

Глава 30

ВНУТРЕННЯЯ ГЕОМЕТРИЯ КРИСТАЛЛОВ*

§ 1. Внутренняя геометрия кристаллов

Мы закончили изучение основных законов электричества и магнетизма и теперь можем заняться электромагнитными свойствами вещества. Начнем с изучения твердых тел, точнее кристаллов. Если атомы в веществе движутся не слишком активно, они сцепляются и располагаются в конфигурации с наименьшей возможной энергией. Если атомы где-то разместились так, что их расположения отвечают самой низкой энергии, то в другом месте атомы создадут такое же расположение. Поэтому в твердом веществе расположение атомов повторяется.

Иными словами, условия в кристалле таковы, что каждый атом окружен определенно расположенными другими атомами, и если посмотреть на атом такого же сорта в другом месте, где-нибудь подальше, то обнаружится, что окружение его и в новом месте точно такое же. Если вы выберете атом еще дальше, то еще раз найдете точно такие же условия. Порядок повторяется снова и снова и, конечно, во всех трех измерениях.

Представьте, что вам нужно создать рисунок на обоях или ткани или некий геометрический чертеж для плоской поверхности, в котором (как вы предполагаете) имеется элемент, повторяющийся непрерывно снова и снова, так что можно сделать эту поверхность настолько большой, насколько вам захочется. Это двумерный аналог задачи, которая решается в кристалле

§ 1. Внутренняя геометрия кристаллов

§ 2. Химические связи в кристаллах

§ 3. Рост кристаллов

§ 4. Кристаллические решетки

§ 5. Симметрии в двух измерениях

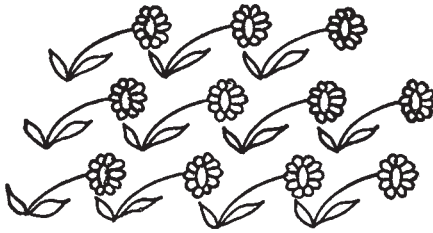
§ 6. Симметрии в трех измерениях

§ 7. Прочность металлов

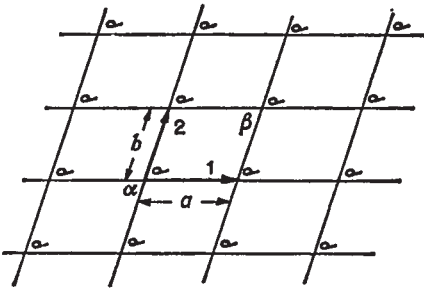
§ 8. Дислокации и рост кристаллов

§ 9. Модель кристалла по Брэггу и Наоу

* *Литература:* Ch. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 2nd ed., New York, 1956. (Имеется перевод: Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела, Физматгиз, М., 1962.)



а



б

Ф и г. 30.1. Повторяющийся рисунок обоев в двух измерениях.

в трех измерениях. На фиг. 30.1, а показан общий характер рисунка обоев. Один элемент повторяется регулярно, и это может продолжаться бесконечно.

Геометрические характеристики этого рисунка обоев, учитывающие только его свойства повторяемости и не касающиеся геометрии самого цветка или его художественных достоинств, показаны на

фиг. 30.1, б. Если вы возьмете за отправную какую-то точку, то сможете найти *соответствующую* точку, сдвигаясь на расстояние a в направлении, указанном стрелкой 1. Вы можете попасть в соответствующую точку, также сдвинувшись на расстояние b в направлении, указанном другой стрелкой. Конечно, имеется еще много других направлений. Так, вы можете из точки α отправиться в точку β и достигнуть соответствующего положения, но такой шаг можно рассматривать как комбинацию шага в направлении 1 вслед за шагом в направлении 2. Одно из основных свойств ячейки состоит в том, что ее можно описывать двумя кратчайшими шагами к соседним эквивалентным расположениям. Под «эквивалентными» расположениями мы подразумеваем такие, что в каком бы из них вы ни находились, поглядев вокруг себя, вы увидите точно то же самое, что и в любом другом положении. Это фундаментальное свойство кристаллов. Единственное различие в том, что кристалл имеет трехмерное, а не двумерное расположение и, естественно, каждый элемент решетки представляет не цветы, а какие-то образования из атомов, например шести атомов водорода и двух атомов углерода, регулярно повторяющихся. Порядок расположения атомов в кристалле можно исследовать экспериментально с помощью дифракции рентгеновских лучей. Мы кратко упомянули об этом методе раньше и не будем добавлять здесь к сказанному чего-либо, а отметим лишь, что точное расположе-

Ф и г. 30.2. Природный кристалл кварца (а), крупинки соли (б) и слюды (в).

