>    |                                                                                            |     |
| <b>ЗОННАЯ</b>          |                                                                                            |     |
| <b>ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ</b>  |                                                                                            |     |
| <b>СТРУКТУРА</b>       |                                                                                            |     |
| <b>КРИСТАЛЛОВ</b>      |                                                                                            |     |
| (В. М. Фридкин)        |                                                                                            |     |
|                        | 1. Движение электрона в идеальном кристалле . . . . .                                      | 246 |
|                        | 1.1. Уравнение Шредингера и граничные условия Борна — Кармана . . . . .                    | 246 |
|                        | 1.2. Энергетический спектр электрона . . . . .                                             | 251 |
|                        | 2. Зоны Бриллюэна . . . . .                                                                | 252 |
|                        | 2.1. Энергетический спектр электрона в приближении слабой связи . . . . .                  | 252 |
|                        | 2.2. Грани бриллюэновских зон и условие Лауэ . . . . .                                     | 255 |
|                        | 2.3. Границы зон и структурная амплитуда . . . . .                                         | 256 |
|                        | 3. Изэнергетические поверхности. Поверхность Ферми и структура зон . . . . .               | 258 |
|                        | 3.1. Энергетический спектр электрона в приближении сильной связи . . . . .                 | 258 |
|                        | 3.2. Поверхность Ферми . . . . .                                                           | 259 |
| <b>ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ</b> |                                                                                            |     |
| <b>ДИНАМИКА</b>        |                                                                                            |     |
| <b>РЕШЕТКИ</b>         |                                                                                            |     |
| <b>И ФАЗОВЫЕ</b>       |                                                                                            |     |
| <b>ПЕРЕХОДЫ</b>        |                                                                                            |     |
| (В. М. Фридкин)        |                                                                                            |     |
|                        | 1. Колебания атомов кристалла . . . . .                                                    | 262 |
|                        | 1.1. Колебания линейной цепочки атомов . . . . .                                           | 262 |
|                        | 1.2. Ветви колебаний . . . . .                                                             | 263 |
|                        | 1.3. Фононы . . . . .                                                                      | 265 |
|                        | 2. Теплоемкость, тепловое расширение и теплопроводность кристаллов . . . . .               | 266 |
|                        | 2.1. Теплоемкость . . . . .                                                                | 266 |
|                        | 2.2. Линейное тепловое расширение . . . . .                                                | 267 |
|                        | 2.3. Теплопроводность . . . . .                                                            | 267 |
|                        | 3. Фазовые переходы. Полиморфизм . . . . .                                                 | 268 |
|                        | 3.1. Фазовые переходы первого и второго рода . . . . .                                     | 269 |
|                        | 3.2. Фазовые переходы и структура . . . . .                                                | 269 |
|                        | 4. Колебания атомов и полиморфные переходы . . . . .                                       | 272 |
|                        | 5. Фазовые переходы типа упорядочения . . . . .                                            | 275 |
|                        | 6. Фазовые переходы и электрон-фононное взаимодействие . . . . .                           | 277 |
|                        | 6.1. Вклад электронов в свободную энергию кристалла . . . . .                              | 277 |
|                        | 6.2. Межзонное электрон-фононное взаимодействие . . . . .                                  | 279 |
|                        | 6.3. Фотостимулированные фазовые переходы . . . . .                                        | 282 |
|                        | 6.4. Температура Кюри и штрипа запрещенной зоны . . . . .                                  | 283 |
|                        | 7. Уравнение состояния Дебая и формула Грюнайзера . . . . .                                | 284 |
|                        | 8. Фазовые переходы и симметрия кристалла . . . . .                                        | 285 |
|                        | 8.1. Фазовые переходы второго рода . . . . .                                               | 285 |
|                        | 8.2. Описание переходов второго рода с учетом симметрии . . . . .                          | 288 |
|                        | 8.3. Фазовые переходы без изменения числа атомов в элементарной ячейке кристалла . . . . . | 290 |
|                        | 8.4. Изменение свойств кристалла при фазовых переходах . . . . .                           | 291 |