ние атомов в пространстве установлено для большинства простых кристаллов, а также для многих довольно сложных кристаллов.

Внутреннее устройство кристалла проявляется по-разному. Во-первых, связующая сила атомов в определенных направлениях сильнее, чем в других направлениях. Это означает, что имеются определенные плоскости, по которым кристалл разбить легче, чем в других направлениях. Они называются *плоскостями спайности*. Если кристалл расколоть лезвием ножа, то скорее всего он расщепится именно вдоль такой плоскости. Во-вторых, внутренняя структура часто проявляется в форме кристалла.

Представьте себе, что кристалл образуется из раствора.

В растворе плавают атомы, которые в конце концов пристраиваются, когда находят положение, отвечающее наименьшей энергии. (Все происходит так, как если бы оboи были созданы из цветков, плавающих в разных направлениях до тех пор, пока случайно один из цветков не зацепился бы накрепко за определенную точку, за ним другой и т. д., пока постепенно не образовался узор.) Вы, вероятно, догадываетесь, что в одних направлениях кристалл будет расти быстрее, чем в других, создавая по мере роста некоторую геометрическую форму. Именно поэтому внешняя поверхность многих кристаллов носит на себе отпечаток внутреннего расположения атомов.

В качестве примера на фиг. 30.2, а показана типичная форма кристалла кварца, ячейка которого гексагональна. Если вы внимательно посмотрите на этот кристалл, то обнаружите, что его внешние грани образуют не слишком хороший шестиуголь-



ник, потому что не все стороны имеют одинаковую длину, а часто бывают даже совсем разными. Но в одном отношении этот шестиугольник вполне правильный: *углы* между гранями составляют в точности 120° . Ясное дело, размер той или иной грани случайно складывается в процессе роста, но в *углах* проявляется геометрия внутреннего устройства. Поэтому все кристаллы кварца имеют разную форму, но в то же время углы между соответствующими гранями всегда одни и те же.

Внутреннее геометрическое устройство кристалла хлористого натрия также легко понять из его внешней формы.

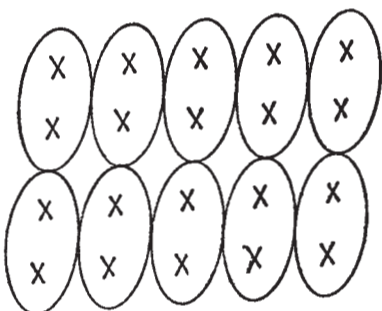
На фиг. 30.2, б показана типичная форма крупинки соли. Это опять не совершенный куб, но грани *действительно* перпендикулярны друг другу. Более сложный кристалл — это слюда, он имеет форму, изображенную на фиг. 30.2, в. Этот кристалл в высшей степени анизотропен — он очень прочен в одном направлении (на рисунке — горизонтальном) и его трудно расколоть, а в другом направлении он легко расщепляется (в вертикальном). Обычно он используется для получения очень прочных, тонких листов. Слюда и кварц — примеры природных минералов, содержащих кремний. Третий минерал, содержащий кремний, — это асбест, обладающий тем интересным свойством, что его легко растянуть в двух направлениях, а в третьем он не поддается растягиванию. Создается впечатление, что он сделан из очень прочных *нитей*.

§ 2. Химические связи в кристаллах

Механические свойства кристаллов несомненно зависят от рода химических связей между атомами. Поражающая неодинаковая прочность слюды по разным направлениям зависит от характера межатомной связи в этих направлениях. Вам наверняка уже рассказывали на лекциях по химии о разных типах химических связей. Прежде всего бывают ионные связи, мы уже говорили о них, когда толковали о хлористом натрии. Грубо говоря, атомы натрия теряют по одному электрону и становятся положительными ионами; атомы хлора приобретают электрон и становятся отрицательными ионами. Положительные и отрицательные ионы располагаются в трехмерном шахматном порядке и удерживаются вместе электрическими силами.

Ковалентная связь (когда электроны принадлежат одновременно двум атомам) встречается чаще и обычно более прочна. Так, в алмазе атомы углерода связаны ковалентными связями с ближайшими соседями в четырех направлениях, поэтому-то кристалл такой твердый. Ковалентная связь имеется и в кристалле кварца между кремнием и кислородом, но там связь на самом деле только частично ковалентная. Поскольку там электроны распределяются неравномерно между двумя атомами,

Ф и г. 30.3. Решетка молекулярного кристалла.



атомы частично заряжены и кристалл до некоторой степени ионный. Природа не так проста, как мы пытаемся ее представить: существуют всевозможные

градации между ковалентной и ионной связями.

Кристалл сахара обладает другим типом связи. Он состоит из больших молекул, атомы которых сильно связаны ковалентной связью, так что молекула образует прочную структуру. Но так как сильные связи вполне насыщены, то между отдельными молекулами имеется относительно слабое притяжение. В таких молекулярных кристаллах молекулы сохраняют, так сказать, свою индивидуальность, и внутреннее устройство можно изобразить так, как на фиг. 30.3. Поскольку молекулы не очень крепко держатся друг за друга, то кристалл легко можно расколоть. Такого рода кристаллы резко отличаются от кристаллов типа алмаза, который есть не что иное, как одна гигантская молекула, не поддающаяся разлому без того, чтобы не нарушить сильные ковалентные связи.

Другим примером молекулярного кристалла может служить парафин.

Предельным случаем молекулярного кристалла являются вещества типа твердого аргона. Там притяжение между атомами незначительно — каждый атом представляет собой вполне насыщенную одноатомную «молекулу». Но при очень низких температурах тепловое движение настолько слабо, что крошечные межатомные силы могут заставить атомы расположиться в правильном порядке, подобно картофелинам, тесно набитым в кастрюле.

Металлы образуют совсем особый класс веществ. Там связь имеет совершенно другой характер. В металле связь возникает не между соседними атомами, а является свойством всего кристалла. Валентные электроны принадлежат не одному-двум атомам, а всему кристаллу в целом. Каждый атом вкладывает свой электрон в общий запас электронов, и положительные атомные ионы как бы плавают в океане отрицательных электронов. Электронный океан, подобно клею, удерживает ионы вместе.

Поскольку в металлах нет особых связей в каком-то определенном направлении, то там связь слабо зависит от направ-

ления. Однако металлы — это еще кристаллические тела, потому что полная энергия принимает наименьшее значение, когда ионы образуют упорядоченную систему, хотя энергия наиболее выгодного расположения обычно ненамного ниже других возможных расположений. В первом приближении атомы многих металлов подобны маленьким шарикам, упакованным с максимальной плотностью.

§ 3. Рост кристаллов

Попробуйте представить себе образование кристаллов на Земле в естественных условиях. В поверхностном слое Земли все сорта атомов перемешаны между собой. Вулканическая деятельность, ветер и вода постоянно их смешивают, и они то и дело взбалтываются и перемешиваются. Но, несмотря на это, каким-то чудом атомы кремния постепенно начинают отыскивать друг друга, а потом и атомы кислорода, чтобы образовать вместе кремнезем. К одним атомам поодиночке пристраиваются другие, образуя кристалл, и смесь разделяется. А где-нибудь по соседству атомы хлора и натрия находят друг друга и строят кристалл соли.

Как же получается, что кристалл, начав строиться, позволяет присоединяться к себе только определенному сорту атомов? Так происходит потому, что вся система в целом стремится к наименьшему возможному значению энергии. Растущий кристалл примет новый атом, если благодаря ему энергия станет наименьшей. Но откуда кристалл *знает*, что атом кремния (или кислорода), будучи поставлен в данное место, приведет к наименьшему значению энергии? Узнаёт он это методом проб и ошибок. В жидкости все атомы находятся в непрерывном движении. Каждый атом ударяется о соседние примерно 10^{13} раз в секунду. Если он ударяется о подходящее место в растущем кристалле, вероятность того, что он улетит обратно, будет несколько меньше там, где меньше энергия. Продолжая так пробовать миллионы лет, с частотой 10^{13} проб в секунду, атомы постепенно оседают на тех местах, где находят для себя положение с наименьшей энергией. В конце концов из них вырастают большие кристаллы.