**ГЛАВА ПЯТАЯ**  
**СТРОЕНИЕ**  
**РЕАЛЬНЫХ**  
**КРИСТАЛЛОВ**  
**(В. Л. Инденбом)**

|                                                                                             |            |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 8.5. Свойства двойников (доменов), образующихся при фазовых превращениях . . . . .          | 294        |
| 8.6. Устойчивость однородного состояния низко-симметричной фазы . . . . .                   | 295        |
| <b>1. Классификация дефектов кристаллической решетки . . . . .</b>                          | <b>297</b> |
| 1.1. Равновесные и неравновесные дефекты решетки . . . . .                                  | 297        |
| 1.2. Геометрическая классификация дефектов решетки . . . . .                                | 297        |
| <b>2. Точечные дефекты кристаллической решетки . . . . .</b>                                | <b>298</b> |
| 2.1. Вакансии и межузельные атомы . . . . .                                                 | 298        |
| 2.2. Роль примесей, электронов и дырок . . . . .                                            | 302        |
| 2.3. Влияние внешних воздействий на конфигурацию и концентрацию точечных дефектов . . . . . | 303        |
| <b>3. Дислокации . . . . .</b>                                                              | <b>303</b> |
| 3.1. Контур и вектор Бюргерса . . . . .                                                     | 305        |
| 3.2. Упругое поле и энергия дислокации . . . . .                                            | 306        |
| 3.3. Дислокационные реакции . . . . .                                                       | 308        |
| <b>4. Дефекты упаковки и частичные дислокации. Структура ядра дислокации . . . . .</b>      | <b>309</b> |
| 4.1. Частичные дислокации как границы дефектов упаковки. . . . .                            | 309        |
| 4.2. Расщепление дислокаций . . . . .                                                       | 311        |
| 4.3. Атомная структура ядра дислокации . . . . .                                            | 313        |
| <b>5. Континуальное описание дислокаций . . . . .</b>                                       | <b>315</b> |
| 5.1. Тензор плотности дислокаций . . . . .                                                  | 315        |
| 5.2. Пример: ряд дислокаций . . . . .                                                       | 317        |
| 5.3. Скалярная плотность дислокаций . . . . .                                               | 317        |
| <b>6. Блочность (мозаичность) кристаллов . . . . .</b>                                      | <b>318</b> |
| 6.1. Примеры границ блоков: граница наклона и граница кручения . . . . .                    | 318        |
| 6.2. Дислокационная структура границы блоков в общем случае . . . . .                       | 319        |
| 6.3. Энергия границ блоков . . . . .                                                        | 323        |
| 6.4. Несогласованные границы . . . . .                                                      | 323        |
| <b>7. Двойники . . . . .</b>                                                                | <b>325</b> |
| 7.1. Операции двойниковогоания . . . . .                                                    | 326        |
| 7.2. Двойникование с изменением формы кристалла . . . . .                                   | 328        |
| 7.3. Двойникование без изменения формы . . . . .                                            | 330        |
| <b>8. Непосредственное наблюдение дефектов решетки . . . . .</b>                            | <b>332</b> |
| 8.1. Ионная микроскопия . . . . .                                                           | 332        |
| 8.2. Электронная микроскопия . . . . .                                                      | 332        |
| 8.3. Рентгеновские методы . . . . .                                                         | 335        |
| 8.4. Метод фотоупругости . . . . .                                                          | 337        |
| 8.5. Метод избирательного травления . . . . .                                               | 339        |
| 8.6. Исследование поверхности кристалла . . . . .                                           | 341        |
| <b>БИБЛИОГРАФИЯ . . . . .</b>                                                               | <b>342</b> |
| <b>ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ . . . . .</b>                                                       | <b>350</b> |
| <b>СПИСОК ЦВЕТНЫХ ИЛЛЮСТРАЦИЙ . . . . .</b>                                                 | <b>355</b> |

**Современная  
кристаллография  
в ЧЕТЫРЕХ ТОМАХ**

**Современная  
кристаллография  
ТОМ ВТОРОЙ**

**БОРИС КОНСТАНТИНОВИЧ  
ВАЙНШТЕЙН,  
ВЛАДИМИР МИХАЙЛОВИЧ  
ФРИДКИН,  
ВЛАДИМИР ЛЬВОВИЧ  
ИНДЕНЬОМ**

## **СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ**

Утверждено к печати  
Ордена Трудового Красного Знамени  
Институтом кристаллографии  
им. А. В. Шубникова