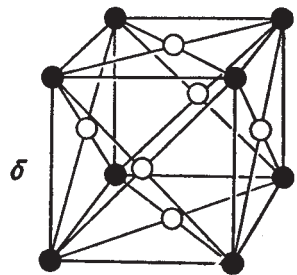
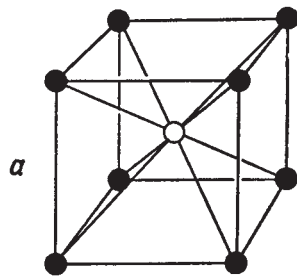
§ 4. Кристаллические решетки

Расположение атомов в кристалле — кристаллическая *решетка* — может принимать множество геометрических форм. Мы опишем сначала простейшие решетки, характерные для большинства металлов и инертных газов в твердом состоянии. Это кубические решетки, которые могут быть двух видов: объемноцентрированная кубическая (фиг. 30.4, а) и гранецент-

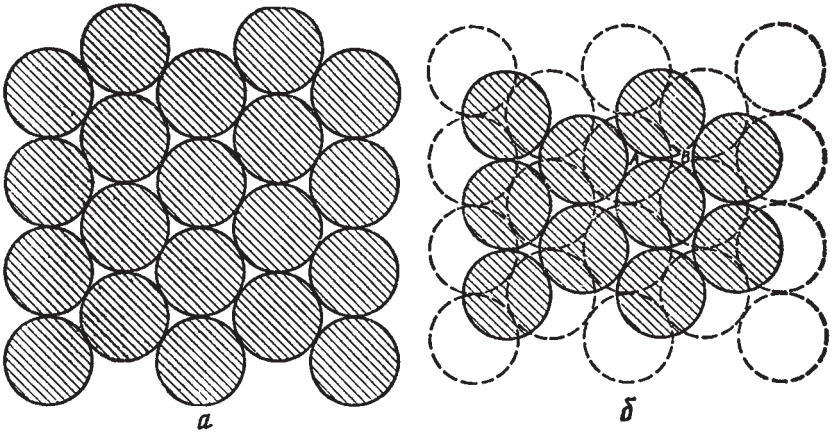
рированная кубическая (фиг. 30.4, б). Конечно, на рисунках показан только один «куб» решетки; вы должны мысленно представить, что все это повторяется в трех измерениях до бесконечности. Для простоты на рисунке показаны только «центры» атомов. В настоящих кристаллах атомы скорее похожи на соприкасающиеся друг с другом шарики. Темные и светлые шарики на приведенных рисунках могут, вообще говоря, означать либо разные, либо одинаковые сорта атомов. Так, железо имеет объемноцентрированную кубическую решетку при низких температурах и гранецентрированную кубическую решетку при более высоких температурах. Физические свойства этих двух кристаллических форм совершенно различны.

Но как возникают такие формы? Представьте, что вы должны как можно плотнее упаковать атомы — шарики. Можно было бы начать со слоя, где шарики уложены в «гексагональной плотной упаковке», как показано на фиг. 30.5, а. Затем можно построить второй слой наподобие первого, но сместив его в горизонтальном направлении, как показано на фиг. 30.5, б. А потом можно наложить и третий слой. Вот тут — внимание! Третий слой можно наложить двумя разными способами. Если вы начнете класть третий слой, помещая атом в точку А на фиг. 30.5, б, то каждый атом в третьем слое окажется прямо над атомом первого нижнего слоя. Если же начать класть третий слой, помещая атом в точку В, то атомы третьего слоя будут расположены как раз над центрами треугольников, образованных тремя атомами нижнего слоя. Любая другая начальная точка эквивалентна А или В, так что существует только два способа размещения третьего слоя.

Если третий слой имеет атом в точке В, кристаллическая решетка будет гранецентрированной кубической, но видно это под некоторым углом. Забавно, что, начав с шестиугольников, можно прийти к кубической структуре. Но обратите внима-



Ф и г . 30.4. Элементарная ячейка кубического кристалла. а — объемноцентрированная; б — гранецентрированная.

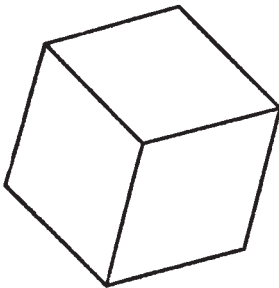


Ф и г. 30.5. Устройство гексагональной решетки с плотной упаковкой.

ние, что куб, рассматриваемый под определенным углом, имеет очертания шестиугольника. Например, фиг. 30.6 может изображать либо плоский шестиугольник, либо куб в перспективе!

Если к фиг. 30.5, б добавляется третий слой, начиная с атома в точке А, то кубической структуры не возникает и у решетки будет только гексагональная симметрия. Ясно, что обе описанные нами возможности дают одинаковую плотную упаковку.