Редактор  
В. В. Удалова  
Редактор издательства  
Л. В. Кудрявцева  
Художник  
Б. И. Астафьев  
Художественный редактор  
Т. П. Поленова,  
Художественно-технические редакторы  
Т. А. Прусакова  
Т. В. Полякова  
Художественный редактор  
графического материала  
В. Н. Певзорова  
Графика выполнена  
Е. Е. Барком  
Корректор  
М. С. Бочарова

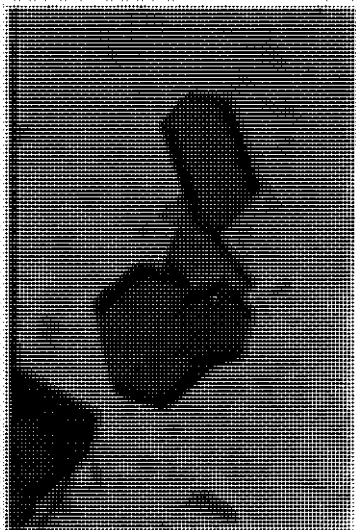
**ИБ № 16571**

Сдано в набор 10.04.79  
Подписано к печати 12.11.79  
Т-13688. Формат 70×100/16  
Бумага для глубокой печати  
Гарнитура обыкновенная  
Печать высокая  
Усл. печ. л. 29,5. Уч.-изд. л. 28,5  
Тираж 8000 экз. Тип. зак. 1845  
Цена 3 р. 40 к.

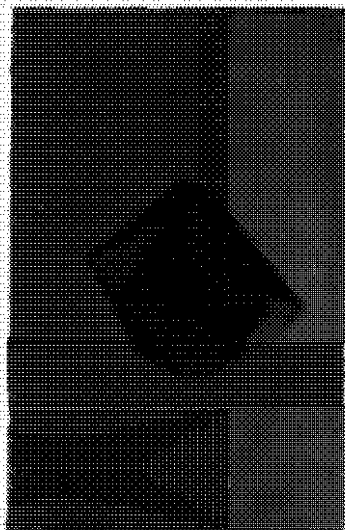
Издательство «Наука»  
117864 ГСП-7, Москва, В-485, Профсоюзная ул., 90  
2-я типография издательства «Наука»  
121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

**Фотографировал Семенюченко Владимир**  
**chem\_vova@mail.univ.kiev.ua;**  
**vova2002@mail.ru**

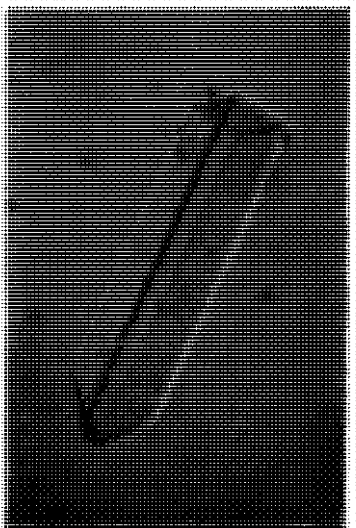
а



б



в



г

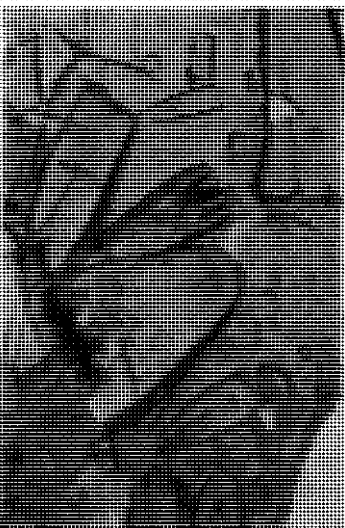


Рис. 186

Кристаллы белков

а — леггемоглобин; б — каталаза из грибов *Penicillium vitale*; в — аспаргаттранс-  
аминназа; г — пиррофосфатаза ( $\times 60$ )

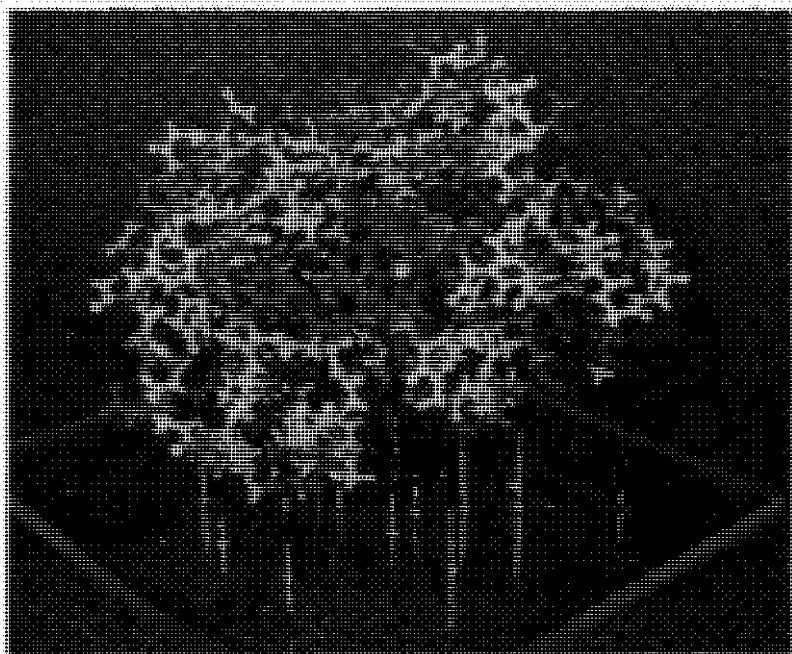
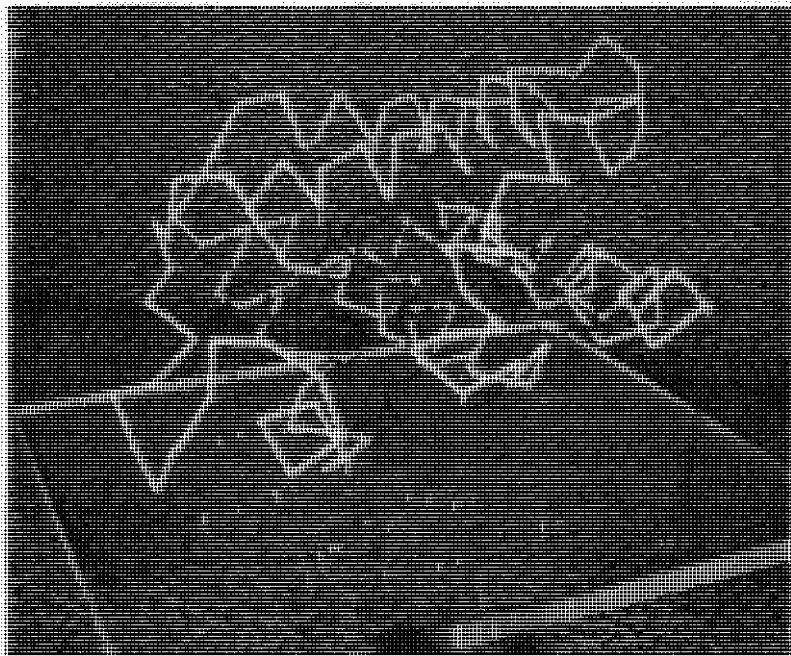