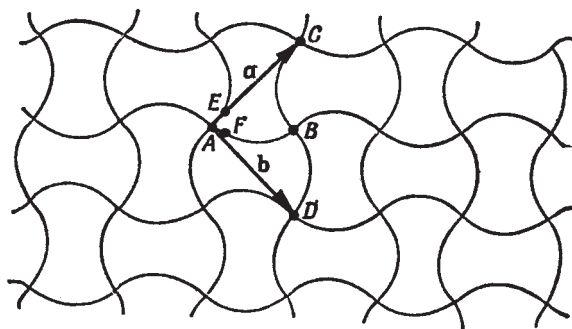
Некоторые металлы (например серебро и медь) выбирают первую альтернативу — решетка у них гранецентрированная кубическая. Другие же (например бериллий и магний) предпочитают вторую возможность и образуют гексагональные кристаллы. Очевидно, появление той или иной решетки не может зависеть только от способа упаковки маленьких шариков, но должно еще определяться и другими факторами. В частности, оказывается существенной небольшая угловая зависимость межатомных сил (или в случае металлов от энергии электронного океана). Все эти вещи вы несомненно узнаете из курса химии.



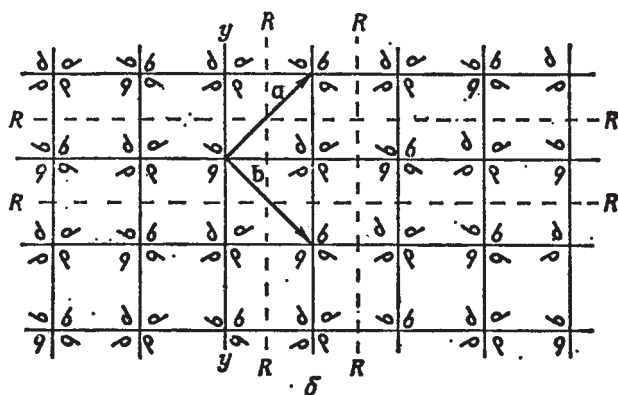
Ф и г. 30.6. Что это — шестиугольник или куб?

§ 5. Симметрии в двух измерениях

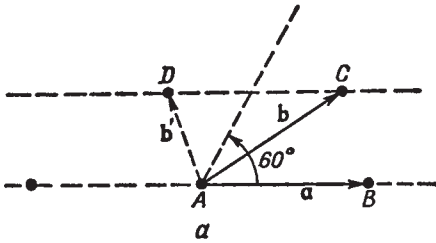
Теперь мне хотелось бы обсудить некоторые свойства кристаллов с точки зрения их внутренних симметрий. Основное свойство кристалла состоит в том, что если вы сдвинетесь от одного атома на один период решетки к соответствующему атому, то попадете в точно такое же окружение. Это фундаментальное утверждение. Но если бы вы сами были атомом, то могли бы заметить другое передвижение, которое привело бы вас в точно такое же окружение, т. е. в другую возможную «симметрию». На фиг. 30.7, *a* показан еще один возможный узор обоев (хотя вы, наверно, такого никогда не видали). Предположим, что мы сравниваем окружения в точках *A* и *B*. Вы могли бы сперва подумать, что они одинаковы. Не совсем. Точки *C* и *D* эквивалентны *A*, но окружение *B* подобно *A*, только если все рядом обращать как будто в зеркале.



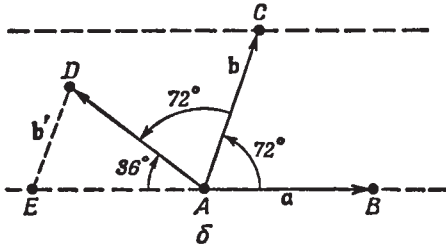
a



Ф и г. 30.7. Узор обоев с высокой симметрией.



Ф и г. 30.8. Симметрия вращения выше шестого порядка невозможна (а); симметрия вращения пятого порядка невозможна (б).



В этом узоре имеются еще и другие виды «эквивалентных» точек. Так, точки E и F обладают «одинаковыми» окружениями, за тем исключением, что одно повернуто на 90° по отношению к другому. Узор особенный. Вращение на

90° , проделанное сколько угодно раз вокруг такой вершины, как A , снова дает тот же узор. Кристалл с такой структурой имел бы на поверхности прямые углы, но внутри он устроен сложнее, чем простой куб.