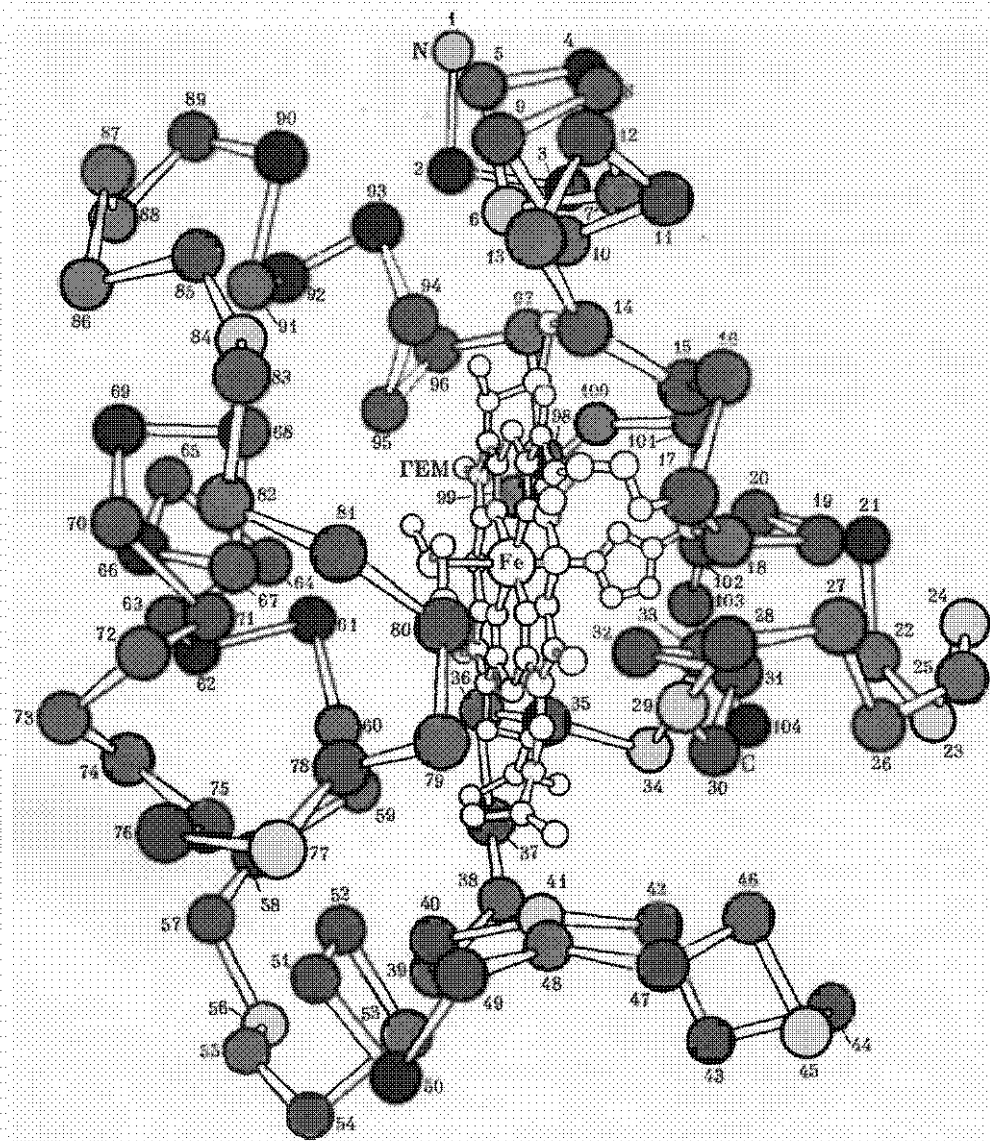


Рис. 205

Структура молекулы зетемаглобина

а — ход полипептидной цепи. Основная цепь показана белым цветом, гем — красным, боковые гидрофобные остатки и гемовый карман — синим; б — атомная модель. Белые — атомы основной цепи, серебристый — атом Fe в центре гема, голубые — отрицательные полярные группы, красные — положительные полярные группы (Друтюшин, Куранова и др., 1979)



- |                              |                        |
|------------------------------|------------------------|
| гидрофобные, ароматические   | гидрофильные, основные |
| гидрофобные, неароматические | гидрофильные, кислые   |
| амбивалентные                | глицин                 |

Рис. 206.

Модель молекулы цитохрома C, представителя семейства молекул белков — переносчиков электронов (Dickerson, 1972)

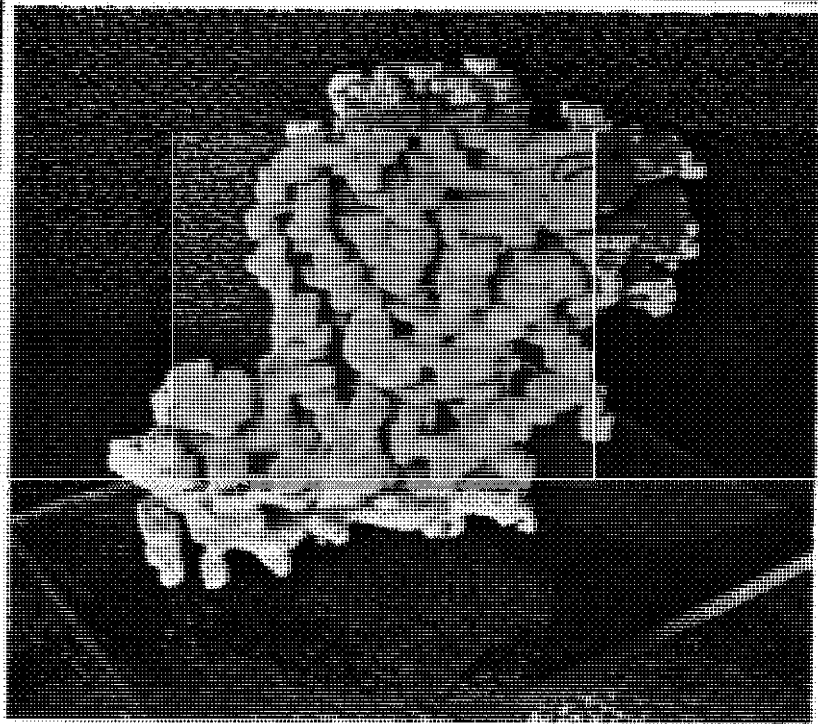


Рис. 212  
Отростки димера молекулы зертритрансминазы (Borisov, Boriseva et al, 1978)

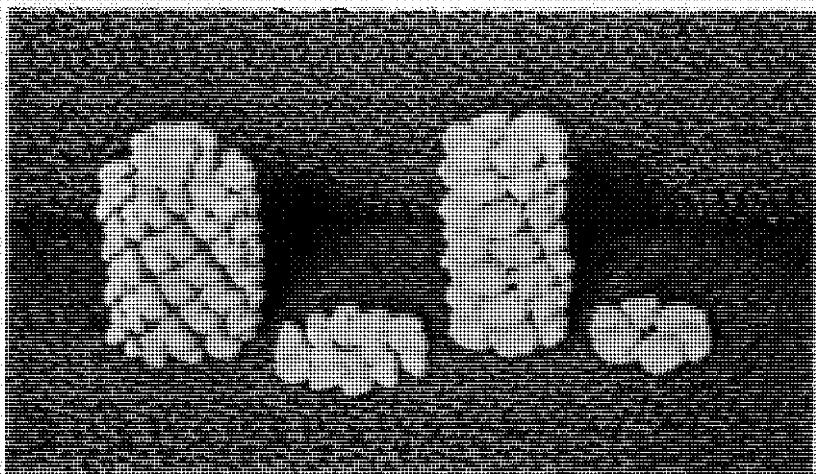


Рис. 244  
Трехмерная реконструкция хвостовых отростков фагов *Bacillus megaterium*  
Виден центральный стержень с цилиндрическим каналом, в которому присоеди-  
нены удлиненные согласно симметрии  $C_{4v}$  белковые молекулы чехла хвостового  
отростка (А. М. Михайлов)





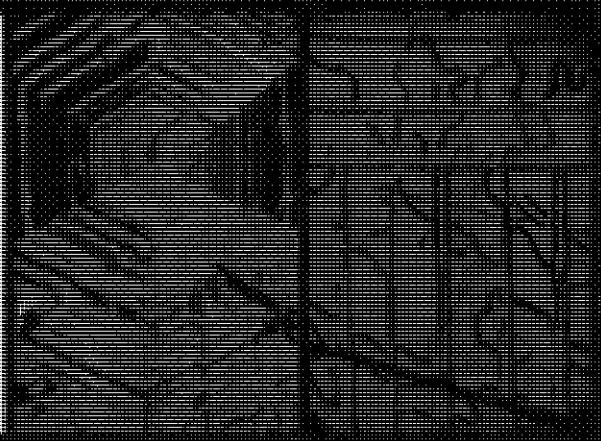
# Современная кристаллография

Академия наук СССР

Институт  
кристаллографии  
им. А. В. Шубникова

2 том

Б. Н. Вайнштейн  
В. М. Фридлин  
В. Л. Инденбом  
Структура  
кристаллов



Б. К. Вайнштейн

В. М. Фридкин

В. Л. Инденбом

## Структура кристаллов

Второй том «Современной кристаллографии» посвящен строению кристаллов — их атомной, электронной и реальной микроскопической структуре.

В томе изложены основы теории химической связи, симметричные, геометрические и кристаллохимические закономерности атомного строения кристаллического вещества, рассмотрены основные классы кристаллических структур — от простых веществ до биологических и жидких кристаллов.

Периодическое строение кристаллов определяет и свойства их электронного энергетического спектра, который вместе с динамикой решетки также освещается в этом томе.

Описывается строение реальных кристаллов — всегда свойственные им разнообразные нарушения идеальной трехмерной упорядоченности, которые вместе с атомной и электронной структурой определяют макроскопические свойства.