Теперь, когда мы описали ряд частных случаев, попытаемся вывести все возможные типы симметрии, какие может иметь кристалл. Прежде всего посмотрим, что получается в плоскости. Плоская решетка может быть определена с помощью двух так называемых *основных* векторов, которые идут от одной точки решетки к двум ближайшим эквивалентным точкам. Два вектора 1 и 2 суть основные векторы решетки на фиг. 30.1. Два вектора a и b на фиг. 30.7, a — основные векторы для изображенного там узора. Мы могли бы, конечно, с тем же успехом заменить a на $-a$ или b на $-b$. Раз a и b одинаковы по величине и перпендикулярны друг другу, то вращение на 90° переводит a в b и b в a и снова дает ту же решетку.

Итак, мы видим, что существуют решетки, обладающие «четырёхсторонней» симметрией. А раньше мы описали плотную упаковку, основанную на шестиугольнике и обладающую шестисторонней симметрией. Вращение набора кружков на фиг. 30.5, a на угол 60° вокруг центра любого шарика переводит рисунок сам в себя.

Какие виды вращательной симметрии существуют еще? Может ли быть, например, вращательная симметрия пятого или восьмого порядка? Легко понять, что они невозможны. *Единственная симметрия, связанная с фигурой, имеющей более четырех сторон, есть симметрия шестого порядка.* Прежде всего покажем, что симметрия более чем шестого порядка невозможна.

Попытаемся вообразить решетку с двумя равными основными векторами, образующими угол менее 60° (фиг. 30.8, а). Мы должны предположить, что точки B и C эквивалентны A и что \mathbf{a} и \mathbf{b} — наиболее короткие векторы, проведенные из A до эквивалентных соседей. Но это, безусловно, неверно, потому что расстояние между B и C короче, чем от любого из них до A . Должна существовать соседняя точка D , эквивалентная A , которая ближе к A , чем к B или C . Мы должны были бы выбрать \mathbf{b}' в качестве одного из основных векторов. Поэтому угол между основными векторами должен быть равен 60° или еще больше. Октагональная симметрия невозможна.

А как быть с пятикратной симметрией? Если мы предположим, что основные векторы \mathbf{a} и \mathbf{b} имеют одинаковую длину и образуют угол $2\pi/5 = 72^\circ$ (фиг. 30.8, б), то должна существовать эквивалентная точка D под 72° к линии AC . Но вектор \mathbf{b}' от E к D тогда короче \mathbf{a} , и \mathbf{b} уже не основной вектор. Пятикратной симметрии быть не может. Единственные возможности, не приводящие к подобным трудностям, это $\theta = 60, 90$ или 120° . Очевидно, допустимы также нуль и 180° . Можно еще так выразить полученный нами результат: рисунок может не меняться при повороте на полный оборот (ничего не изменяется), поворот на одну треть, одну четверть или одну шестую оборота. И этим исчерпываются все возможные вращательные симметрии на плоскости — всего их пять. Если $\theta = 2\pi/n$, то мы говорим об « n -кратной» симметрии, или симметрии n -го порядка. Мы говорим, что узор, для которого n равно 4 или 6, обладает более «высокой симметрией», чем узор с n , равным 1 или 2.

Вернемся к фиг. 30.7, а. Мы видим, что узор там обладает четырехкратной вращательной симметрией. На фиг. 30.7, б мы нарисовали другое расположение, которое обладает теми же свойствами симметрии, что и фиг. 30.7, а. Маленькие фигурки, похожие на запятые, — это асимметричные объекты, которые служат для определения симметрии изображения внутри каждого квадратика. Заметьте, что запятые в соседних квадратах перевернуты попеременно, так что элементарная ячейка больше одного квадратика. Если бы запятых не было, рисунок по-прежнему обладал бы четырехкратной симметрией, но элементарная ячейка была бы меньше. Посмотрим внимательно на фиг. 30.7; мы обнаружим, что они обладают еще и другими типами симметрии. Так, отражение относительно каждой пунктирной линии $R - R$ воспроизводит рисунок без изменений. Но это еще не все. У них есть еще один тип симметрии. Если отразить рисунок относительно линии $y - y$, а затем сдвинуть на один квадратик вправо (или влево), то снова получится первоначальный рисунок. Линия $y - y$ называется линией скольжения.

Этим исчерпываются все типы симметрии в пространстве двух измерений. Есть еще одна пространственная операция